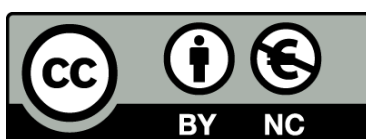




UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Caracterización de las mineralizaciones de Gavà: implicaciones geoarqueológicas


Yael Díaz Acha



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Spain License.**



CARACTERIZACIÓN DE LAS
MINERALIZACIONES DE GAVÀ:
IMPLICACIONES GEOARQUEOLÓGICAS

TESIS DOCTORAL

Yael Díaz Acha

2022



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

**CARACTERIZACIÓN DE LAS
MINERALIZACIONES DE GAVÀ:
IMPLICACIONES GEOARQUEOLÓGICAS**

Memoria presentada para optar al grado de doctora por la
UNIVERSITAT DE BARCELONA
Facultat de Ciències de la Terra
Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada.

Programa de doctorado en Ciencias de la Tierra

Autora:
Yael Díaz Acha

Directores:
Joan Carles Melgarejo Draper (UB)
Marc Campeny Crego (MCNB)

Barcelona, Septiembre 2022



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



**museu de
ciències naturals
de Barcelona**

*Like an old gold-panning prospector,
you must resign yourself to digging up a lot of sand
from which you will later patiently wash out a few minute particles of gold ore.*

Dorothy Bryant

Quan de petita em feien la clàssica pregunta de “què vols ser quan siguis gran?” responia, amb la sinceritat que caracteritza a les criatures “vull ser una àvia sàvia i feliç”. Aquest desig sempre l’he mantingut i és el que m’ha encoratjat, a la meua edat, essent mare de família i amb una feina estable, a realitzar la present tesi.

Aquest repte també ha perseguit el neguit d’ensenyar amb l’exemple als meus dos fills, Isona i Ferran, i al meu fillastre Eidan que, si treballem amb empena i si ens sabem rodejar de bones persones que ens puguin ajudar, alguns desitjos es poden complir. Als tres, us dedico aquesta Tesi Doctoral.

L’empena és quelcom que depèn d’un mateix, però qui et rodeja i t’acompanya en el viatge sovint esdevé un regal del destí. És per aquest motiu que amb aquestes línies vull agrair a totes aquelles persones qui directament o indirectament, científicament o personalment, m’han ajudat a assolir aquesta fita.

Per començar, ressaltar que la fortuna obtinguda amb l’elecció dels meus directors de tesi és immensa. Li vull agrair al Joan Carles Melgarejo, un director tal com raja amb un cor que no li cap a dins, tot el temps que m’ha dedicat (i que va molt preuat), les hores robades a la son, la paciència que ha tingut i la orientació que m’ha acomplert durant tota aquesta travessia. I li vull donar milions de gràcies al Marc Campeny, director, mestre, col·lega de feina i sobretot amic, que ha sapigut trobar el difícil equilibri entre la direcció i l’amistat, pressionant i exigint quan calia, posant ordre en el caos quan era necessari, animant quan ho havia de menester, i també dedicant-me el temps que tenia (i el que no) en la meua formació.

Aquesta tesi tampoc hagués estat possible si no s’hagués emmarcat dins la recerca del Museu de Ciències Naturals de Barcelona, entitat d’on sóc la conservadora de petrologia des de 2009. Vull agrair a la institució que creies rellevant i apostés per la recerca que duem a terme a Gavà. En especial vull li agrair a la Dacha Atienza, cap de l’Àrea de Col·leccions, Recerca i Centre de Documentació, haver-nos donat totes les facilitats per desenvolupar la investigació necessària.

Agraïments infinits a tota la meua família laboral del Martorell (el Vicent, la Montserrat, la Iria, el Gerard, el David, l’Ángeles, el Luís, la Raquel, la Susana, el Miquel, la Mercè i evidentment el Marc) pel seu incondicional suport, sempre, a nivell laboral i personal, en moments de calma i ens moments intensos. Especialment li vul donar les gràcies a la Iria, la millor col·lega i companya de feina que es pugui tenir, per la seva col·laboració en la recerca i en la meua pau mental aquests anys. També han col·laborat en David Fernández acompanyant-nos al camp i en Gerard Lucena, tècnic de laboratori, realitzant totes les preparacions necessàries amb l’excel·lència que el caracteritza.

També vull donar les gràcies per la seva bona disposició a l’Elisenda Miquel, de l’ajuntament de Gavà, i al museu de Gavà, concretament a en Josep Bosch, qui ha estat el director del Museu de Gavà en el transcurs d’aquest estudi i qui m’ha obert sempre les portes per ajudar-me en allò que necessités. Així mateix també vull agrair al Ferran Borrell la oportunitat que m’ha donat de formar part del seu projecte i el poder mostrar en les seves campanyes arqueològiques, però sobretot el seu assessorament en temes arqueològics, on m’ha calgut aprendre molt.

Però són moltes les persones qui han col·laborat científicament a que aquesta fita sigui possible i els hi voldria donar a tots infinites gràcies. A els membres del grup MINRESOUR, equip que va iniciar els treballs de la que avui és la present tesi. A la Míriam i l'Aleu per la seva feina en la primera campanya de mostreig i mapeig de les mines. A l'Esperança Tauler per ensenyar-me, amb molta paciència, a interpretar correctament les 180 difraccions de raigs X. Al Jordi Ibáñez qui, amb la seva feina, ajuda i consell amb les mostres arqueològiques i minerals, em va fer veure la llum al final del túnel de la tesi, milions de gràcies Jordi. Al Lluís Casas i la Roberta Di Febo per acompanyar-me i ajudar-me en el camí d'investigar la raó del color de les variscites de Gavà. No vull deixar-me de mencionar el Tariq Jawhari, la Susana Jorge, la Cristina Villanova, en Jean-Marc Greneche i l'Antoni Camprubí, així com els membres de l'equip del CCiT-UB que ha ajudat.

No puc acabar d'una altra manera els agraïments sinó posant en valor el suport de les meves arrels: la meva família. A la meva mare, al meu pare (autor del l'obra de la contraportada, inmspirada en la present tesi), als meus germans, també gràcies infinites. Només pel fet d'estar, de llegir-me la mirada i saber què necessito, d'aguantar-me i ajudar-me en moments d'estrès,... gràcies per tot. Aquests últims anys he passat per moments molt intensos i sense la seva ajuda hagués estat impossible superar-los i finalitzar aquest repte.

Al Cris, el meu company, gràcies infinites per la seva comprensió, amor i recolzament, sobretot durant aquests últims mesos en els que el temps per la família ha estat quelcom que m'escassejava. Gràcies per encarregar-te de tot, i amb el teu preciós somriure, quan jo no he pogut. Tampoc hagués pogut acabar aquest projecte sense el seu suport i no puc estar més agraïda.

I per tancar el cercle vull donar gràcies als meus meravellosos fills, Ferran i Isona, per acompanyar-me entusiastes al camp. La Isona ha estat, a demés, una dedicada còmplice polvoritzadora de mostres amb el morter d'àgata i una metòdica i fantàstica ajudant en l'última campanya de camp. Desitjo que no perdeu mai aquesta curiositat pel passat i pel present del món que us envolta.



Listado de figuras y tablas	13
Glosario de fórmulas de los minerales citados	17
Resumen.....	19
Abstract.....	21
1. INTRODUCCIÓN	25
1.1. Antecedentes históricos	27
1.2. Geología y descripción de los depósitos	30
1.2.1. Depósitos de hierro en perfiles de meteorización sobre carbonatos	33
1.2.2. Depósitos de fosfatos	38
1.3. Las minas de Gavà	40
1.3.1. Minas neolíticas.....	40
1.3.2. Minas de hierro	43
1.4. Problemas planteados y objetivos del proyecto de tesis	46
2. METODOLOGÍA.....	49
2.1. Cartografía geológica y muestreo	51
2.2. Caracterización mineralógica.....	55
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	55
2.2.2. Espectroscopía Raman	56
2.2.3. Microscopio electrónico de barrido	57
2.2.4. Microsonda electrónica (EMPA).....	57
2.3. Geoquímica de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas.....	57
2.4. Estudio de la coloración.....	58
2.4.1. Colorímetro	58
2.4.2. ⁵⁷ Fe Espectroscopía Mössbauer	58
3. RESULTADOS.....	59
3.1. Cartografía geológica de la zona y de detalle.....	61
3.1.1. Gavà y la sierra de Les Ferreres	61
3.1.2. Mina “Elvira” de Rocabruna	62
3.2. Caracterización mineral y geoquímica de las rocas encajantes.....	63
3.3. Caracterización mineral y geoquímica de la mineralización supergénica	65
3.3.1. Caracterización mineral	65
3.3.2. Estudio textural.....	68
3.3.3. Geoquímica de roca total	70
3.4. Caracterización mineral de las muestras arqueológicas.....	72

3.5. Descripción de las minas estudiadas en el PAMiG (zona de Can Tintorer).....	73
3.2.1. Minas 3, 5, 7 y 11.....	73
3.5.2. Mina 16.....	77
3.5.3. Mina 110.....	78
3.6. Descripción de las minas de la zona de Les Ferreres.....	78
3.6.1. Mina 83.....	78
3.6.2. Mina 84.....	78
3.6.3. Mina 90.....	79
3.6.4. Mina 15.....	79
3.7. Estudio del color.....	80
3.7.1. Colorimetría.....	80
3.7.2. Espectroscopía Mössbauer.....	81
4. DISCUSIÓN.....	83
4.1. Mineralizaciones supergénicas.....	85
4.1.1. Génesis de las mineralizaciones.....	85
4.1.2. Distribución de elementos críticos.....	86
4.1.3. Caracterización de las mineralizaciones supergénicas del PAMiG.....	89
4.2. La minería neolítica.....	90
4.2.1. Caracterización del material extraído.....	90
4.2.2. Sistemas de prospección y beneficio de las mineralizaciones.....	92
4.2.3. Funcionamiento de las minas.....	92
4.2.4. La estructura de las minas.....	93
4.3. Mineralizaciones de hierro.....	94
4.3.1. Depósitos de hierro en la zona de Les Ferreres y Rocabruna.....	94
4.3.2. Viabilidad económica de los depósitos.....	96
4.4. Coloración de la variscita.....	96
4.4.1. Efectos en la coloración por las características estructurales y composicionales.....	97
4.4.2. Efectos en la coloración por la mezcla con otras fases minerales.....	99
4.5. Implicaciones geoarqueológicas.....	101
4.5.1. Minería de la variscita.....	101
4.5.2. Minería del hierro.....	102
4.7.3. Coloración de la variscita.....	102
5. CONCLUSIONES.....	105
5.1. Génesis de la mineralización y distribución de los elementos críticos.....	107
5.2. Las minas neolíticas.....	107
5.3. La minería de hierro.....	108
5.4. El color de la variscita.....	109
5.5. Implicaciones geoarqueológicas.....	110

6. BIBLIOGRAFÍA.....	111
7. ANEXOS.....	125
Anexo 1. Artículo 1	127
Díaz-Acha, Y, Campeny, M, Melgarejo, J.C., Bosch, J, Andreazini, A., Pástor, M., Pujol-Solà, N., Torró, L., Villanova-De Benavent, C., Castillo-Oliver, M., Lehib, S., Camprubí, A., Proenza, J.A., Amores, S., Xu, J, Farré, J., 2019: Geological context and origin of the mineralizations of the historic and prehistoric iron mines in the Gavà area, Catalonia, NE Iberian Peninsula. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 2019: 71(2), 229-253.	
Anexo 2. Artículo 2	151
Díaz-Acha, Y, Melgarejo, J.C., Bosch, J, Andreazini, A., Pástor, M., Pujol-Solà, N., Campeny, M., Torró, L., Villanova-De Benavent, C., Castillo-Oliver, M., Lehib, S., Camprubí, A., Proenza, J.A., 2019: The Neolithic variscite mines of Gavà, Catalonia, NE Iberian Peninsula: criteria for mineral exploration and exploitation in the Prehistory. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 2019: 71(2), 321-342.	
Anexo 3. Artículo 3	179
Díaz-Acha, Y; Campeny, M.; Tauler, E.; Bosch, J.; Melgarejo, J.C.; Camprubí, A.; Villanova-de-Benavent, C.; Jorge-Villar, S.E.; Díaz-Ontiveros, I.; Fernández-Lluch, D.; Proenza, J.A.; Andreazini, A.; Pastor, M. 2020: Critical Elements in Supergene Phosphates: The Example of the Weathering Profile at the Gavà Neolithic Mines, Catalonia, Spain. Minerals, 2020: 10, 3.	
Anexo 4. Artículo 4	207
Díaz-Acha, Y; Campeny, M.; Casas, L.; Di Febo, R.; Ibañez-Insa, J.; Jawhari, T.; Bosch, J.; Borrell, F.; Jorge-Villar, S.E.; Greneche, J.-M.; et al. Colours of Gemmy Phosphates from the Gavà Neolithic Mines (Catalonia, Spain): Origin and Archaeological Significance. Minerals, 2022, 12(3), 386.	
Anexo 5. Espectros de las difracciones de rayos X de la calcreta y la roca encajante.....	235
Anexo 6. Análisis geoquímicos de la roca total de la calcreta cuaternaria, los materiales encajantes y los fosfatos supergénicos a lo largo del perfil de meteorización.....	241
Anexo 7. Espectros de las difracciones de rayos X de las mineralizaciones supergénicas.....	245
Anexo 8. Análisis con sonda electrónica (EPMA) de muestras geológicas del PAMiG.....	255
Anexo 9. Espectros de las difracciones de rayos X de las muestras arqueológicas	259

Figura 1. Mapa de situación del municipio de Gavà.

Figura 2. Mapa de situación de las dos zonas de estudio y las minas descubiertas hasta la actualidad en el municipio de Gavà.

Figura 3. Evolución del uso de suelo de las zonas estudiadas (Les Ferreres y Can Tintorer) en Gavà des de 1957 a 2019.

Figura 4. Objetos arqueológicos relevantes encontrados en la zona de estudio y expuestos en el Museu de Gavà. Izquierda: imagen de un collar que formaba parte del ajuar funerario encontrado en la mina número 83 (foto de Josep Casanova). Derecha: imagen de la Venus de Gavà, representación de una figura femenina de cerámica (6100-5400 a.C.) encontrada quebrada e incompleta en la mina número 16.

Figura 5. Mapa geológico esquemático de la zona de estudio (modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

Figura 6. Calizas dolomitizadas (gris claro) con nódulos de pirita pseudomorfizados por goethita (marrón oscuro) en la zona de Les Ferreres.

Figura 7. Aspecto general de los depósitos de hierro formados por alteración de los carbonatos intercalados en el sector de Les Ferreres. Obsérvese el reemplazamiento generalizado del conjunto de pizarras y carbonatos por óxidos de hierro (de colores amarillentos o marrón oscuro).

Figura 8. Detalle de los depósitos de hierro generados en carbonatos del Prídoli cabalgados por pizarras negras silúricas ricas en pirita en las minas de Rocabruna, Gavà.

Figura 9. Detalle de las vetas de tinticita (amarillas) que cortan cuerpos masivos de goethita producidos por reemplazo de calizas ankeritizadas del Prídoli, en las minas de Rocabruna, Gavà.

Figura 10. Detalle de la mineralización del depósito de fosfatos de Gavà: (a) Mineralizaciones dentro de la mina 5/7 del PAMiG, (b) bandas de variscita (verdosa) interestratificada con las pizarras decoloradas del Silúrico.

Figura 11. Mapa esquemático de situación de las minas neolíticas estudiadas en las zonas de Les Ferreres y de Can Tintorer (imagen modificada de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

Figura 12. Fotografía del Parque Arqueológico de las Minas de Gavà (PAMiG). Imagen de Benet Solina cedida por el Museo de Gavà.

Figura 13. Imagen de las nuevas superficies rebajadas para el estudio arqueológico y geológico en el sector de Les Ferreres (zona de estudio NAE).

Figura 14. Imagen de la mina 65 en la zona de Les Ferreres.

Figura 15. Vista de la entrada a la mina “Elvira” de Rocabruna, Gavà.

Figura 16. Perfil esquemático de las minas 3 y 11 del PAMiG en Gavà. Los niveles de explotación minera están detallados, así como la localización de las muestras obtenidas del perfil.

Figura 17. Detalle de 8 ejemplares representativos de los diferentes colores de la variscita que se encuentra en el PAMiG. Las siglas indican: identificación de la zona - el número de mina - la profundidad y número de muestra.

Figura 18. Imagen superior: detalle de otros minerales hallados en el PAMiG. Centro: detalle de la pizarra silúrica alterada. Imagen inferior: detalle del ejemplar, entero y pulido, encontrado en la NAE en la zona de Les Ferreres, Gavà.

Figura 19. Imagen de diferentes muestras arqueológicas cedidas para el estudio por el Museo de Gavà (adaptado de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

Figura 20. (a) Mapa geológico de la zona de Gavà-Rocabruna con indicación de las minas de hierro y afloramientos de hierro de este sector. (b) Mapa geológico del área de estudio, con la distribución de las minas neolíticas (modificado de Díaz Acha *et al.*, 2019a y b).

Figura 21. Cartografía geológica de la trinchera abierta del siglo XIX y niveles superiores de la década de 1940 en las minas de Rocabruna (modificado de Díaz Acha *et al.*, 2019a).

Figura 22. Cartografía geológica del nivel inferior abierto en la década de 1940 en las minas de Rocabruna (modificado de Díaz Acha *et al.*, 2019a).

Figura 23. Características mineralógicas y texturales de las pizarras del Llandoverly y la mineralización supergénica asociada; Imágenes SEM-BSE. (a) Pirita framboidal reemplazada inicialmente por jarosita (Jrs) y finalmente por variscita (Var). Nótese la morfología romboédrica de los cristales de jarosita. (b) Jarosita (Jrs) pseudomórfica de framboides de pirita dispersos entre el material arcilloso y chert (Qtz). En el chert hay diseminaciones de monacita-(Ce) (Mnz); el conjunto está atravesado por vetas de barita (Brt), variscita (Var), crandallita (Cra) y perhamita (Per). (c) Imagen similar a la anterior, con una veta de apatito (Ap). (d) Imagen similar a la anterior, con vetas de jarosita (Jrs). (e) Detalle de la anterior, en la que se muestran pequeños cristales de monacita-(Ce). (f) Granos de xenotima-(Y) (Xtm) diseminados en niveles de chert. Extraído de Díaz-Acha *et al.* (2020).

Figura 24. Imágenes SEM (electrones retrodispersados, BSE) con indicación de puntos de análisis EMPA etiquetados: (a) veta de variscita compleja (el contacto con la pizarra encajante se encuentra en el lado derecho de la imagen) con una primera banda compuesta por mezclas de caolinita y cuarzo. La parte más interna de la veta está formada por mezclas de variscita con menores proporciones de cuarzo, y está atravesada por vetillas formadas por mezclas de variscita y cuarzo. La composición de los diferentes puntos analizados no es estequiométrica y corresponden a mezclas en distintas proporciones de cuarzo, caolinita y variscita; (b) Unidad bandeada en la que es posible distinguir en detalle las mezclas de diferentes fases minerales. La parte más oscura está formada por mezclas de cuarzo y caolinita; el más brillante, a la derecha, está compuesto por mezclas criptocristalinas de cuarzo y variscita. Los valores de P_2O_5 están ausentes en los tres primeros puntos; las composiciones obtenidas nunca corresponden a composiciones estequiométricas y están producidas por mezclas de cuarzo y caolinita en los tres primeros puntos y por mezclas de cuarzo y variscita en el último. Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2022).

Figura 25. Detalle de las vetas de fosfato de los niveles superiores. (a) Fosfosiderita criptocristalina (Phs) asociada a fluorapatito (Ap), cuarzo criptocristalino (Qtz) y jarosita (Jrs) que definen una textura coloforme. También es posible distinguir halloysita microcristalina (Hal) con finas bandas de barita (Brt) rellenando fisuras secundarias. (b) Detalle de agregados aciculares de barita (Brt) dentro de una veta de fluorapatito (Ap) asociada con jarosita (Jrs) y halloysita (Hal). Extraído de Díaz-Acha *et al.* (2020).

Figura 26. Imágenes SEM de diferentes muestras verdosas del área de Gavà: (a) Variscita criptocristalina (Var) homogénea vetada y sustituida por jarosita (Jrs); las venas más brillantes están formadas por goethita; (b) Venillas constituidas por mezclas de variscita (Var) con menores proporciones de cuarzo (Qz); en conjunto se reemplaza por una mezcla de crandallita (Cdl) con cuarzo (Qz); (c) Agregados ma-

sivos de mezclas criptocristalinas de variscita (Var) con proporciones de cuarzo minoritario (Qz), reemplazados por mezclas de halloysita (Hly) y cuarzo (Qz); la halloysita se vuelve dominante en el contacto de la veta con la roca encajante (a la izquierda de la imagen); (d) Plaquetas de goethita (Gth) encontradas en el contacto entre nódulos de variscita (Var) y cuarzo (Qz). Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2022).

Figura 27. (a) Gráficas REE de pizarras del Llandoverly, calcreta cuaternaria y mineralizaciones de fosfatos supergénicos del perfil de meteorización de Gavà, normalizados a la condrita C1 (valores de McDonough y Sun, 1995). (b) Composiciones de elementos traza de elementos múltiples de las mismas litologías normalizadas a las pizarras australianas post-arcaicas (PAAS; valores de Taylor y McLennan, 1985). Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2020).

Figura 28. Estándar de variscita tipo Messbach de la base de datos RRUFF (superior de la imagen; excitación láser de 532 nm) comparado con los perfiles de cuatro muestras arqueológicas de variscita de Gavà. Nótese las bandas pobremente definidas cerca de 400 cm^{-1} , lo que indica la presencia de cantidades muy bajas de metavariscita. Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2022).

Figura 29. Mapa general de los trabajos en el complejo formado por las minas 3, 11, 5 y 7, con indicación de algunas vetas de variscita. También se indica la posición de las secciones mostradas en las Figuras 6 a 8 (modificado de Díaz Acha *et al.*, 2019b).

Figura 30. (a) Sección geológica a lo largo de A–A' en la Figura 29, con trabajos mineros neolíticos y vetas mineralizadas indicadas. También se indica la posición de los niveles de explotación minera. (b) Sección geológica a lo largo de B–B' en la Figura 29, con trabajos mineros neolíticos y vetas mineralizadas indicadas en la misma. También se indica la posición de los niveles. (c) Sección geológica a lo largo de C–C' en la Figura 29, con trabajos mineros del Neolítico y vetas mineralizadas y capas o nódulos indicados en el mismo. También se indica la posición de los niveles mineros (modificado de Díaz Acha *et al.*, 2019b).

Figura 31. Arriba: Perfil geológico a lo largo del pozo de la mina 16, con trabajos mineros del Neolítico indicados en rojo. Abajo: Planta de la galería inferior, mostrando vetas y niveles de fosfato (modificado de Díaz Acha *et al.*, 2019a).

Figura 32. Representación de los resultados de colorimetría mediante la relación entre (a) valor rojo y valor verde y (b) valor azul y valor verde. Las muestras minerales se representan con un asterisco y las muestras arqueológicas con círculos. Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2022).

Figure 33. Espectros Mössbauer de (a) muestra GM-5-7/3.1 y (b) muestra GM-5-11/2.A2 obtenidos a 300 K and 77 K. Extraído de Díaz-Acha *et al.* (2022).

Figura 34. Variaciones de elementos geoquímicamente significativos (incluyendo elementos sensibles a redox, a lo largo del perfil de meteorización en Gavà: (a y b) variación en elementos mayoritarios (c) variación de elementos traza incluyendo As, Ga, Sc, Σ REE, V y Ba; y d) variación de elementos-trazas, incluidos In, Ge, Co y Sb. Modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2020.

Figura 35. Modelo esquemático de la formación de mineralización supergénica en el PAMiG: (a) Etapa previa a la meteorización. Las pizarras negras aún no se alteran y conservan su color negro original; (b) Etapa inicial de alteración. La meteorización de la materia orgánica genera el blanqueamiento de las pizarras y la correspondiente alteración de la pirita framboidal primaria. Los fosfatos primarios sin-sedimentarios también se meteorizan y desencadenan la formación de mineralización de fosfato supergénico; (c) Etapa final de meteorización. Las pizarras quedan blanqueadas y se alteran junto con los fosfatos sedimentarios asociados. Algunos elementos químicos, como las REE, son lixiviados y pueden acumularse en la mineralización supergénica. Modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2020.

Figura 36. Distribución de abundancia en profundidad de los diferentes minerales de color verde a marrón (variscita, fosfosiderita, crandallita, grupo caolinita, grupo esmectita, jarosita y alunita) ubicados en las vetas de las minas PAMiG (modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

Figura 37. Variación del color de la variscita en relación con el contenido de algunos elementos relevantes. Obsérvese la anticorrelación entre el valor rojo y el predominio del valor verde y los contenidos de Cr_2O_3 . Los diferentes cuadros de color verde indican los resultados del colorímetro en cinco muestras representativas (modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

Figura 38. Nódulo con núcleo de crandallita (gris) y borde de variscita (verde); la imagen de la derecha es un detalle de la anterior. La posición de los análisis de DRX correspondientes se indica en las imágenes detalladas. Nótese el progresivo reemplazo de crandallita por variscita, y la existencia de una zona intermedia de material verde muy pálido cerca del contacto entre ambas unidades, que corresponde a un área con mezclas de crandallita-variscita dominada por crandallita. Var, variscita; Cdl, crandallita, Bss, basanita (modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

Figura 39. Representación de los resultados de colorimetría con caracterización de mineral. En azul muestras caracterizadas como turquesa (5 muestras), en verde como variscita (22 muestras). El amarillo corresponde al turquesa con pátina (1 muestra). Las muestras minerales se representan con un asterisco y las muestras arqueológicas con círculos (modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

Tabla 1. Resultados de colorimetría expresados en color NCS, en color Hex y la representación del color correspondiente para las muestras arqueológicas y minerales estudiadas. Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2022).

Tabla 2. Valores refinados de los parámetros hiperfinos del espectro Mössbauer. Γ (mm/s): ancho total a la mitad del pico máximo; δFe (mm/s): cambio de isómero; Δ (mm/s): desdoblamiento cuadrupolar; 2ϵ (mm/s) desplazamiento cuadrupolar; Bhf (T): campo hiperfino. Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2022).

GLOSARIO DE FÓRMULAS DE LOS MINERALES CITADOS

Strunz	Mineral	Sistema	Fórmula
7 : SULFATOS	<i>Jarosita</i>	Trigonal	$KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$
	<i>Natrojarosita</i>	Trigonal	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
	<i>Alunita</i>	Trigonal	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
	<i>Natroalunita</i>	Trigonal	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
	<i>Bassanita</i>	Monoclínico	$Ca(SO_4) \cdot 0.5H_2O$
8 : FOSFATOS, ARSENATOS, VANADATOS	<i>Variscita</i>	Ortorrómico	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$
	<i>Metavariscita</i>	Monoclínico	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$
	<i>Turquesa</i>	Triclínico	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$
	<i>Crandallita</i>	Trigonal	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$
	<i>Fosfosiderita</i>	Monoclínico	$FePO_4 \cdot 2H_2O$
	<i>Strengita</i>	Ortorrómico	$FePO_4 \cdot 2H_2O$
	<i>Apatito</i>	Hexagonal	$Ca_5(PO_4)_3(Cl/F/OH)$
	<i>Hidroxiapatito</i>	Hexagonal	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$
	<i>Fluorapatito</i>	Hexagonal	$Ca_5(PO_4)_3(F)$
	<i>Perhamita</i>	Trigonal	$Ca_3Al_{7.7}Si_3P_4O_{23.5}(OH)_{14.1} \cdot 8H_2O$
	<i>Delvauxita</i>	Amorfo	$CaFe_4(PO_4,SO_4)_2(OH)_8 \cdot 4-6H_2O$
	<i>Tinticita</i>	Triclínico	$Fe^{3+}_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 3H_2O$
	<i>Dufrénita</i>	Monoclínico	$Ca_{0.5}Fe^{2+}Fe^{3+}_5(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$
	<i>Calcioferrita</i>	Monoclínico	$Ca_2Fe^{3+}_2(PO_4)_3(OH) \cdot 7H_2O$
	<i>Montgomeryíta</i>	Monoclínico	$Ca_4MgAl_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 12H_2O$
9 : SILICATOS	<i>Montmorillonita</i>	Monoclínico	$(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
	<i>Nontronita</i>	Monoclínico	$Na_{0.3}Fe_2((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
	<i>Saponita</i>	Monoclínico	$Ca_{0.25}(Mg,Fe)_3((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
	<i>Caolinita</i>	Triclínico	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
	<i>Halloysita</i>	Monoclínico	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
	<i>Endellita (Halloysita 10Å)</i>	Monoclínico	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
	<i>Alofana</i>	Amorfo	$(Al_2O_3)(SiO_2)_{1.3-2} \cdot 2.5-3H_2O$
	<i>Hisingerita</i>	Monoclínico	$Fe^{3+}_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O$
	<i>Illita</i>	Monoclínico	$K_{0.65}Al_{2.0}[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH)_2$
	<i>Moscovita</i>	Monoclínico	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	<i>Epidota</i>	Monoclínico	$\{Ca_2\} \{Al_2Fe^{3+}\} (Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$
		<i>Calcita</i>	Trigonal
	<i>Goethita</i>	Ortorrómico-monoclínico	$\alpha-Fe^{3+}O(OH)$
	<i>Cuarzo</i>	Trigonal	SiO_2

El municipio de Gavà (Cataluña) ha sido históricamente rico en recursos minerales, los cuales se han explotado desde hace más de 6.000 años. En este sentido, son especialmente destacables el caso de los minerales de hierro, beneficiados durante las épocas Íbera, Romana, la Edad Media y hasta la era industrial del siglo XIX-XX, y el de la variscita (un fosfato de aluminio de color verde intenso), que se explotó intensamente durante el Neolítico.

A nivel geológico, las mineralizaciones de hierro de Gavà se formaron en dos estadios diferenciados. En el primero, la circulación de fluidos hidrotermales de baja temperatura produjo la ankeritización de las calizas de las series del Devónico; mientras que, en un segundo estadio, dichos carbonatos fueron alterados por fluidos de origen supergénico durante el Plioceno y el Cuaternario, formándose depósitos de goethita y hematites. El estilo de mineralización depende en gran medida de las características del protolito reemplazado, lo cual lleva a la definición de tres estilos de mineralización: (1) el reemplazamiento supergénico de calizas masivas ankeritizadas del Prídoli; (2) el reemplazamiento de alternancias de calizas ankeritizadas con pizarras del Lochkoviense que contienen pirita diseminada; (3) el reemplazamiento de protolitos complejos, con alteración simultánea de carbonatos cabalgados por pizarras ricas en sulfuros y niveles de fosfatos. Estas últimas son las mineralizaciones de mayor tamaño y grado del área.

En cuanto al conjunto de minas neolíticas de Gavà, explotadas para el beneficio de la variscita, se pueden distinguir dos zonas mineras diferenciadas: Can Tintorer, que incluye el actual Parque Arqueológico de las Minas de Gavà (PAMiG), y Les Ferreres. Este conjunto de minas constituye uno de los complejos mineros más antiguos conocidos en Europa, así como el ejemplo más antiguo de la aplicación de conceptos geológicos y mineros complejos. En estas minas se explotaba principalmente la variscita, pero también la turquesa, para la fabricación de ornamentos. Recientemente, se ha podido constatar que se excavaban algunos pozos y túneles de exploración para el beneficio de otros minerales verdosos de aspecto similar y que se han caracterizado como fases del grupo de las esmectitas o las candidas.

En la zona de Les Ferreres las explotaciones son simples, mostrando una entrada única a galerías simples o rampas que alcanzan menos de 5 m de profundidad y excavadas directamente en afloramientos de fosfatos.

En contraste, en la zona de Can Tintorer la presencia de abundantes vetas subverticales de variscita permitió un complejo desarrollo de galerías en diferentes niveles de explotación comunicadas por pozos y rampas, alcanzándose 15 m de profundidad. La explotación empleada por los mineros neolíticos fue mediante realce ascendente y descendente; aunque también usaron pilares y rellenos de explotaciones más antiguas para evitar el colapso de la mina. Asimismo, quizás con el fin de favorecer la estabilidad de las galerías, algunos pozos fueron cavados directamente en el duro caliche cuaternario discordante, revelando que los mineros intuyeron la existencia de la mineralización por debajo de la cubierta de caliches.

La variscita de la zona de Can Tintorer reemplaza niveles de fluorapatito intercalados con pizarras negras meteorizadas de la serie del Silúrico, o bien aparece en forma de vetillas que cortan a estos materiales. Este conjunto está localmente cubierto por caliches discordantes del Cuaternario. La variscita, junto con los otros fosfatos y sulfatos encontrados en Gavà, se formó por la acción de fluidos meteóricos ácidos y oxidantes que generaron una intensa meteorización durante el Pleistoceno temprano, afectando a series de pizarras negras y fosfatos sinsedimentarios del Silúrico. La circulación de estos fluidos ácidos en niveles más profundos del perfil generó mineralizaciones similares en vetas supergénicas compuestas por fosfatos secundarios (p. ej., variscita, perhamita, crandallita, fosfosiderita) y sulfatos (p. ej., jarosita, alunita). En este estudio se ha descrito que esta mineralización supergénica está significativamente enriquecida en ciertos elementos críticos (p. ej., galio, elementos de las tierras raras, indio, cobalto y antimonio) que se movilizaron a partir de los componentes de la roca y luego se hospedaron en la estructura cristalina de los minerales supergénicos. Los procesos de meteorización y el correspondiente enriquecimiento supergénico de elementos críticos en el depósito de Gavà podrían utilizarse como ejemplo para determinar las pautas de exploración de elementos críticos en los perfiles de meteorización y los fosfatos supergénicos asociados en todo el mundo.

Con el propósito de esclarecer las causas de las diferentes coloraciones de la variscita de Gavà, que pueden variar del verde musgo al verde oliva, e incluso, al verde blanquecino, se elaboró un estudio tridimensional de la distribución de las fases minerales para determinar los parámetros implicados en los colores de la variscita. Los métodos comprenden colorimetría cuantitativa, petrografía de lámina delgada en luz transmitida y reflejada, SEM-EDS, microsonda electrónica (EMPA), difracción de polvo de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman y Mössbauer. La distribución de estos valores en las minas indica que el color no depende directamente de la profundidad. Aunque la variscita de Gavà es pobre en cromo III y vanadio III, en comparación con la variscita gema de otras localidades, las muestras de color verde intenso contienen los valores más altos de cromo III. En el caso de mezclas criptocristalinas con jarosita, fosfosiderita o goethita, la variscita tiende a adquirir una tonalidad marrón verdosa a olivácea. Si en las mezclas intervienen minerales blancos, como cuarzo, candita, crandallita o alunita, los colores de la variscita y la turquesa se vuelven más pálidos.

The town of Gavà (Catalonia) has been historically rich in mineral resources, which have been exploited for 6,000 years. Iron ores were mined during the Iberian, the Roman, the Middle Ages, and even the industrial periods (19th and 20th century) and variscite (a green-coloured aluminium phosphate) was intensively mined during the Neolithic age.

Geologically, the Gavà iron mineralization were developed in two different stages. Firstly, the circulation of low-temperature hydrothermal fluids produced the ankerization of the Devonian limestones series. In the second stage, these carbonates were altered by fluids of supergenic origin during the Pliocene and Quaternary period, forming deposits of goethite and hematite. The mineralization style depends to a large extent on the characteristics of the superseded protolith, leading to the definition of three types of mineralization: (1) the supergene replacement of massive Pridolian ankeritized limestones; (2) the replacement of ankeritized limestone alternations, with Lockovian shales containing disseminated pyrite; (3) the replacement of complex protoliths, with simultaneous carbonate alteration overridden by sulphide-rich shales and phosphate levels. The latter are the largest and graded mineralization in the region.

As to the Gavà Neolithic Mining Complex, mined for the benefit of variscite, there are two distinct mining areas: Can Tintorer, which comprises the present-day Gavà Mines Archaeological Park (PA-MiG), and Les Ferreres. This set of mines is one of the oldest known mining complexes in Europe, and the earliest example of applying complex geological and mining concepts. In this mines, mainly variscite, but also turquoise, were exploited to make ornament. Recently, it has been possible to verify that some wells and exploration tunnels were dug to obtain other greenish minerals with a similar appearance. This minerals have been characterized as smectite or candita group phases.

In Les Ferreres area the exploitations are simple, showing a single entrance to simple galleries or ramps that reach less than 5 m in depth and are excavated directly in phosphate outcrops.

In contrast, in the Can Tintorer area, the presence of abundant subvertical veins of variscite allowed a complex development of galleries at different exploitation levels. This galleries are connected by shafts and ramps, reaching a depth of 15 m. The exploitation used by the Neolithic miners consisted of ascending and descending enhancement; although they also used pillars and fill from elder workings to prevent mine collapse. Likewise, perhaps to promote the stability of the galleries, some wells were dug directly into the unconformable hard Quaternary calcrete. This could reveal that the miners intuited the existence of mineralization below the calcrete cover.

The variscite from the Can Tintorer area replaces (1) fluorapatite levels intercalated with weathered black shales from the Silurian series, (2) or veinlets that cut these materials. This assemblage is locally covered by discordant Quaternary calcrete. Variscite, as other phosphates and sulphates found in Gavà, was formed by the action of acidic and oxidizing meteoric fluids. This fluid generated intense

weathering during the early Pleistocene, affecting series of black shales and synsedimentary phosphates from the Silurian period. The circulation of acidic fluids in the deeper profile area generated similar mineralization in supergene veins composed of secondary phosphates (e.g., variscite, perhamite, crandallite, phosphosiderite) and sulphates (e.g., jarosite, alunite). This supergene mineralization has been described, in this study, to be significantly enriched in certain critical elements (eg, gallium, rare-earth element, indium, cobalt, and antimony) that were mobilized from rock components and then hosted in the crystal structure of supergene minerals. Weathering processes and the corresponding supergene enrichment of critical elements in the Gavà deposit could be used as an example to determine critical elements exploration patterns in weathering profiles. It could be also useful as associated supergene phosphates around the world.

Gavà variscite colours can vary from moss green to olive green, and even whitish green. With the aim of clarifying the causes of this different colours, a 3-D study of the distribution of mineral phases were carried out to determine the parameters involved on. Methods comprise quantitative colourimetry, thin section petrography, SEM-EDS, EMPA, XRD, Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. The distribution values in the mines indicates that colour is not directly dependent on depth. Although, variscite from Gavà is poor in chromium III and vanadium III, compared with gemmy variscite from other localities, the deep green samples content the highest values of chromium III. In the case of cryptocrystalline mixtures with jarosite, phosphosiderite or goethite, variscite tends to acquire a greenish brown to olivaceous hue. If white minerals as quartz, kandite, crandallite or alunite are involved in the mixtures, variscite and turquoise colours become paler.



1. INTRODUCCIÓN

Gavà es un municipio situado al suroeste de la ciudad de Barcelona, al sur del río Llobregat, abrigado por el Macizo del Garraf (Cordilleras Costeras Catalanas) al noroeste y el mar Mediterráneo al sur (Figura 1). La situación estratégica del municipio (en un delta, próximo al mar y también cercano a zonas de mayor relieve), junto con la riqueza en recursos líticos de la zona, facilitaron que el primer asentamiento humano se estableciera hace unos 6000 años, durante el Neolítico antiguo (Blasco *et al.* 1992, Borrell *et al.* 2009 y Bosch 2010). Estas ventajas también las aprovecharon los pueblos que se fueron sucediendo en el área, tal como íberos, romanos o visigodos.

Los recursos líticos explotados históricamente en el área de Gavà fueron diversos (Camprubí *et al.*, 1994, Cosa *et al.*, 1994). Durante el Neolítico, hay evidencias de la extracción de variscita junto con otros minerales asociados para la elaboración de adornos (Gimeno *et al.*, 1995). De hecho, el uso de la variscita se ha registrado históricamente desde el Neolítico en muchos países de Europa occidental, donde se han encontrado los enclaves mineros asociados a su beneficio. Se han reportado ejemplos significativos en el norte de Portugal (Meireles *et al.*, 1987), Francia (Herbaut y Querré, 2004) y en el suroeste (Odrizola *et al.*, 2010, 2013) o el oeste de España (Fernández-Turiel *et al.*, 1995; Villalobos y Odrizola, 2016).

Desde los íberos hasta la época contemporánea se explotaron en Gavà, minerales de hierro, tal como goethita y hematites (Bordas *et al.*, 2010). De hecho, históricamente, solo estaban documentadas las minas de hierro situadas en las colinas de Les Ferreres, Orioles y Rocabrúna (Macizo del Garraf). No fue hasta la década de 1960 cuando el crecimiento urbano ayudó a redescubrir todo el patrimonio minero de Gavà. A pesar de que ciertas zonas mineras han sido perdidas para siempre, al haberse edificado sobre las mismas, el Ayuntamiento de Gavà, la Diputación de Barcelona y la Generalitat de Catalunya han estado haciendo esfuerzos para estudiar, documentar y proteger estos yacimientos arqueológicos. Muchas de las minas se han conservado para la investigación, como las que se revelan en la presente Tesis Doctoral.

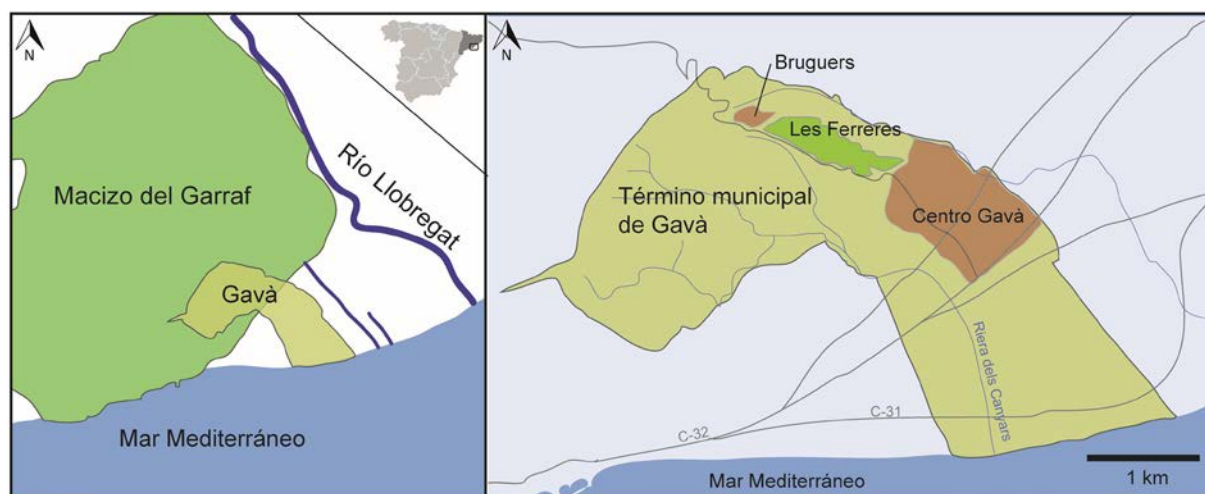


Figura 1. Mapa de situación del municipio de Gavà.

1.1. Antecedentes históricos

A principios de los años 70, como consecuencia del inicio de la construcción de viviendas en la zona de Can Tintorer, se descubrieron las primeras minas neolíticas, con restos de cerámica y esqueletos (Alonso *et al.* 1978, Villalba *et al.* 1984, 1986). En 1972 una empresa realizó un estudio geofísico que reveló cavidades subterráneas vacías y rellenas de hasta 18 metros de longitud. En 1975 otro proyecto constructor confirmó la presencia de cavidades, pero no es hasta 1978 que un equipo de la Universidad de Barcelona liderado por M.J. Villalba y M. Alonso, empieza los trabajos arqueológicos sistemáticos. Las excavaciones arqueológicas, que fueron potenciadas indirectamente por el desarrollo urbano en las últimas décadas del siglo XX, han desenterrado más de 100 minas en la zona que posteriormente se han determinado como neolíticas, íberas o romanas.

Las excavaciones arqueológicas se han ido sucediendo en el tiempo hasta día de hoy. El grupo de minas que se hallan en el área museística del Parque Arqueológico de las Minas de Gavà (PAMiG) fueron las primeras en ser descubiertas y estudiadas. Consecutivamente, en el mismo barrio de Can Tintorer, concretamente desde la actual plaza Catalunya y a lo largo de la calle Roger de Flor, se fueron descubriendo numerosas minas (Figura 2). Posteriormente, descubrieron y estudiaron las minas de la zona de Les Ferreres, zona donde se siguen llevando a cabo campañas de exploración arqueológica.

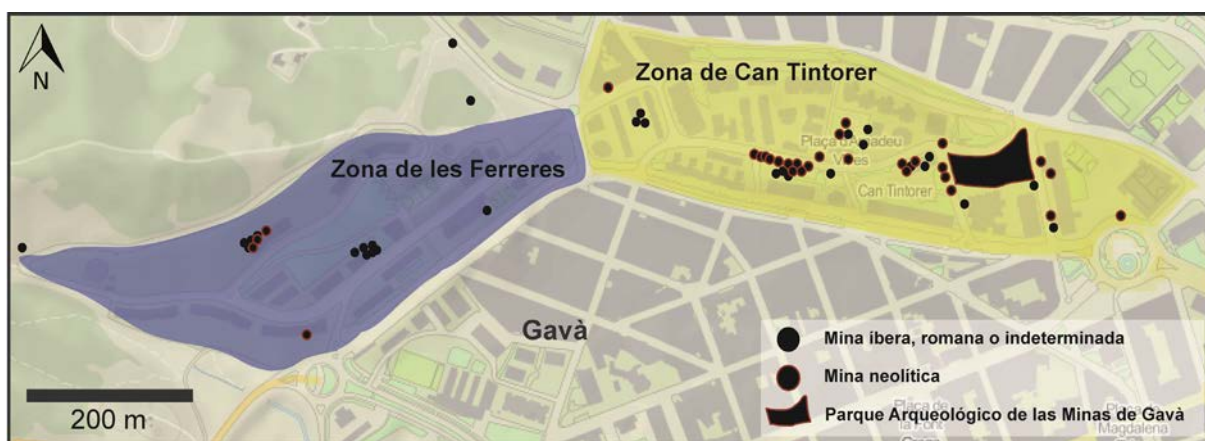
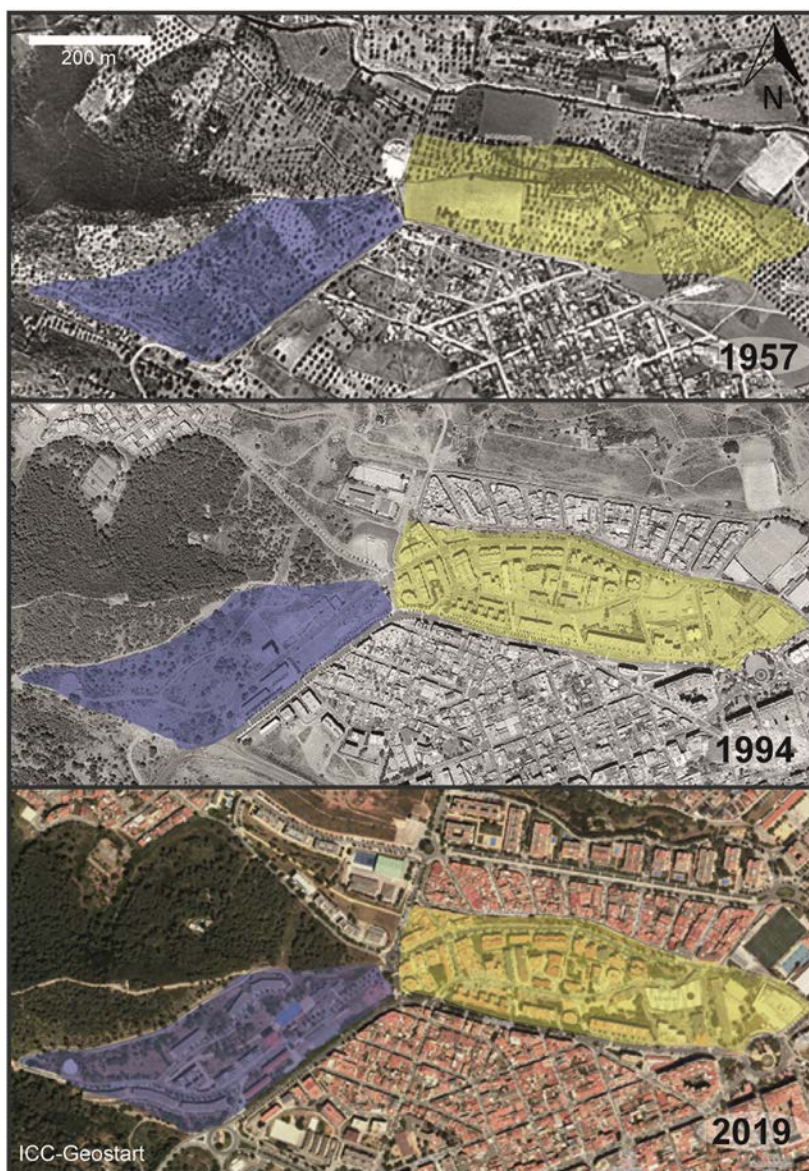


Figura 2. Mapa de situación de las dos zonas de estudio y las minas descubiertas hasta la actualidad en el municipio de Gavà.

Las zonas de Can Tintorer y de Les Ferreres no fueron urbanizadas hasta mediados del siglo XX y en la actualidad este sector está densamente poblado (Figura 3). Por tanto, las labores de varias minas quedaron sepultadas bajo sedimentos recientes y cubiertas por construcciones modernas. Mientras que otras se han salvaguardado, como las que conforman el espacio expositivo del PAMiG.

Figura 3. Evolución del uso de suelo de las zonas estudiadas (Les Ferreres y Can Tintorer) en Gavà des de 1957 a 2019.



Durante el Neolítico, se explotó variscita en un singular y destacado complejo minero subterráneo que estuvo activo entre 6.200 y 5.600 años AP, y se considera una de las evidencias más antiguas de minería subterránea en Europa (Alonso *et al.* 1978; Villalba, 2002; Villalba y Alonso, 1984; Villalba *et al.*, 1986, 1989, 1990, 1991; Blasco *et al.*, 1991, 1992, 2000; Bosch *et al.*, 1987, 1996, 2009; Borrell *et al.*, 2009, 2012, 2015). Se estima que, de las varias hectáreas de Gavà que se vieron afectadas por la actividad minera, solo unas pocas decenas de minas han sido excavadas total o parcialmente (Borrell *et al.*, 2019). Esta variscita fue usada como elemento de intercambio y distribuido a través del área de Cataluña y el sur de Francia (Edo *et al.*, 1990; Borrell *et al.*, 2015).

Aparte de múltiples cuentas de collar en diferentes estadios de preparación, entre los restos arqueológicos hallados en las minas neolíticas, destaca la Venus de Gavà (Figura 4), encontrada en la mina 16 y fechada en 7.190 ± 40 años AP. usando el método del C^{14} sobre carbón vegetal (Bosch, 2010). Otro hallazgo remarcable, es el de un cráneo de un hombre adulto inhumado. También se han recuperado restos de herramientas usadas por los mineros: picos, mazos de piedra, cincelos de hueso, bloques esféricos de cuarzo (percusores), etc., así como cerámica, huesos de fauna herbívora y carnívora, gasterópodos y conchas. Todos aquellos materiales que seguramente usarían hechos de madera o fibras vegetales no han perdurado hasta nuestros días (Bosch, 1998).

Posteriormente a las excavaciones neolíticas, hay evidencias arqueológicas que las poblaciones íberas, de la misma manera que a lo largo de las Cordilleras Costeras Catalanas (Belarte *et al.*, 2001), y las romanas realizaron trabajos mineros en Gavà para extraer minerales de hierro (Villalba y Alonso, 1984; Blasco *et al.*, 1989). Incluso hay constancia de una mina que se usó durante la época neolítica y se continuó beneficiando en época iberorromana (Bosch y Estrada, 1994). Todas estas evidencias confieren al municipio de Gavà una significativa importancia histórica, patrimonial y científica.



Figura 4. *Objetos arqueológicos relevantes encontrados en la zona de estudio y expuestos en el Museu de Gavà. Izquierda: imagen de un collar que formaba parte del ajuar funerario encontrado en la mina número 83 (foto de Josep Casanova). Derecha: imagen de la Venus de Gavà, representación de una figura femenina de cerámica (6100-5400 a.C.) encontrada quebrada e incompleta en la mina número 16.*

1.2. Geología y descripción de los depósitos

El área de Gavà está situada en las cordilleras litorales (Figura 5), una de las unidades tectónicas y morfológicas que constituyen las Cordilleras Costeras Catalanas (CCC). Estas constan, a su vez, de dos cordilleras (Prelitoral y Litoral) que se extienden de noreste a suroeste, las cuales son aproximadamente paralelas a la línea de costa y están separadas por la Depresión Prelitoral (Anadón *et al.*, 1979). A grandes rasgos, las principales unidades geológicas de estas cordilleras son un basamento paleozoico, deformado y metamorfozado durante la orogenia hercínica, sobre el que yacen discordantemente series

sedimentarias mesozoicas. La orogenia alpina produjo en un primer estadio compresivo (durante el Paleógeno) fallas que trascurren en dirección aproximada dominante noreste-suroeste, mientras que en el Neógeno muchas de estas fallas se reactivaron como normales, formando depresiones que quedaron parcialmente rellenas de sedimentos poco consolidados del Neógeno y Cuaternario (Costa *et al.*, 1994).

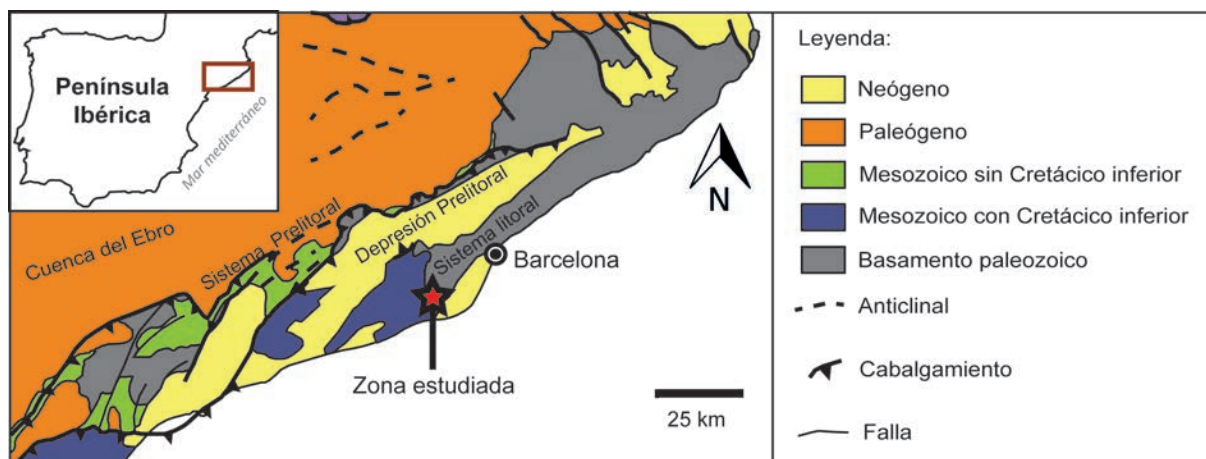


Figura 5. Mapa geológico esquemático de la zona de estudio (modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

Los materiales más antiguos de Gavà corresponden a rocas de edad paleozoica. Esta serie está pobremente definida debido a las deformaciones posteriores sufridas, pero puede correlacionarse con las series bien establecidas de Collserola (Julivert y Duran, 1990a,b; García-López *et al.*, 1990, 1996). La serie, de base a techo, consta de las siguientes unidades (Julivert *et al.*, 1985):

1. Capa de pizarras negras sulfurosas del Llandovery (Silúrico inferior) de casi 100 m de espesor, intercaladas con rocas subvolcánicas y capas ricas en chert que pueden alcanzar localmente hasta 3 m de espesor.
2. Una unidad del Wenlock (Silúrico medio) de casi 50 m de potencia, constituida por pizarras negras con capas delgadas intercaladas de cuarcita.
3. 50 m de pizarras negras del Ludlow (Silúrico medio/superior), que incluyen algunas lentes de calizas intercaladas hacia la parte superior. Se pueden encontrar finas capas de fluorapatito (de 1 mm a 10 cm de espesor) dentro de todas las unidades del Silúrico; la pirita también se encuentra comúnmente en forma de cristales diseminados.
4. La serie continúa hacia techo con una unidad gruesa (30-40 m) de calizas nodulares del Prídoli (Silúrico superior), parcialmente dolomitizadas o ankeritizadas (Formación La Creu; Julivert *et al.*, 1985).

5. La unidad Olorda suprayacente consta de una capa delgada (de 2 a 3 m de espesor, Lochkoviense inferior) de pizarras negras, a la que siguen calizas alternando con pizarras rojizas (Lochkoviense medio), margas verdes a azuladas con nódulos de carbonato (15 a 20 m de espesor, Lochkoviense superior), calizas alternadas con margas (10-15 m, Pragiense) y margas verdes en la parte superior.
6. Los materiales carboníferos están escasamente representados en el área de Gavà y consisten en algunas radiolaritas (lilitas) de capas oscuras, pizarras verdosas y grauvacas que podrían corresponder al Tournaisiense.

La serie paleozoica se vio afectada por dos etapas de deformación hercínica. La primera generó pliegues noroestes-sureste con vergencia suroeste y la segunda generó pliegues con superficies axiales con buzamiento suroeste. Ambas generaciones de pliegues tienen cabalgamientos asociados en sus flancos, siendo las pizarras negras del Silúrico el nivel de despegue de estos cabalgamientos.

La deformación hercínica estuvo acompañada de un metamorfismo de muy bajo grado. Las rocas ígneas intrusivas están ausentes en el área de estudio. En cambio, la circulación hidrotermal a lo largo de los cabalgamientos hercínicos y otras estructuras asociadas produjo una dolomitización y ankeritización generalizada de las calizas del Silúrico-Devónico.

Hacia la parte suroeste del área de estudio, la serie paleozoica deformada está cubierta de manera discordante por una secuencia gruesa (más de 100 m) de conglomerados rojos y areniscas del Triásico temprano *Buntsandstein* (Virgili, 1958). La serie Triásica continúa con un conjunto de calizas y dolomías transgresivas de *Muschelkalk* inferior (Calvet *et al.*, 1987), cubiertas por arcillas rojas regresivas y yeso (facies de *Muschelkalk* medio; Morad *et al.*, 1995) y finalmente por calizas, dolomías y margas de la facies superior de *Muschelkalk* (Calvet *et al.*, 1987). Las sedimentaciones del Jurásico y Cretácico están representadas por las gruesas series de calizas de la cuenca del Garraf (Salas, 1987; Albrich *et al.*, 2006).

La orogenia alpina posterior es la responsable de la reactivación de las cordilleras. Una etapa compresiva temprana durante el Paleógeno produjo fallas de deslizamiento de dirección noreste-suroeste y nornoroeste-sursureste. La posterior reactivación de estas fracturas como fallas normales durante el Neógeno conformó el actual sistema de *horsts* y *grabens* (Anadón *et al.*, 1985). Uno de los *grabens* es la Depresión Prelitoral que posteriormente fue rellenado por materiales detríticos del Neógeno.

El conjunto está atravesado por sistemas de fallas de dirección NE-SO y NO-SE que se generaron durante la orogenia alpina y tienen brechas de falla asociadas (Guimerà, 1984). Estas fallas definen también el *horst* y la línea de costa del Neógeno tardío-Cuaternario temprano y, posteriormente, el contacto con los materiales deltaicos del Pleistoceno-Holoceno de la llanura del río Llobregat.

La erosión del Pleistoceno-Holoceno conformó un paisaje que se caracteriza por colinas suaves con rocas paleozoicas (Gaspar-Escribano *et al.*, 2004). Los sedimentos cuaternarios cubren discordantemente los materiales paleozoicos en la parte más baja de estas colinas. La cubierta cuaternaria generalmente comienza en la base por calcretas, de hasta 2 m de espesor, que pueden gradar verticalmente a arcillas rojizas con nódulos de carbonato (hasta 2 m de espesor), a brechas no consolidadas con matriz de arcilla roja (hasta 3 m de espesor), a paleosuelos parduscos (hasta 2 m de espesor), y finalmente a arcillas pardo-rojizas (hasta 2 m de espesor), que suelen estar cubiertas por sedimentos antropogénicos. Esta secuencia es similar a la encontrada en muchas zonas del Cuaternario del dominio Barcelona-Llobregat, el denominado “tríciclo”, que corresponde a episodios edáficos húmedos y cálidos (Solé-Benet *et al.*, 1988; Casassas y Riba, 1992; Riba y Colombo, 2009). Al SE, la llanura del delta del Llobregat está formada por depósitos de terrazas fluviales, facies de llanura de inundación y paleocanales del Pleistoceno-Holoceno (Daura *et al.*, 2013).

1.2.1. Depósitos de hierro en perfiles de meteorización sobre carbonatos

Los depósitos de hierro en el área de estudio se desarrollaron mediante el reemplazo de tres conjuntos de rocas, que controlan la morfología y el volumen del depósito, así como su mineralogía resultante:

a) Depósitos de la Formación La Creu

Las rocas carbonatadas del Prídoli de Gavà se encuentran fuertemente dolomitizadas, incluso ankeritizadas, de manera que son fácilmente afectadas por procesos supergénicos en superficie. Algunas calizas son ricas en nódulos de pirita que sufrieron oxidación y generaron fluidos ácidos supergénicos. Además, las dolomías tienen una porosidad adicional asociada a los procesos de dolomitización, todo lo cual aumentó la probabilidad de que estas rocas reaccionaran con fluidos supergénicos (Figura 6).

La mineralización supergénica está escasamente desarrollada en profundidad y se halla sólo en los primeros 3 a 5 m desde la paleosuperficie. La morfología de los contactos entre la mineralización y los carbonatos corresponde claramente a procesos de reemplazo y tienen forma irregular. El reemplazo de los materiales avanzó a lo largo de eventuales discontinuidades, ya sean sedimentarias (superficies de estratificación, en particular cuando los lechos son subverticales), o estructurales (cabalgamientos, fallas).



Figura 6. Calizas dolomitizadas (gris claro) con nódulos de pirita pseudomorfeizados por goethita (marrón oscuro) en la zona de Les Ferreres.

Los cuerpos de mineral de óxido de hierro se presentan como lentes, filones y nódulos:

- **Lentes.** En la mayoría de los casos, las lentes se desarrollan a lo largo de las superficies de estratificación. Las áreas mineralizadas tienen una forma aproximadamente lensoidal con sólo unos pocos centímetros de potencia; raramente alcanzan los 3 m de grosor. La longitud de estas lentes es inferior a 15 m, generalmente de 2 a 3 m de largo.
- **Chimeneas.** generalmente se formaron a lo largo de la intersección de dos sistemas de juntas a lo largo de la intersección de una junta y otros tipos de discontinuidad, como fallas o superficies de estratificación vertical. Los filones son subverticales y su diámetro varía entre unos pocos cm y 3 m.
- **Nódulos decimétricos.** Son muy irregulares y generalmente se encuentran en la superficie o en sus inmediaciones. Su formación fue probablemente favorecida por la intersección de tres o más discontinuidades en la roca. De hecho, los cuerpos que no afloran parecen ser filones o lentes hasta la superficie. El tamaño de es muy variable, pero siempre de menos de 5 m de diámetro.

El reemplazamiento mineral se inició con un breve período de precipitación de y la siguiente etapa puede contener brechas, cementadas por mezclas de goethita criptocristalina y hematites con pequeñas cantidades de óxidos e hidróxidos de hierro. Por lo tanto, el color de los minerales puede variar entre diferentes tonalidades de amarillo, marrón, rojo o negro. Las brechas se clasifican lateral y verticalmente en agregados masivos de estos minerales. Estos minerales suelen estar dispuestos en texturas de caja cuando reemplazan a los carbonatos ricos en hierro y la pirita que los acompaña. Las texturas botrioidales también son comunes en estas circunstancias.

Sin embargo, en la mayoría de los casos, los cuerpos minerales son masas terrosas no consolidadas de oxihidróxidos de hierro amorfos hidratado, mezclados con goethita criptocristalina, hematites y jarosita. Las texturas sedimentarias y los pisolitos están ausentes en estos depósitos. Pueden aparecer vetas y espeleotemas de calcita tardía en algunos depósitos sobre los minerales de óxido de hierro remanentes que quedan después de su explotación, lo que apunta a una formación muy reciente.

b) Depósitos intercalados con pizarras rojas

Estos depósitos se encuentran en la serie del Lochkoviense y tienen muchas similitudes con otros encontrados en la unidad de transición entre las pizarras fisiles del Ludlow y los carbonatos del Prídoli. En todos los casos, las rocas encajantes son capas delgadas de caliza intercaladas con pizarras ricas en pirita, que también pueden estar intercaladas con capas de fosfato, formadas por fluorapatito criptocristalino. Por tanto, la roca alterada es geoquímicamente más compleja que en el estilo anterior y los minerales resultantes tras la meteorización contienen abundantes silicatos y fosfatos. El depósito está principalmente controlado tanto por superficies de capa como por los canales de infiltración del agua, lo que resulta en cuerpos de mineral nodulares métricos (Figura 7).



Figura 7. *Aspecto general de los depósitos de hierro formados por alteración de los carbonatos intercalados en el sector de Les Ferreres. Obsérvese el reemplazamiento generalizado del conjunto de pizarras y carbonatos por óxidos de hierro (de colores amarillentos o marrón oscuro).*

Las capas de carbonato Lochkoviense también son reemplazadas por dolomita y ankerita, y la meteorización produce mezclas similares de oxihidróxidos y goethita criptocristalina, hematites y jarosita como en las calizas del Prídoli. Sin embargo, las pizarras, enriquecidas en pirita y los fluidos ácidos resultantes habrían reaccionado con illita de las pizarras asociadas, lo que resultó en minerales de hierro con contenidos de sílice relativamente altos en forma de ópalo. Con grados más altos de reemplazo de los protolitos, los minerales resultantes pueden convertirse en vainas masivas, de hasta 10 m de diámetro, con altos contenidos de óxidos de hierro y ópalo. En otros casos, los cuerpos minerales tienen una forma aproximadamente tabular y unos pocos centímetros de espesor, ya que imitan la forma de los carbonatos reemplazados.

En los casos en que este proceso ocurrió en rocas con relaciones carbonato/pizarras superiores a 1, la mineralización se volvió casi masiva y consiste en una mezcla de óxidos de hierro, cuarzo e illita o caolinita. Este estilo de mineralización se presenta en forma de agregados criptocristalinos o incluso terrosos, y consiste principalmente en mezclas de minerales tipo goethita “limonita”.

c) Depósitos cabalgados por pizarras silúricas

Un ejemplo significativo de este estilo lo representan los yacimientos del área de Rocabrana (2 km al NO de Gavà) en los que se formaron grandes volúmenes de oxihidróxidos de hierro (Figura 8). Las calizas del Prídoli fueron desplazadas por pizarras silúricas y los procesos de alteración supergénica afectaron ambas litologías. Este escenario resultó en una mayor complejidad mineralógica y estructural que en los estilos de mineralización anteriores. La razón principal de esto es que grandes volúmenes de rocas carbonatadas fueron reemplazados por completo en la proximidad de las superficies de despegue. Los depósitos de oxihidróxido resultantes son masivos y de forma irregular, y su tamaño es del orden de hectómetros en todas las direcciones. La distribución de minerales masivos está básicamente restringida a carbonatos reemplazados, pero se encuentran enriquecimientos menores en pizarras alteradas.



Figura 8. *Detalle de los depósitos de hierro generados en carbonatos del Prídoli cabalgados por pizarras negras silúricas ricas en pirita en las minas de Rocabrana, Gavà.*



Figura 9. Detalle de las vetas de tinticita (amarillas) que cortan cuerpos masivos de goethita producidos por reemplazo de calizas ankeritizadas del Prídoli, en las minas de Rocabruna, Gavà.

Los minerales de oxihidróxido en este estilo de yacimientos son ricos en diferentes tipos de fosfatos (Costa *et al.*, 1993), en particular fosfatos de Fe-Ca como hidroxilapatito botrioidal blanca, calcioferrita microcristalina verdosa, tinticita criptocristalina amarillenta (Maluquer, 1905; Bareche y Viñals, 1994; Camprubí *et al.*, 1994; Melgarejo *et al.*, 1988; Rius *et al.*, 2000; Díez y Rosell, 2013), y dufrénita criptocristalina rojiza (Iritlla, 1987). Estos fosfatos se formaron en una etapa tardía y ocurren como nódulos o venillas que llenan pequeñas grietas a lo largo de los cuerpos de goethita, principalmente a lo largo de 2 m por debajo del contacto con las pizarras del Silúrico (Figura 9). Además, la jarosita

es un mineral común en el contacto entre las pizarras cabalgadas y los yacimientos, y se encuentra formando agregados masivos criptocristalinos amarillentos o verdosos que pueden asociarse con calcioferrita, tinticita y dufrénita. La alunita también se encuentra como masas criptocristalinas terrosas blancas a lo largo del contacto de despegue (Camprubí *et al.*, 2003).

Los óxidos son los mismos que los descritos en las minas Les Ferreres y presentan las mismas texturas. La aparición de minerales carbonatados es menos común en este estilo de mineralización que en los dos anteriores.

1.2.2. Depósitos de fosfatos

Los depósitos de fosfatos y, concretamente, los de variscita, se encuentran en el basamento paleozoico. Estos depósitos se distribuyen a lo largo de las CCC, en varias localidades (p. ej., Gavà, Montcada i Reixac, Santa Creu d'Olorda, Malgrat de Mar), aunque solo se han encontrado pruebas consistentes de minería antigua de variscita en Gavà. Las pizarras del Llandovery que se encuentran a lo largo de las CC son característicamente negras debido a su alto contenido de materia orgánica. Sin embargo, en Gavà, esta litología se encuentra completamente blanqueada debido a la intensa meteorización que produjo la alteración de la materia orgánica. De ahí su color gris claro que, en profundidad, grada a su color negro original. La variscita, junto otros fosfatos y minerales del supergrupo de la alunita se encuentran únicamente en el basamento paleozoico (Mata-Perelló *et al.*, 1983; Gimeno *et al.*, 1995).

La datación de la alunita de Gavà proporcionó una edad aK-Ar de $1,20 \pm 0,05$ Ma, y la alunita de una formación similar de Montcada i Reixac proporcionó una edad aK-Ar de $1,33 \pm 0,05$ Ma (Camprubí *et al.*, 2003). Estas edades se atribuyen también que la formación de la variscita estuvo asociada a la de la alunita.

Se han distinguido los siguientes tipos de mineralización de fosfatos (Costa *et al.*, 1993; Camprubí *et al.*, 1994, 2003):

- **Vetas delgadas o nódulos de fluorapatito sin-sedimentario primario** (1 mm a 2 cm de espesor) o (cuerpos esféricos o aplanados de 1 a 3 cm de diámetro, producidos ocasionalmente por *boudinage* de los lechos de fluorapatito en los flancos de los pliegues hercinianos). La fluorapatito se presenta como grupos radiales criptocristalinos grisáceos a negros. Estos fosfatos están intercalados dentro de las pizarras negras silúricas y, por lo tanto, fueron afectados por todos los episodios de deformación descritos anteriormente.
- **Variscita unida a estratos y fosfatos-sulfatos hidratados de aluminio (APS) que reemplazan los depósitos estratiformes primarios anteriores.** Este reemplazamiento ocurre solo en el dominio del perfil meteorizado (pizarras grisáceas), y puede ser total o solo parcial a lo largo del borde de las capas o grietas vecinas. La fosfosiderita negra, la strengita rojiza oscura o la strengita alumínica amarillenta acompañada de jarosita y alunita son los fosfatos dominantes en el dominio del perfil de meteorización superior (hasta 4 m de profundidad). La variscita, con diferentes coloraciones, es común en todo el perfil de meteorización (3–15 m).
- **Variscita subvertical y venillas de APS.** Depósitos restringidos a la parte meteorizada del perfil. Son generalmente delgados (1 mm a 2 cm) y se presentan como revestimientos de juntas (Figura 10). Existe una zonación vertical de los minerales de relleno, similar a la observada en los

fosfatos sin-sedimentarios reemplazados: en el dominio superior (hasta 4 m de profundidad) se encuentran alunita o jarosita, strengita alumínica y crandallita cuprífera. La variscita se encuentra típicamente a lo largo de todo el perfil de meteorización. Las pizarras negras no meteorizadas no contienen venillas de fosfato.

- **Los fosfatos ricos en Ca y Fe unidos a estratos**, como la tinticita, la montgomeryíta, la calcioferrita, la hidroxilapatito y la dufrénita, aparecen en venillas o nódulos. Se asocian comúnmente con goethita, alunita, jarosita y carbonatos secundarios. Los depósitos de fosfatos “secundarios”, generalmente, están cubiertos de manera discordante por calcretas cuaternarias, rara vez por arcillas rojas, o quizás eventualmente se encuentren en exposiciones superficiales.

Pe-Piper y Dolansky (2005) sugirieron que la presencia de minerales APS es un buen indicador de la existencia de soluciones ácidas y oxidantes en asociación con la precipitación de minerales APS. Se han descrito procesos similares para explicar la génesis de las concentraciones de APS en paleosuperficies recientes en Sudán (Dill *et al.*, 1991) o en el basamento debajo del perfil de meteorización Permo-Triásica en las Cordilleras Ibéricas (Borrueal-Abadía *et al.*, 2016). Además, los minerales APS también se formaron por procesos diagenéticos en la cubierta Triásica (Galán-Abellán *et al.*, 2013). Así, cuando los fluidos ácidos ricos en fósforo alcanzaron los carbonatos Silúrico-Devónico produjeron fosfatos ricos en hierro y calcio, como fluorapatito, strengita, dufrénita, tinticita y calcioferrita (Costa *et al.*, 1993), y fueron acompañados por la formación de grandes cantidades de óxidos e hidróxidos de hierro “secundarios”.

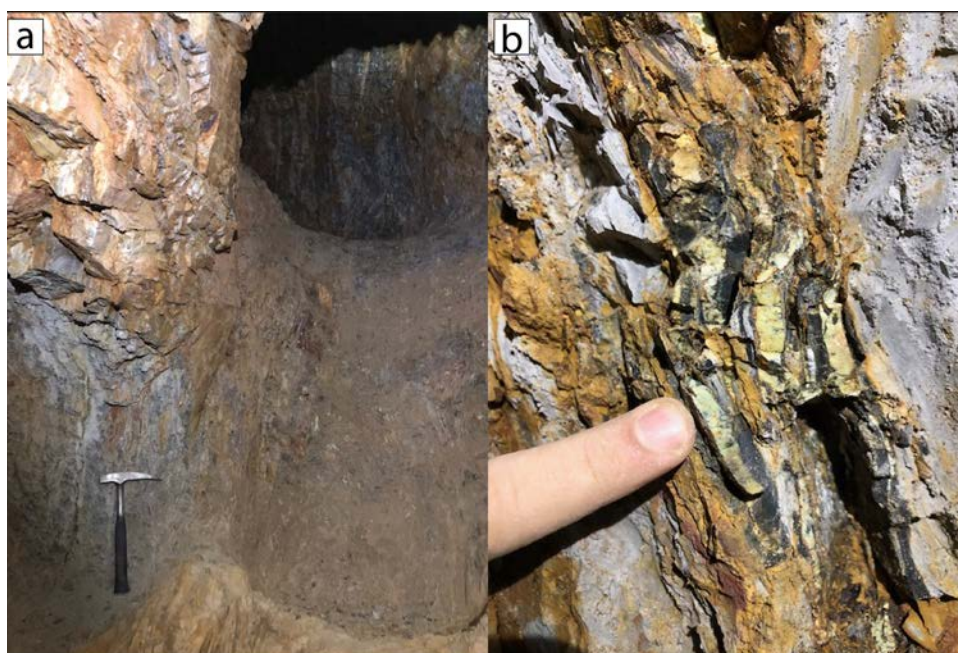


Figura 10. Detalle de la mineralización del depósito de fosfatos de Gavà: (a) Mineralizaciones dentro de la mina 5/7 del PAMIG, (b) bandas de variscita (verdosa) interestratificada con las pizarras decoloradas del Silúrico.

1.3. Las minas de Gavà

1.3.1. Minas neolíticas

En galerías de las minas neolíticas de Gavà se encuentra, generalmente, la mineralización de variscita asociada a otros minerales también de coloración verdosa (Fernández-Turiel *et al.*, 1990, 1995), Costa *et al.*, 1993; Camprubí *et al.*, 1994; Díaz-Acha *et al.*, 2019a, 2019b, 2020, 2022). Hasta la fecha, se han registrado más de 50 minas neolíticas en la zona que se concentran en dos sectores diferenciados: Can Tintorer y Les Ferreres (Figura 11).

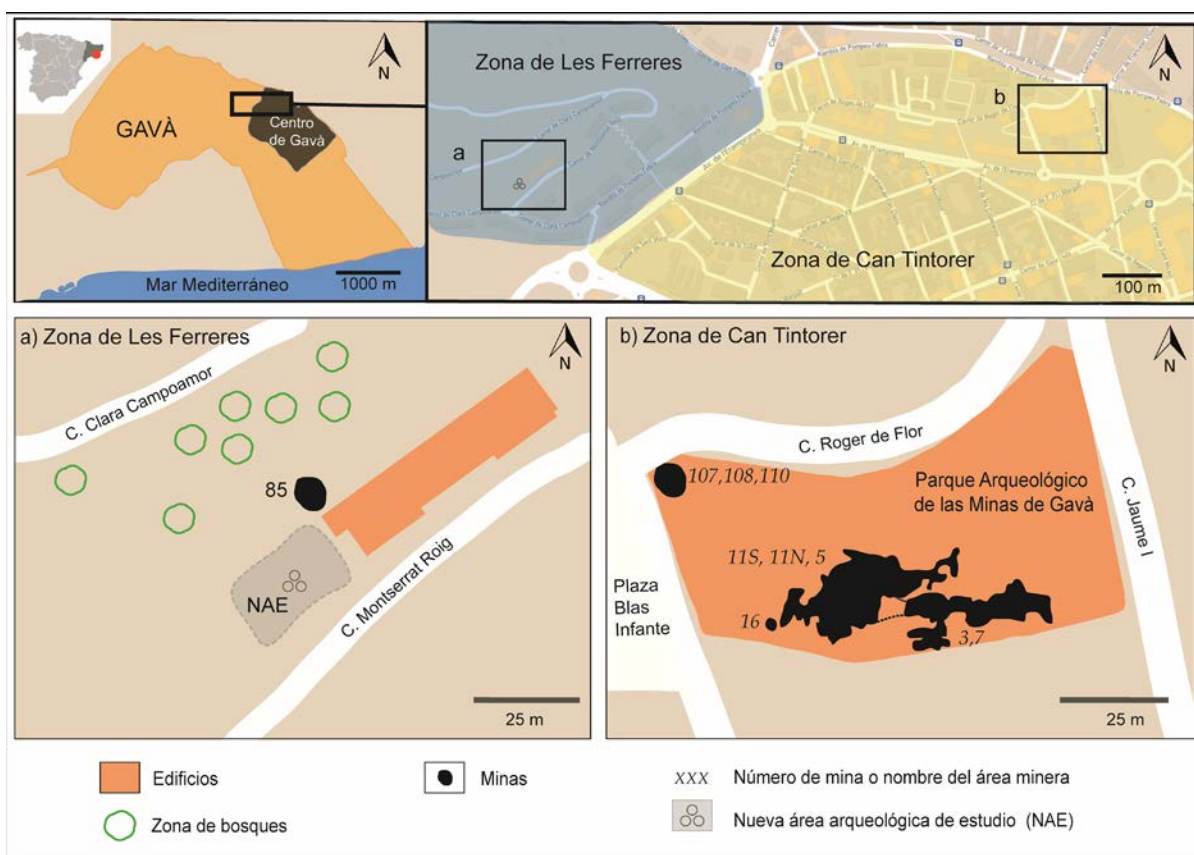


Figura 11. Mapa esquemático de situación de las minas neolíticas estudiadas en las zonas de Les Ferreres y de Can Tintorer (imagen modificada de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

a) Zona de Can Tintorer

El mayor complejo minero Neolítico conocido en el área de Gavà se encuentra en un área de 30.000 m², en una llanura próxima al pie de la sierra de Les Ferreres, y localizada en los alrededores de la antigua finca de Can Tintorer.

Las minas neolíticas consisten en pozos de complejidad variable, trincheras y túneles excavados en las pizarras grises del Silúrico y que atraviesan, en muchos casos, los sedimentos cuaternarios suprayacentes. La cobertera cuaternaria, discordante sobre las pizarras del Silúrico, puede alcanzar en este sector varios metros de espesor, ocultando por consiguiente los materiales paleozoicos y las mineralizaciones de fosfatos que se encuentran en ellos.

A día de hoy, en la zona se han descubierto 56 explotaciones mineras neolíticas de este tipo. El conjunto de galerías más importante está razonablemente bien conservado y se ha convertido en el espacio museográfico del PAMiG (Figura 12). Engloba las minas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 41, 92, 107, 108, 110.

Las minas del PAMiG muestreadas y estudiadas en la presente tesis doctoral son ocho minas que se pueden agrupar en tres áreas diferentes: las minas 107, 108 y 110 están ubicadas al NE del complejo; la mina 16 al SE; y la estructura de mina más grande, formada por las minas 3, 5, 7 y 11, se ubica en el sur. Este último grupo de minas tiene un área aproximada de 65 m × 30 m y alcanza hasta 15 m de profundidad (Díaz-Acha *et al.*, 2019a, 2019b, 2020, 2022).

La mina 16, que alcanza una profundidad de 9 m, tiene un pozo de entrada subvertical y ha sido interpretada como una estructura minera compleja de tamaño mediano a grande (Borrell *et al.*, 2019). El pozo estaba relleno de depósitos antropogénicos, que incluían artefactos arqueológicos, como fragmentos de cuentas de variscita. El hallazgo arqueológico más destacable en esta mina fue una vasija de figura antropomórfica conocida como la Venus de Gavà (Bosch y Gómez, 2009; Borrell y Bosch, 2012).



Figura 12. Fotografía del Parque Arqueológico de las Minas de Gavà (PAMiG). Imagen de Benet Solina cedida por el Museo de Gavà.

b) Zona de Les Ferreres

Otro grupo importante de minas se encuentra en el barrio de Les Ferreres, donde a día de hoy se han descrito hasta 5 minas neolíticas. La zona de Les Ferreres se encuentra cerca del lado oeste del sector de Can Tintorer (Figura 2). Está formado por suaves relieves positivos conocidos como la Serra de Les Ferreres (200 m de altura). En esta zona no hay cobertera cuaternaria sobre las rocas paleozoicas y, en consecuencia, se encuentran afloramientos superficiales de variscita y otros fosfatos.

La mina 85 fue descubierta durante el año 2000 (Bordas *et al.*, 2009a,b) cuando se excavaron dos pozos subverticales. En la parte superior se encontraron abundantes piezas manufacturadas de variscita (cuentas, plaquetas perforadas, colgantes y ‘medallas’), entre otros materiales arqueológicos (Borrell *et al.*, 2019).

Entre 2020 y 2021, se llevaron a cabo dos campañas de exploración arqueológica, enfocadas a detectar posibles nuevas minas, en el mismo solar donde se habían ubicado las minas anteriores. Este sector se denominó preliminarmente y para este estudio como Nueva Área de Estudio (NAE, Figura 13).



Figura 13. Imagen de las nuevas superficies rebajadas para el estudio arqueológico y geológico en el sector de Les Ferreres (zona de estudio NAE).

1.3.2. Minas de hierro

En los últimos 30 años se han identificado más de 50 antiguas minas de hierro en el municipio de Gavà. Las minas se encuentran dentro de un cinturón de 2 km de largo y de 0,5 km de ancho entre Gavà y la localidad de Bruguers, al NO de Gavà (Figura 1). Hay dos zonas mineras principales concentradas en el barrio de Les Ferreres y la zona de Rocabrúna. De hecho, este último topónimo está relacionado con el color pardusco de las rocas ferrosas y en Cataluña se utiliza típicamente para identificar las zonas con minas de hierro desde la Edad Media.

El estudio geológico de la mayor parte de las minas de hierro se fue realizando a medida que avanzaban las excavaciones arqueológicas. Este aspecto fue importante para discriminar entre las minas de variscita del Neolítico (ver Díaz-Acha *et al.*, 2019b, 2020, 2022) y las minas de hierro más recientes, especialmente, donde ambos tipos de minas se encuentran cerca. En Gavà se pueden reconocer explotaciones mineras tanto artesanales como industriales. Sin embargo, no está claro si las minas industriales se desarrollaron en áreas que anteriormente se explotaban de manera artesanal. Todas las explotaciones de hierro se desarrollaron sobre rocas carbonatadas alteradas.

a) Zona de Les Ferreres

Una de las primeras explotaciones mineras íberas descubierta en Gavà, fue la mina 65 (Figura 14), que se abrió durante el mandato del emperador romano Trajano. La mina ha sido datada entre los siglos I y II dC en base a una moneda encontrada en su interior (Arenas *et al.*, 1989; Álvarez *et al.*, 1991). Consta de una gran trinchera (16,5 m de largo y 5,3 m de ancho) y en sus proximidades se encontró un pequeño pozo de prospección (la mina 63, interpretada como más antigua que la mina 65). Posteriormente, se encontraron tajos abiertos similares durante las excavaciones arqueológicas (en la mina 82; Estrada y Bosch, 1997), y algunos de los afloramientos de la parte sur de Can Badosa representan este estilo de operaciones mineras.



Figura 14. Imagen de la mina 65 en la zona de Les Ferreres.

Por otra parte, cuando se construían los cimientos de un edificio cerca de la avenida Pompeu Fabra en las afueras de Gavà se encontraron un gran número de pequeñas explotaciones artesanales (minas 97-101, 103-105). Además, se hallaron también cavidades kársticas pequeñas que no muestran evidencia creíble de operaciones mineras históricas (Molinàs, 2007).

La mayoría de las minas artesanales se desarrollaron como pozos verticales y, por lo tanto, están rellenas de desechos naturales. Aunque muchas de las minas no han sido excavadas por completo, han sido selladas y protegidas para facilitar futuras investigaciones arqueológicas. Estas minas consisten en pozos pequeños (de 1 a 3 m de profundidad) donde se excavaron directamente los minerales aflorantes. La sección de galerías y tajos tiende a ser redondeada y tiene menos de 1,5 m de diámetro. Sin embargo, las galerías son generalmente irregulares, debido a que los mineros extrajeron cuidadosamente la mayor cantidad posible de minerales de hierro.

Por lo tanto, la extracción de minerales y el trabajo en general dentro de estas minas era complicada. Posteriormente a la extracción del mineral de hierro, algunas minas sufrieron infiltraciones de agua que produjeron el desarrollo de espeleotemas de calcita.

b) Las minas de Rocabrúna

Campmany *et al.* (2004) aportan datos históricos sobre la actividad minera y el procesamiento del mineral por el sistema metalúrgico catalán en la zona durante la Edad Media. Las herrerías estaban ubicadas tanto en el centro de Gavà como en Bruguers; por lo tanto, lo más probable es que las fraguas fueran alimentadas con material extraído de las minas de Rocabrúna.

La actividad más antigua registrada en la zona corresponde al año 1068. En ese momento la zona se encontraba próxima a la frontera entre el condado de Barcelona y Al-Andalus, y se consideraba territorio en conflicto. Por tanto, los productos de las minas de hierro y las forjas asociadas podrían haber tenido una importancia estratégica en la guerra. Las actividades de minería y forja continuaron al menos durante los siglos XII y XIII, y cesaron a finales de la Edad Media (Campmany *et al.*, 2004). Las minas de Rocabrúna fueron reabiertas en 1770 y abandonadas nuevamente poco tiempo después (Campmany *et al.*, 2004). No hay datos sobre el sistema de explotación durante este período, pero probablemente los yacimientos fueron explotados mediante trincheras.

Durante el período que comprende desde 1860 a 1861 se reabrieron las minas para suministrar mineral de hierro a una fragua en Sants (Bauzá, 1861), hoy distrito de Barcelona. Durante este período las mineralizaciones fueron beneficiadas a cielo abierto en explotaciones de moderadas dimensiones (menos de 50 m de diámetro, Figura 15), pero la empresa minera quebró y cesó la explotación (Bauzá, 1861).

Durante el período 1876-1878 se realizaron nuevas operaciones, utilizando pequeños tajos abiertos en otros afloramientos de hierro del área. Las minas fueron explotadas nuevamente siguiendo el mismo sistema durante el período 1888-1908 y en ese momento el mineral se exportaba para ser procesado en Francia (Maureta y Thos, 1881). Sin embargo, las dimensiones de las minas explotadas entre el siglo XIX y principios del siglo XX permiten estimar una producción inferior a las 50.000 toneladas en total.

El último y más importante periodo de actividad de estas minas fue durante el periodo de autarquía de la dictadura franquista, durante las décadas de 1940 y 1950. Al final de este periodo cesó definitivamente la minería en la zona (Campmany *et al.*, 2004). Durante este período se construyeron unos túneles horizontales partiendo del fondo del tajo abierto. Uno de los túneles daba servicio a un gran rebaje para la explotación de los minerales de hierro. Una galería de reconocimiento partió del rebaje y encontró pequeñas vetas irregulares de mineral con distribución muy irregular, hecho que propició que la galería fuera posteriormente cerrada. Otras galerías exploratorias fueron planificadas sin demasiados criterios geológicos.

El mineral obtenido de estas galerías se enviaba a través de pozos a una planta inferior utilizada principalmente para la evacuación del mineral. Esta planta inferior consistía en un túnel de acceso con algunas galerías laterales para el reconocimiento del mineral. En estas galerías se demostró la continuidad de los yacimientos en profundidad, pero nunca fueron explotados a este nivel. El mineral se extraía por el socavón de esta mina y se enviaba a la planta de beneficio.



Figura 15. Vista de la entrada a la mina "Elvira" de Rocabruna, Gavà.

1.4. Problemas planteados y objetivos del proyecto de tesis

Desde los primeros estudios realizados en el área de Gavà han transcurrido muchos años. En este período se han excavado nuevas minas prehistóricas, tanto del Neolítico como de la Edad Antigua. Por consiguiente, era preciso comprobar si la cartografía geológica de las mineralizaciones podía aportar nuevos datos para la interpretación arqueológica de estas mineralizaciones.

En el caso de las mineralizaciones de hierro, la cantidad de información disponible era escasa, por lo que era importante poder disponer de información geológica sobre ellas.

Por otro lado, desde hace tiempo se ha planteado el origen supergénico de la variscita, en un entorno ácido, por lixiviado de fósforo procedente de niveles de apatito y aluminio proveniente de las micas de las pizarras encajantes. No obstante, las condiciones cambian en profundidad hacia medios más reductores y, evidentemente, esto podía tener algún tipo de relación con las características de las diferentes variedades de variscita. En consecuencia: ¿los cambios de coloración en la variscita mantenían relación con la profundidad? En función de ello, la pregunta era inmediata y tenía implicaciones arqueológicas relevantes: ¿podía deducirse la profundidad a la que se explotó una cuenta de variscita arqueológica de Gavà en función de su coloración u otras propiedades físicas? Pero, además, se planteaban otras preguntas importantes desde un punto de vista geoquímico. Por ejemplo, ¿Se da algún tipo de diferenciación geoquímica, en profundidad y respecto a la paleosuperficie topográfica, que pueda ayudar a acotar la profundidad de extracción de la muestra? Este tipo de depósitos son característicos por contener elementos de interés económico ¿Se dan enriquecimientos de algún tipo en el conjunto?

Por otra parte, durante mucho tiempo se ha asumido implícitamente que el mineral explotado era variscita en base a su composición química y a algunos datos obtenidos mediante difracción de polvo de rayos X. Aunque cabe tener en cuenta que, con la misma composición de $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se conocen diversos polimorfos y variedades en función de diversas características físicas (tamaño de grano, color, brillo, etc.). Por consiguiente, para una correcta comparación de las cuentas de Gavà con las de otras procedencias debía conocerse bien las características estructurales del mineral, conjuntamente con los aspectos geoquímicos.

A la vista de los antecedentes establecidos, puede entenderse que la resolución de muchos de los problemas geológicos planteados en el apartado anterior puede ser relevante a la hora de resolver enigmas arqueológicos. Por consiguiente, el objetivo general es el de aportar elementos geológicos (mineralogía, geoquímica de las mineralizaciones, geometría 3-D de las mineralizaciones) para la interpretación de problemas de significado arqueológico en las mineralizaciones de la zona de Gavà. La presente tesis doctoral se enmarca en la línea de investigación del Museo de Ciències Naturals de Barcelona de Geoarqueología y Arqueometría, en la línea de investigación del grupo de investigación MINRESOUR (SGR 1661) y en el proyecto CLT009/18/00044. Atendiendo a este objetivo general, pero también a los objetivos específicos, el proyecto de tesis se planteó en tres frases bien diferenciadas con objetivos específicos independientes.

Un primer objetivo específico fue identificar el marco geológico de los depósitos, en particular de las nuevas minas recientemente excavadas y faltas de estudio geológico, y determinar la distribución de las mineralizaciones en función de los elementos geológicos. Así pues, la primera fase consistió en revisar la geología descrita en la zona y realizar una nueva cartografía, a la vez que actualizar las descripciones geológicas de las minas estudiadas en las zonas de Can Tintorer, Les Ferreres y las minas de Rocabruna. La geología de la zona es complicada debido a la compleja deformación de los materiales del basamento del Paleozoico; por este motivo, y para poder entender y caracterizar los materiales de las minas, fue necesario este estudio geológico previo. Como resultado del mismo, en esta fase se publicaron dos artículos, uno centrado en el estudio de los depósitos de hierro y la minería asociada (Anexo 1) y el otro sobre los depósitos y minas de variscita.

Otro objetivo específico fue el de determinar la evolución geoquímica de las diferentes formas de mineralización de fosfatos del área. Este aspecto era importante para ver las diferencias geoquímicas que podrían darse entre elementos traza de variscita, procedentes de diversos niveles topográficos de la mina. Esta etapa, por tanto, se centró en el estudio geoquímico de los materiales de la zona del PAMiG. Se planteó y ejecutó un exhaustivo muestreo y subsecuente análisis de las mineralizaciones de fosfatos y de sus rocas encajantes. Se pretendía disponer de datos texturales, mineralógicos y geoquímicos del perfil de meteorización del Neógeno y un estudio de la mineralización supergénica asociada para obtener información relevante sobre la movilidad y redistribución de los elementos críticos durante la meteorización en ambientes ricos en fosfato. Asimismo, se buscó plantear una hipótesis del modelo genético de los depósitos y de los procesos que generaron la variscita y otros fosfatos y sulfatos presentes. Como resultado de esta fase se publicó un artículo (Anexo 3).

El último objetivo importante fue la propia caracterización mineralógica de la variscita, especialmente, en lo que respecta a sus variaciones de color. El estudio del color de la variscita podría aportar datos significativos sobre la zona de procedencia de los restos arqueológicos y de los ornamentos. En Gavà, la variscita se caracteriza por tener un amplio espectro de tonalidades verdes: blanquecino, verde oliva, verde musgo, verde manzana o también verde azulado. Este fuerte abanico de colores se puede distinguir perfectamente observando muestras geológicas frescas, pero también en los ornamentos y joyas neolíticas (cuentas, plaquetas perforadas, colgantes y medallas) recuperadas durante las excavaciones arqueológicas. Sin embargo, la variscita de Gavà es pobre en cromo III y vanadio III en comparación con otras muestras de varias localidades europeas como Pannecé (Francia) o Palazuelo de las Cuevas, San Vicente y El Bostal (Zamora, España). Las causas reales de la variación de color de la variscita de Gavà necesitaban de una investigación y en esta última etapa se han analizado y comparado materiales geológicos y muestras arqueológicas de Gavà para identificar las causas de la coloración variscita y avanzar en las implicaciones para el estudio e interpretación de los restos arqueológicos. Como resultado de esta parte de la investigación se publicó un artículo (Anexo 4).



2. METODOLOGÍA

2.1. Cartografía geológica y muestreo

Para la realización de la presente tesis doctoral se llevó a cabo la cartografía geológica de la zona noreste del municipio de Gavà en la cual afloran los materiales del Paleozoico y que engloba parte del casco urbano y de la sierra de Les Ferreres. Además, se realizaron trabajos de cartografía en el interior de la Mina Elvira de Rocabruna y las minas 3, 5, 7, 11, 16, 107, 108, 110 de la zona del PAMiG, y las minas 15, 83, 84 y 90 en la zona de Les Ferreres. Además, durante la campaña de exploración arqueológica realizada entre 2020 y 2021 en la zona de NAE (sector de Les Ferreres), se obtuvo una muestra geológica correspondiente a un nódulo verde, de dimensiones 7 x 6 x 2 cm, compuesto por fosfatos.

Paralelamente, se realizaron varias campañas de muestreo con el objetivo de:

- Reconocer las litologías características del área de estudio, con un resultado de 28 muestras obtenidas en materiales silúricos y devónicos.
- Caracterizar las mineralizaciones de las minas neolíticas, con especial énfasis en el muestreo de las fases minerales de color verde. Se obtuvo material de 171 puntos en las mineralizaciones del PAMiG.
- Estudiar el perfil de meteorización desarrollado y las mineralizaciones supergénicas asociadas. Se tomaron 19 muestras de las diferentes litologías en la mina 11, en la cual se tiene acceso a la mayor extensión del perfil de meteorización (Figura 16).

En resumen, como resultado de estas campañas se obtuvieron 218 muestras geológicas (Figura 17 y 18).

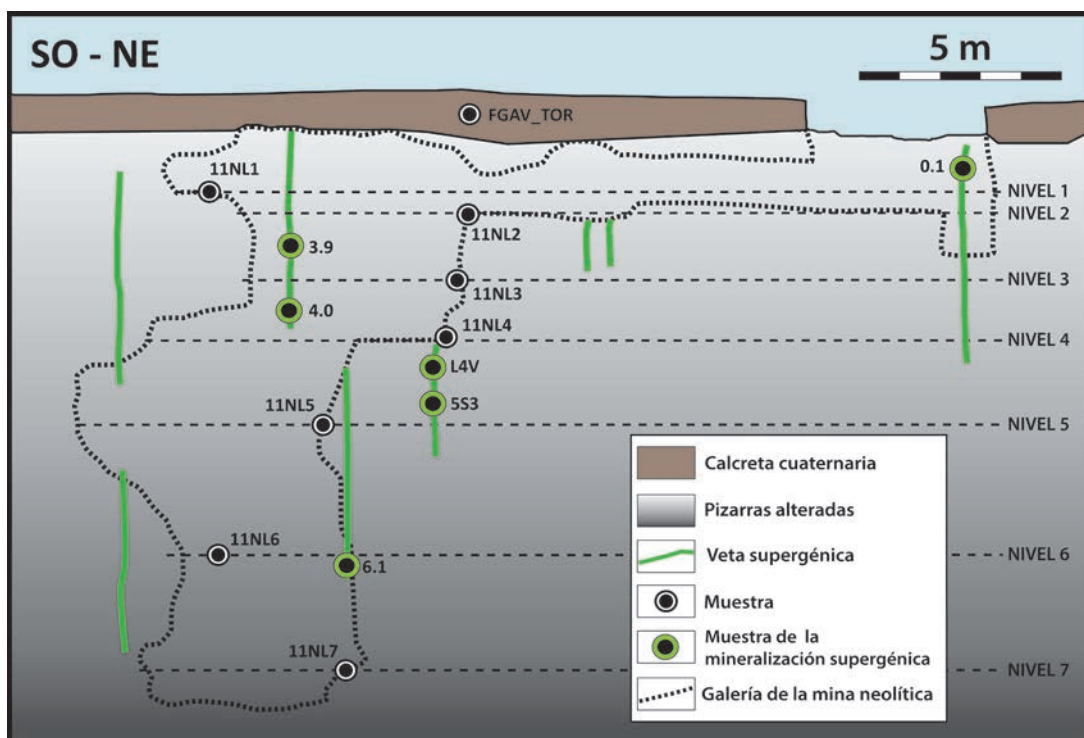


Figura 16. Perfil esquemático de las minas 3 y 11 del PAMiG en Gavà. Los niveles de explotación minera están detallados, así como la localización de las muestras obtenidas del perfil.



Figura 17. Detalle de 8 ejemplares representativos de los diferentes colores de la variscita que se encuentra en el PAMiG. Las siglas indican: identificación de la zona - el número de mina - la profundidad y número de muestra.

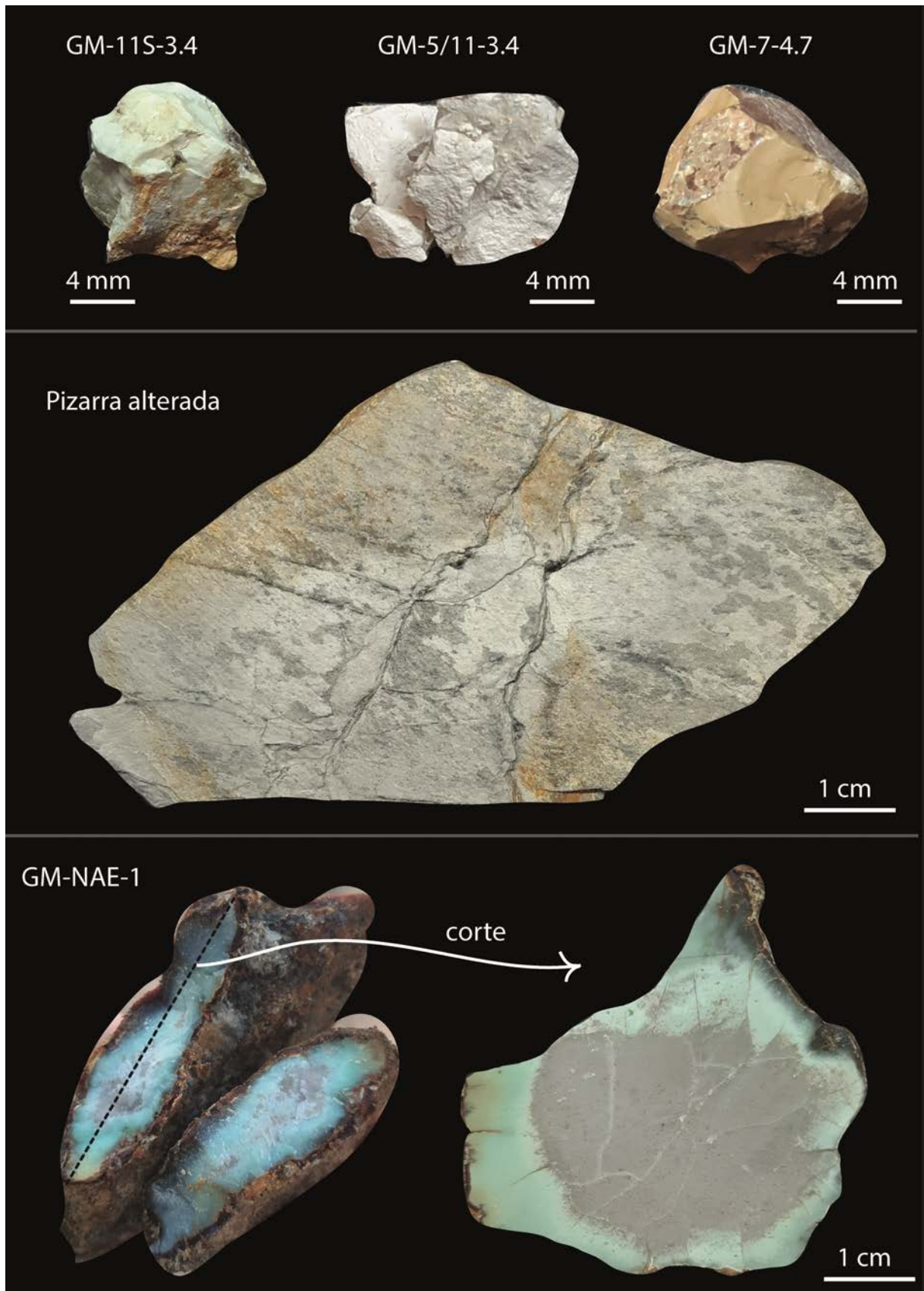


Figura 18. *Imagen superior: detalle de otros minerales hallados en el PAMiG. Centro: detalle de la pizarra silúrica alterada. Imagen inferior: detalle del ejemplar, entero y pulido, encontrado en la NAE en la zona de Les Ferreres, Gavà.*

De todas las muestras recogidas se prepararon:

- 23 láminas delgadas pulidas, representativas de los diferentes estilos de mineralización para su estudio mineralógico y textural, en el Laboratorio de Preparación Geológica y Paleontológica (LPGiP) del Museo de Ciencias Naturales de Barcelona (MCNB; Barcelona, España).
- 8 probetas metalográficas en las que se montaron 164 fragmentos de variscita para la realización análisis mineralógicos y composicionales. Estas también fueron preparadas en LPGiP del MCNB.
- 186 muestras se molieron en un mortero de ágata para producir polvo homogeneizado y aleatoriamente orientado con un tamaño de partícula inferior a 40 μm . Este material se analizó por difracción de polvos de rayos X (DRX) en los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona (CCiT-UB; Barcelona, España) y en el centro Geosciences Barcelona (GEO3BCN-CSIC, Barcelona, España).
- 14 muestras del perfil de meteorización (calcreta superficial, rocas encajantes y mineralizaciones supergénicas asociadas) se molieron en un mortero de ágata para su estudio geoquímico de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. Las muestras de fosfato supergénico se trituraron previamente y se examinaron al microscopio para seleccionar fragmentos puros. Los análisis se realizaron en los laboratorios ActLabs Activation Laboratories Ltd. (Ontario, Canadá).
- 27 muestras fueron también molidas para analizarlas mediante espectroscopía Raman en el Laboratorio de Arqueometría del Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH, Burgos, España).

Asimismo, se estudiaron diferentes tipos de materiales arqueológicos procedentes de la zona de Gavà para compararlos con las muestras geológicas. El museo de Gavà cedió, temporalmente, 20 elementos neolíticos de su colección. Estos se eligieron a partir de criterios de morfología (buscando superficies planas para evitar tener que realizar ningún pulido que comprometiera la muestra arqueológica) y, principalmente, por su color, procurando escoger piezas con diferentes tonalidades de verde. De las 20 muestras inicialmente seleccionadas, finalmente se estudiaron 16 piezas (11 de la mina 16 y 5 de la mina 85; (Figura 19)) presuntamente elaboradas como cuentas de collar entre las que había (perforadas y no perforadas) cuentas redondas, discoidales, placas rectangulares, y placas fragmentadas (Borrell y Estrada, 2009; Borrell y Orri, 2009; Bordas *et al.*, 2009).



Figura 19. Imagen de diferentes muestras arqueológicas cedidas para el estudio por el Museo de Gavà (adaptado de Díaz-Acha et al., 2022).

2.2. Caracterización mineralógica

2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Para conocer las fases de las mineralizaciones de Gavà se decidió estudiar las muestras mediante el DRX. Concretamente se buscó identificar la variscita y sus fases minerales así como estudiar la mineralogía de las pizarras alteradas y de las vetas de mineralización asociada (muestras geológicas). Las cuentas arqueológicas también se estudiaron mediante difracción de rayos X pero no se pulverizaron para evitar su destrucción.

Según si se trataba de muestras de mineralización o de roca encajante, un total de 186 muestras se analizaron con dos equipamientos diferentes:

- Las mediciones de DRX de los las mineralizaciones se realizaron utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO Alpha1 en los CCiT-UB. El difractómetro utilizó una radiación $\text{Cu K}\alpha 1$ incidente a 45 kV y 40 mA, y estaba equipado con un detector de PS con una amplitud de 2.113° . Los difractogramas se obtuvieron escaneando muestras de 4° a 80° (2θ), con un tiempo de escaneo de 50 s, un tamaño de paso de $0,017^\circ$ (2θ) y una rendija de divergencia variable. Los análisis de fase mineral semicuantitativos se obtuvieron mediante el perfil de refinamiento completo utilizando el software X'Pert de Malvern Panalytical.

- Las mediciones de las muestras de roca encajante se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Bruker-AXS D8-A25 Advance en el laboratorio de difracción de rayos X del Geosciences Barcelona (GEO3BCN-CSIC, Barcelona, España). El difractómetro estaba equipado con un tubo de rayos X de Cu de hasta 3 kW con foco punto/línea, goniómetro de gran diámetro (560 mm) y detector PSD ultrarrápido (modos 0D y 1D). Los escaneos DRX se adquirieron entre 4° y 65° (2 θ), en pasos de 0,02°. La identificación mineralógica y los resultados se obtuvieron utilizando el software X'Pert HighScore con Powder Diffraction File 2.0 de International Center for Diffraction Data (ICDD) y también mediante el perfil de refinamiento completo utilizando el software TOPAS 4.2.

Las muestras arqueológicas tienen una gran relevancia patrimonial y los materiales no pueden ser destruidos. Por lo tanto, su estudio se realizó mediante el uso de técnicas analíticas no destructivas. Aprovechando que la mayoría de los artefactos estudiados presentaban una superficie casi plana, su estudio mineralógico se realizó mediante DRX *in situ*, utilizando un difractómetro Bragg-Brentano, que medía sobre la muestra no procesada. Con esta configuración, el haz de rayos X era más grande que la superficie analizada y, por lo tanto, era posible un ensanchamiento del pico debido a la rugosidad de la muestra y a una ligera desalineación. A pesar de ello, estos resultados permitieron obtener información mineralógica fiable de una manera rápida y no destructiva. Estas medidas se realizaron en el GEO3BCN-CSIC utilizando un difractómetro Bruker D8-A25 (radiación CuK α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, a 40 kV y 40 mA) equipado con óptica TWIN-TWIN; un detector sensible a la posición lineal (PSD) Lynxeye; hendiduras de Söller; y un filtro de Ni para eliminar la radiación CuK β . Se recolectaron escaneos de 4° a 65° (2 θ), con un tiempo de integración equivalente de 192 s, tamaño de paso de 0.035° (2 θ) y rendija de divergencia fija. La identificación de las fases minerales se realizó utilizando el software DIFFRAC.EVA en combinación con el archivo de difracción de polvo (PDF-2) y la base de datos abierta de cristalografía (COD).

2.2.2. Espectroscopía Raman

La espectrometría Raman se utilizó tanto en muestras geológicas como arqueológicas. Por un lado, 27 muestras geológicas se analizaron con espectroscopía Raman en el Laboratorio de Arqueometría del CENIEH (España). El equipo utilizado fue un espectrómetro Raman confocal DXR Thermo Fisher trabajando con una longitud de onda láser de 532 nm (luz verde). Para mejorar la relación señal-ruido espectral, se realizaron 60 acumulaciones en un tiempo de exposición de 10 s en cada posición de muestreo. Se compiló un conjunto de espectros Raman con potencias láser en la muestra de 0,1, 0,5 y 1 y 2 mW y, finalmente, se seleccionó una potencia láser operativa de 1 mW.

En las muestras arqueológicas también se realizaron análisis con Raman dado que se trata de una técnica no destructiva y permite preservar su integridad y valor patrimonial. Se utilizó un espectrómetro dispersivo Jobin-Yvon LabRam HR 800 acoplado al microscopio óptico Olympus BXFM (Figura 18) con una fuente láser de excitación que emite a 532 nm de los CCIT-UB. La potencia del láser en la muestra fue de 5 mW y los objetivos del microscopio utilizados fueron de 100x y 50x.

2.2.3. Microscopio electrónico de barrido

Con el fin de realizar un estudio mineralógico y textural de las muestras geológicas, se utilizó un microscopio electrónico de barrido ambiental (SEM), Quanta 200 FEI, XTE 32/D8395, equipado con un espectrómetro de dispersión de energías de rayos X (EDS) de los CCiT-UB. Las condiciones de operación fueron un voltaje de aceleración de 15–20 kV y una corriente de haz de 5 nA. También se tomaron micrografías electrónicas de detalle con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL JSM-7100 localizado en los mismos los CCiT-UB.

2.2.4. Microsonda electrónica (EMPA)

Los análisis de microsonda electrónica (EMPA) se realizaron usando un equipamiento modelo JEOL JXA-8230 equipado con cinco espectrómetros de dispersión de longitud de onda (WDS), un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) y un detector de EDS de deriva de silicio, localizado en los CCiT-UB.

Se realizaron 231 análisis puntuales. Las condiciones de trabajo fueron voltaje de aceleración de 15 kV, una corriente de haz de 10 nA y un haz enfocado, para lograr la mejor resolución lateral. Los tiempos de conteo oscilaron entre 20 y 40 s, tanto para los picos como para el fondo. Los estándares analíticos incluyeron silicatos, óxidos y elementos de las tierras raras (REE) naturales y sintéticos: diópsido (Ca $K\alpha$, Si $K\alpha$), espinela (Al $K\alpha$), $RbTiOPO_4$ (P $K\alpha$), periclasa (Mg $K\alpha$), hematites (Fe $K\alpha$), ortoclasa (K $K\alpha$) y celestina (S $K\alpha$). Se utilizó el procedimiento de corrección XPP para convertir las relaciones de intensidad de las muestras en concentraciones. Las fórmulas estructurales se calcularon considerando hierro total como hierro III, 4 oxígenos para la variscita y la fosfosiderita, 7 oxígenos para la halloysita, 12 oxígenos para el apatito y 59 oxígenos para la perhamita.

2.4. Geoquímica de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas

El estudio geoquímico de las muestras se realizó mediante el análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas de 14 muestras obtenidas a lo largo del perfil de meteorización. El análisis del contenido de elementos mayoritarios (silicio, titanio, aluminio, hierro, manganeso, magnesio, calcio, sodio, potasio y fósforo) se realizó mediante espectroscopía de emisión de plasma acoplada inductivamente por fusión (ICP-ES). Los elementos minoritarios y traza (escandio, berilio, vanadio, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, galio, germanio, arsénico, rubidio, estroncio, circonio, niobio, molibdeno, plata, indio, estaño, antimonio, cesio, bario, bismuto, REE (lantano-lutecio, itrio), hafnio, tántalo, tungsteno, talio, plomo, torio y uranio), se determinaron mediante espectrometría de masas acoplada inductivamente por fusión (ICP-MS).

2.5. Estudio de la coloración

Para conocer el origen de las variaciones del color de la variscita, los análisis geoquímicos se complementaron con la utilización del colorímetro. Además, el estadio de oxidación del Fe en la variscita se analizó mediante el uso de espectroscopía Mössbauer.

2.5.1. Colorímetro

Para determinar cuantitativamente la variación de coloración de la variscita se analizaron 16 elementos arqueológicos y 12 muestras geológicas mediante el uso de un espectrocolorímetro portátil RM200QC (X-rite Inc., Grand Rapids, Michigan, EEUU). Las medidas se tomaron sobre muestras secas, seleccionando la superficie más regular y representativa posible. La reproducibilidad y homogeneidad de las medidas se comprobaron repitiendo todas las medidas dos veces y midiendo diferentes puntos en las muestras. El diámetro de las áreas circulares medidas se fijó generalmente en un diámetro de 4 mm para evitar irregularidades en la superficie y la presencia de pequeñas venas o impurezas no representativas. Ocasionalmente, para muestras grandes y de color homogéneo, se tomaron medidas que cubrían áreas circulares de 8 mm de diámetro.

Los colores medidos se obtuvieron como códigos del Sistema de Color Natural (SCN) y se transformaron en valores hexadecimales de color, así como en tripletes RGB para fines de análisis y representación. El espacio de color RGB expresa colores con tripletes RGB que indican la combinación de rojo (R), verde (G) y azul (B) para producir un color determinado. Los valores de los componentes oscilan entre 0 y 255. Como RGB es un modelo de color aditivo, el blanco se representaba con (255, 255, 255) y el negro con (0, 0, 0).

2.5.2. ^{57}Fe Espectroscopía Mössbauer

Con el fin de conocer la incidencia del estado de oxidación del hierro en el color de la variscita, se seleccionaron tres muestras de variscita previamente bien caracterizadas mediante DRX y EMPA, y que contenían cantidades significativas de hierro, para su análisis mediante espectroscopía Mössbauer. Las muestras consistían en polvo del mineral que contenía alrededor de 5 mg Fe/cm². Los espectros se registraron a temperatura ambiente (RT) y baja temperatura (LT, 77 K) en una geometría de transmisión utilizando una fuente de rayos γ $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, montada en un transductor electromagnético vibrante de aceleración constante convencional (forma de velocidad triangular). Se utilizó una lámina de hierro natural como estándar para la calibración de la velocidad. Los datos experimentales se analizaron mediante un método de ajuste de mínimos cuadrados (programa MOSFIT no publicado; proporcionado por J. Teillet y F. Varret, Université de Le Mans, Francia) a funciones de Lorentzian y los valores de desplazamiento de isómeros (δ) hacen referencia al α -Fe a temperatura ambiente.



3. RESULTADOS

3.1. Cartografía geológica de la zona y de detalle

3.1.1. Gavà y la sierra de Les Ferreres

Fruto de la campaña de cartografía geológica, que se realizó en el noreste del municipio de Gavà, se han elaborado dos mapas geológicos. El primero (Figura 20a) es un mapa genérico de la zona urbana y de la sierra de Les Ferreres y el segundo (Figura 20b) es un mapa detallado de la zona urbana, con el fin de para conocer la geología de las áreas de estudio de Can Tintorer y de Les Ferreres.

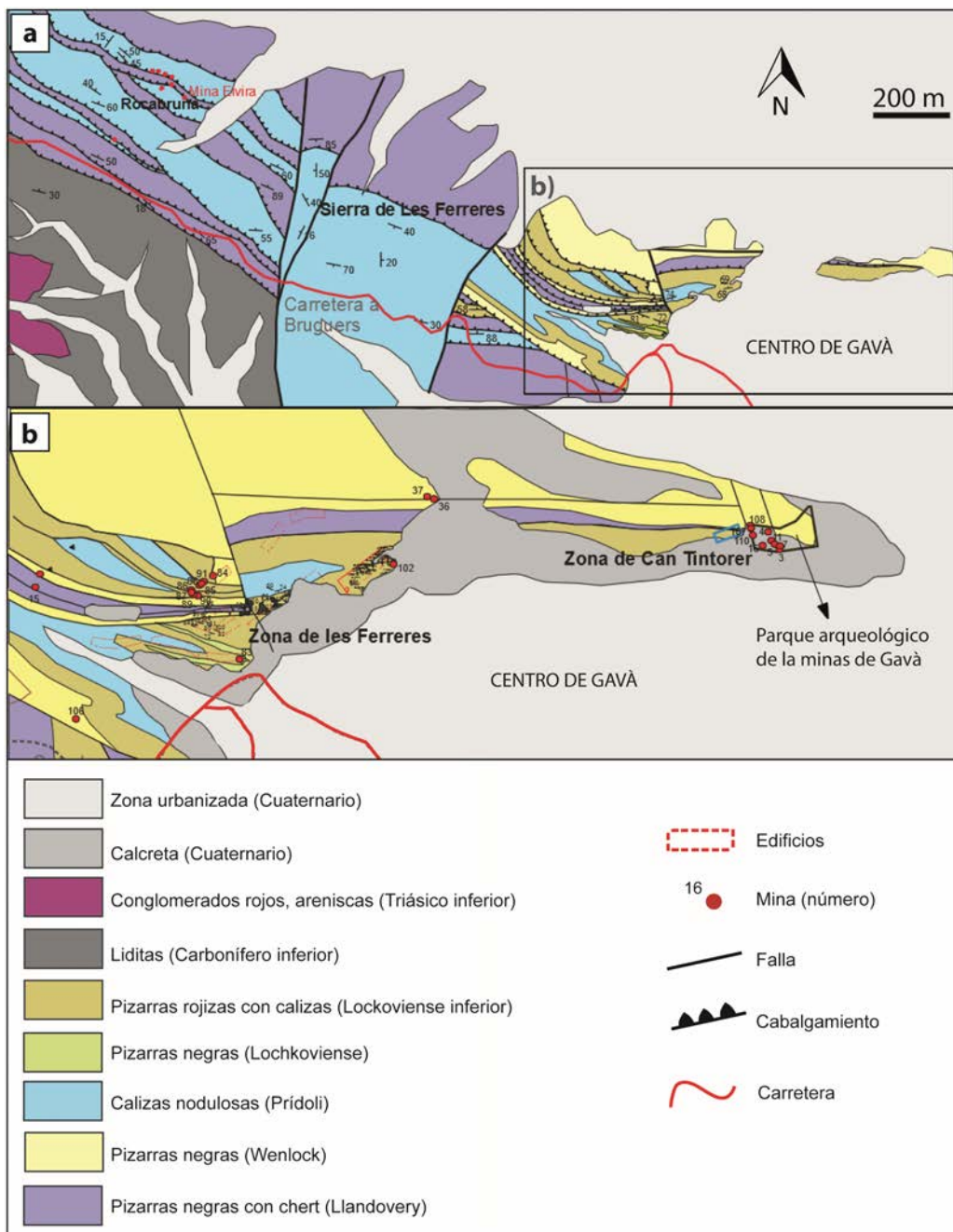


Figura 20. (a) Mapa geológico de la zona de Gavà-Rocabruna con indicación de las minas de hierro y afloramientos de hierro de este sector. (b) Mapa geológico del área de estudio, con la distribución de las minas neolíticas (modificado de Díaz Acha et al., 2019a y b).

3.1.2. Mina “Elvira” de Rocabruna

En los yacimientos del área de Rocabruna (al suroeste de la localidad de Bruguers; Figura 1) se formaron grandes volúmenes de goethita por reemplazamiento de carbonatos del Prídoli. Las calizas del Prídoli se encuentran en este sector cabalgadas por pizarras silúricas, de tal modo que los procesos de alteración supergénicos afectaron a ambas litologías. En una etapa tardía se formaron fosfatos de hierro, tanto nódulos como venillas que llenan pequeñas grietas a lo largo de los cuerpos de goethita, principalmente hasta unos 2 m por debajo del contacto con las pizarras del Silúrico. Además, la jarosita y la alunita son minerales comunes en el contacto entre las pizarras cabalgantes y los yacimientos de hierro. La jarosita se encuentra formando agregados masivos criptocristalinos amarillentos o verdosos que pueden asociarse con fosfatos ricos en hierro, como calcioferrita, tinticita y dufrenita. La alunita también se encuentra como masas criptocristalinas terrosas blancas a lo largo de la superficie de cabalgamiento (Figura 21 y 22).

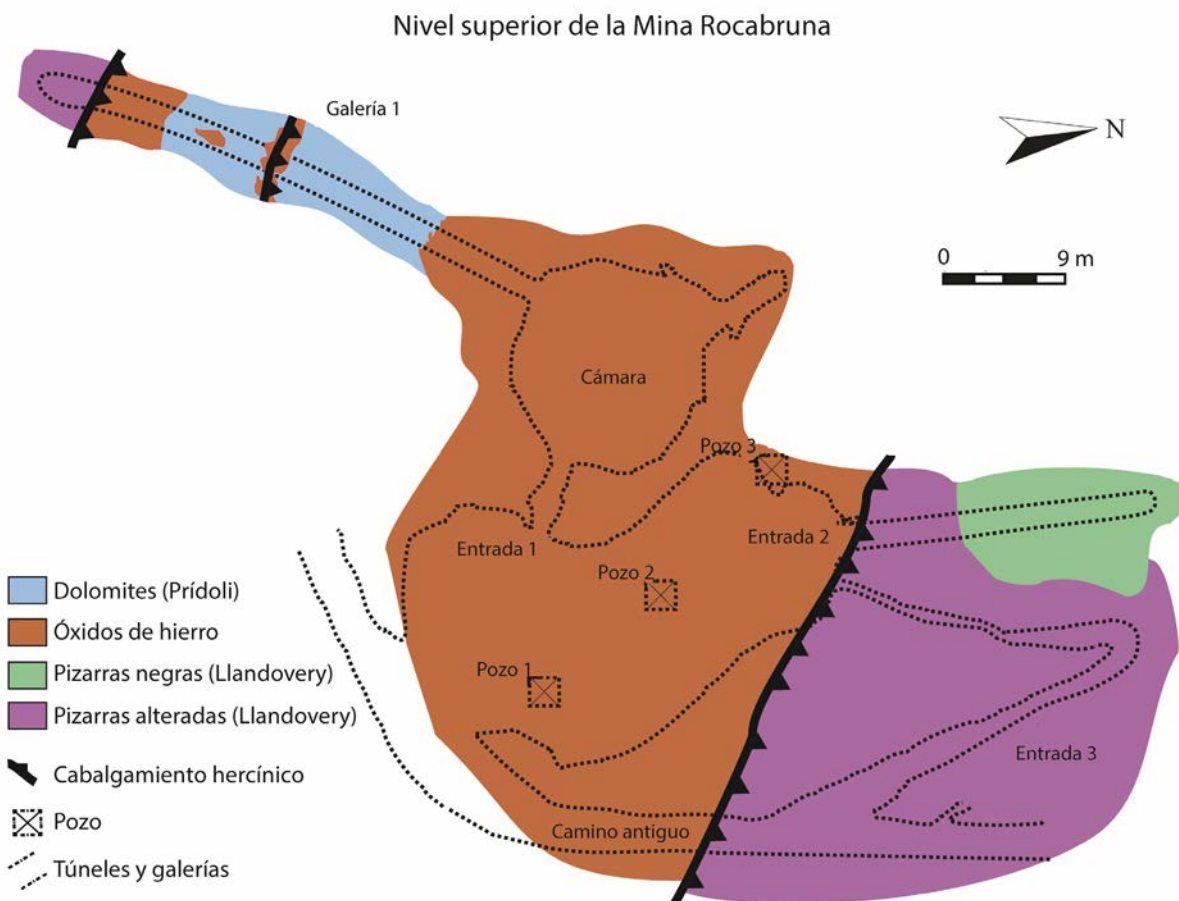


Figura 21. Cartografía geológica de la trinchera abierta del siglo XIX y niveles superiores de la década de 1940 en las minas de Rocabruna (modificado de Díaz Acha et al., 2019a).

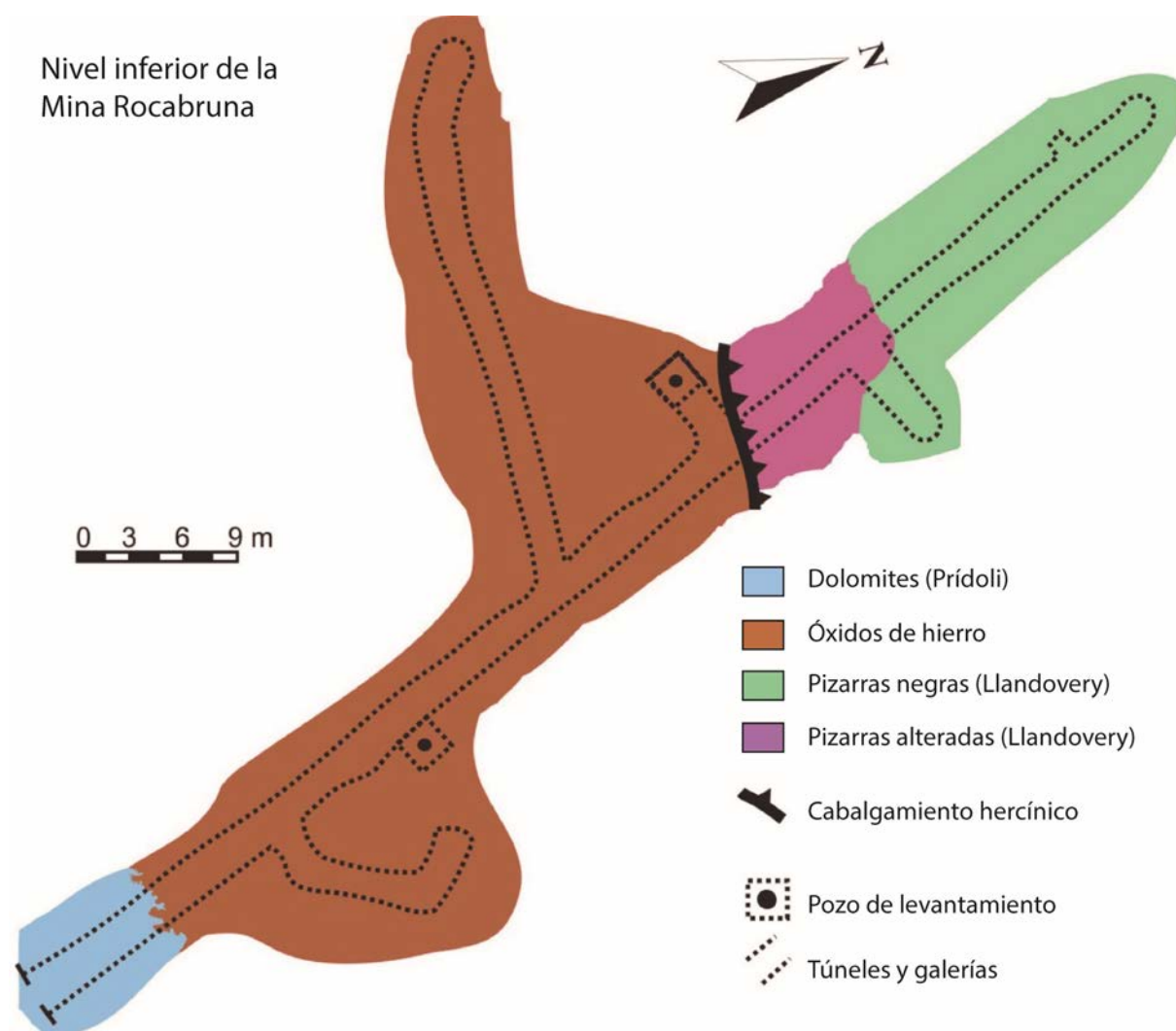


Figura 22. Cartografía geológica del nivel inferior abierto en la década de 1940 en las minas de Rocabruna (modificado de Díaz-Acha et al., 2019a).

3.2. Caracterización mineral y geoquímica de las rocas encajantes

El estudio de las pizarras blanqueadas del Llandovery a lo largo del perfil, a través de la difracción de rayos X reveló el predominio en las mismas de halloysita como componente dominante, con cuarzo como accesorio y jarosita en cantidades más bajas. Estas pizarras no muestran variaciones mineralógicas significativas entre los diferentes niveles del perfil (Anexo 5).

A través del SEM-BSE se observó que la jarosita se presenta en las pizarras reemplazando a pirita framboidal primaria (Figura 23a-c). Los cristales de jarosita en estos framboides alterados son de grano fino (menos de $5\ \mu\text{m}$) y tienen forma romboédrica (Figura 23a). El cuarzo y la halloysita son criptocristalinos. Los niveles de chert se componen principalmente de cuarzo criptocristalino mezclado con materia orgánica, con pequeñas cantidades de framboides de pirita localmente preservada y cristales de monacita-(Ce) y xenotima-(Y), dispersos aleatoriamente entre los niveles de chert (Figura 23b-f).

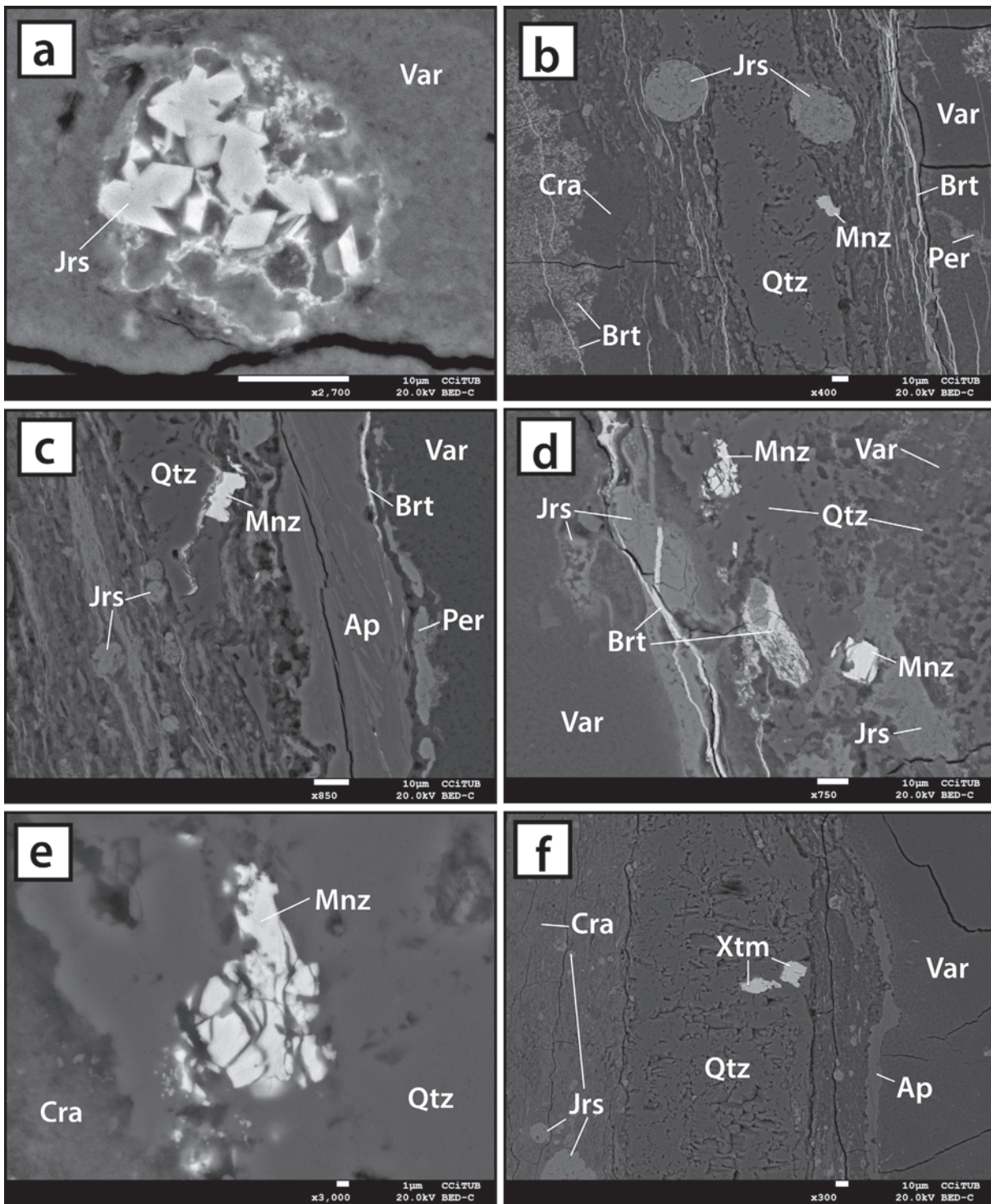


Figura 23. Características mineralógicas y texturales de las pizarras del Llandovery y la mineralización supergénica asociada; Imágenes SEM-BSE. (a) Pirita framboidal reemplazada inicialmente por jarosita (Jrs) y finalmente por variscita (Var). Nótese la morfología romboédrica de los cristales de jarosita. (b) Jarosita (Jrs) pseudomórfica de framboides de pirita dispersos entre el material arcilloso y chert (Qtz). En el chert hay diseminaciones de monacita-(Ce) (Mnz); el conjunto está atravesado por vetas de barita (Brt), variscita (Var), cran-dallita (Cra) y perbamita (Per). (c) Imagen similar a la anterior, con una veta de apatito (Ap). (d) Imagen similar a la anterior, con vetas de jarosita (Jrs). (e) Detalle de la anterior, en la que se muestran pequeños cristales de monacita-(Ce). (f) Granos de xenotima-(Y) (Xtm) diseminados en niveles de chert. Extraído de Díaz-Acha et al. (2020).

Paralelamente, se analizó la composición de roca total de elementos mayoritarios y traza para las diferentes litologías del perfil de Gavà (Anexo 6):

- El nivel de calcretas del Cuaternario, situado sobre el perfil de meteorización, no presenta anomalías composicionales significativas. Contiene 38,7 % en peso de óxido de calcio, con proporciones de óxido de silicio (hasta 12,24 % en peso), óxido de hierro III (hasta 5,71 % en peso) y óxido de aluminio (5,71% en peso).
- Las muestras de pizarras del Llandovery no muestran anomalías de composición que puedan estar relacionadas con la meteorización. En general, se componen principalmente de sílice, con contenidos de óxido de silicio que oscilan entre 81,3 y 92,26 % en peso. Los contenidos de óxido de aluminio también son elevados, estando relacionados con la presencia de filosilicatos, y oscilan entre 3,3 y 8,6 % en peso, mientras que los contenidos de óxido de hierro III son de hasta 4,41 % en peso. En la composición de oligoelementos de las pizarras alteradas destaca el enriquecimiento general y significativo en vanadio (hasta 718 ppm) y bario (hasta 1494 ppm).

3.3. Caracterización mineral y geoquímica de la mineralización supergénica

3.3.1. Caracterización mineral

a) Resultados de la difracción de polvo de rayos X

La mayoría de los espectros de DRX de las muestras geológicas de las minas muestran picos de difracción amplios, lo que indica una mala cristalinidad de los minerales. En su mayoría, las muestras de fosfatos color verdoso corresponden a variscita criptocristalina. Las muestras con tonos de verde pálidos o amarillentos contienen diferentes proporciones de crandallita, jarosita, fosfosiderita, alunita, goethita y cuarzo (Anexo 7). Los minerales arcillosos como caolinita, halloysita, endellita (halloysita-10 Å) y esmectita son relativamente abundantes, pudiendo conformar vetas verdosas fácilmente confundibles en el campo con algunas variedades de variscita pobremente coloreadas; también aparecen mezclados con los fosfatos en proporciones muy variables (Anexo 7).

En todos los casos, los difractogramas de rayos X de variscita se ajustan a la referencia XRD 00-025-0018 (“Powder Diffraction File, versión 2; Joint Committee of Powder Diffraction Standards”, 2000), descrita por (Salvador y Fayos, 1972) como variscita “tipo Messbach, VM”. Este tipo de variscita presenta un grupo espacial ortorrómbico Pcab con los siguientes parámetros de red: $a = 9.90$, $b = 9.65$ y $c = 17.18$ Å; y se puede distinguir de la variedad de variscita tipo (VL) porque ésta tiene un parámetro c igual a 8.55 Å (Salvador y Fayos, 1972). Las diferencias entre ambos tipos de variscita se detectan mediante DRX y espectroscopía infrarroja, y tienen su origen en diferencias en la distribución de las moléculas de agua y en la simetría de los aniones PO_4^{3-} (Salvador y Fayos, 1972).

b) Resultados de los análisis de espectroscopía Raman

De las 27 muestras de minerales verdes analizadas con espectroscopía Raman en el Laboratorio de Arqueometría del CENIEH (Burgos, España) se utilizaron algoritmos de clasificación para caracterizar la variscita de la mina de origen y en profundidad del complejo minero de Gavà.

De entre todos los posibles algoritmos existentes, seleccionaron y describieron aquellos que son capaces de mostrar la importancia de cada atributo en el proceso de clasificación. Estos algoritmos contienen atributos seleccionados relacionados con características espectrales significativas observadas en el espectro Raman de la variscita. La mayoría de estos números de onda de banda, como los de 1081, 1006, 397 o 101 cm^{-1} , aparecen como hombros en las principales bandas de variscita que, en algunos casos, se han relacionado con la proporción de Al/Fe^{+3} u otros cationes en la estructura de la variscita, así como impurezas o la presencia de diferentes especies de PO_4 (Díez-Pastor *et al.*, 2018). En cuanto a los resultados de clasificación, para la clase de minas el algoritmo SVM fue particularmente útil y la clasificación fue bastante precisa (aproximadamente 90%) (Díez-Pastor *et al.*, 2018).

c) Química mineral

La obtención de microanálisis precisos de los minerales de Gavà es muy compleja considerando la naturaleza criptocristalina de las fases. Además, los agregados minerales son generalmente porosos y presentan mezclas estrechas con otras fases. Los valores bajos del porcentaje en peso total (también cuando se incluye el agua calculada) son consecuencia de la textura criptocristalina y porosa de estos agregados. Hay que añadir que el volumen de excitación del haz electrónico fue mayor que el tamaño de grano de los minerales analizados. Por lo tanto, las variaciones en las proporciones de muchos componentes del análisis de variscita pueden atribuirse parcialmente a las mezclas con los minerales circundantes.

Las variaciones más notables de la variscita ocurrieron en su contenido de Fe_2O_3 , que osciló entre 0,5 y 6 % en peso, que corresponde a la solución sólida variscita-strengita (Anexo 8). Ocasionalmente, puede estar presente un contenido variable de SiO_2 . Sin embargo, las imágenes SEM-BSE combinadas con los resultados DRX sugieren que estas variaciones pueden ser producidas por mezclas de cuarzo, caolinita, halloysita o de diferentes proporciones de otros silicatos (Figura 24).

Sin embargo, los resultados más significativos de los análisis de microsonda son los relacionados con elementos menores. Los valores de Cr_2O_3 están en el nivel de trazas, mientras que la mayoría de ellos están por debajo del límite de detección de la microsonda y los valores más altos alcanzan el 0,17 % en peso (Anexo 8). Se detectaron valores bajos similares en el caso de V_2O_3 , alcanzando hasta 0,14% en peso.

La fosfoserita se puede enriquecer en CaO (hasta un 10 % en peso) y Al₂O₃ (hasta un 8 % en peso); la crandallita también se puede enriquecer en Fe₂O₃ (hasta 2% en peso). Los contenidos relativamente altos de CaO registrados en algunas muestras pueden deberse a mezclas de calcita criptocrystalina o apatito intersticial, y a la presencia de perhamita criptocrystalina. De manera similar, las altas cantidades de SiO₂ en la perhamita criptocrystalina pueden explicarse por diseminaciones de cuarzo criptocrystalino. Los REE no se detectaron en ninguna de las fases analizadas con EDS ni EMPA.

Los silicatos laminares están fuertemente enriquecidos en Fe₂O₃ (hasta 10 % en peso), lo que puede explicar el color marrón verdoso del mineral en algunas vetas, y CaO (hasta 1,4% en peso en prácticamente todos los puntos analizados (Anexo 8).

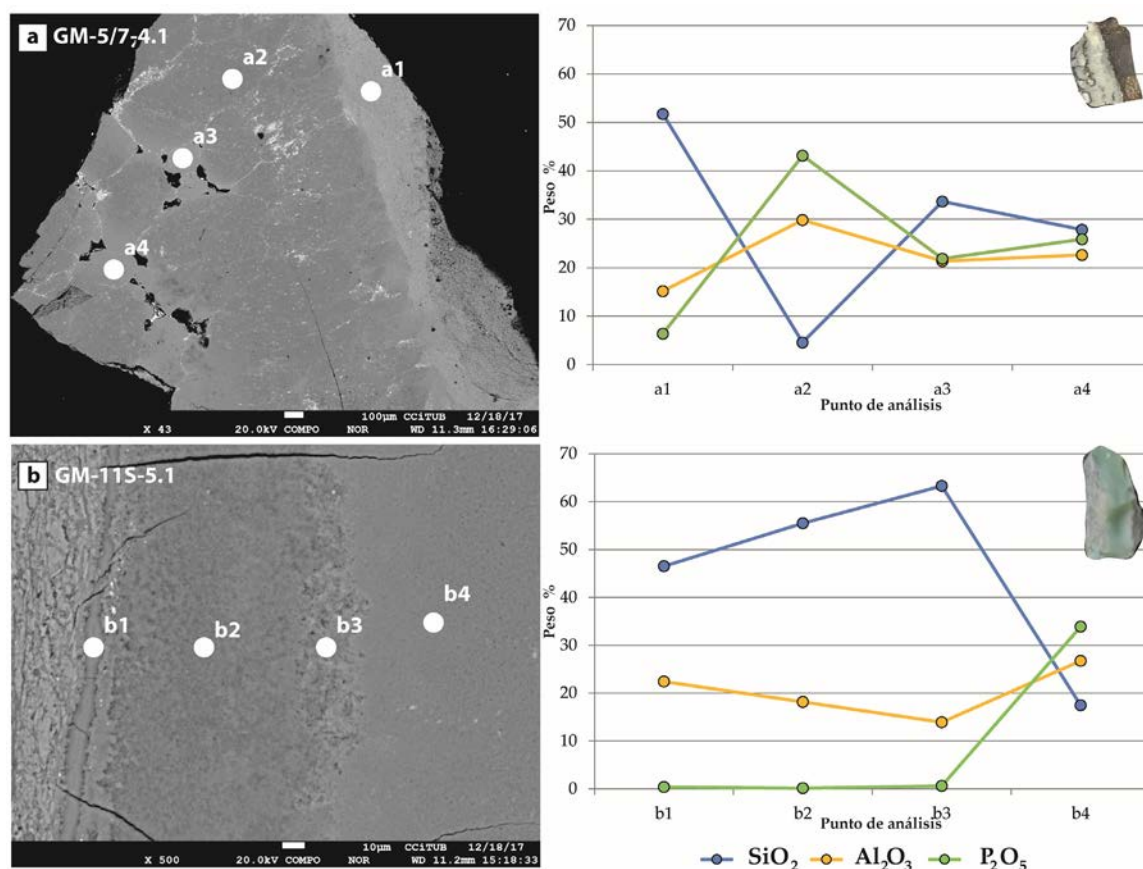


Figura 24. Imágenes SEM (electrones retrodispersados, BSE) con indicación de puntos de análisis EMPA etiquetados: (a) veta de variscita compleja (el contacto con la pizarra encajante se encuentra en el lado derecho de la imagen) con una primera banda compuesta por mezclas de caolinita y cuarzo. La parte más interna de la veta está formada por mezclas de variscita con menores proporciones de cuarzo, y está atravesada por vetillas formadas por mezclas de variscita y cuarzo. La composición de los diferentes puntos analizados no es estequiométrica y corresponden a mezclas en distintas proporciones de cuarzo, caolinita y variscita; (b) Unidad bandeada en la que es posible distinguir en detalle las mezclas de diferentes fases minerales. La parte más oscura está formada por mezclas de cuarzo y caolinita; el más brillante, a la derecha, está compuesto por mezclas criptocrystalinas de cuarzo y variscita. Los valores de P₂O₅ están ausentes en los tres primeros puntos; las composiciones obtenidas nunca corresponden a composiciones estequiométricas y están producidas por mezclas de cuarzo y caolinita en los tres primeros puntos y por mezclas de cuarzo y variscita en el último. Modificado de Díaz-Acha et al. (2022).

3.3.2. Estudio textural

Los estudios texturales de la mineralización de vetas supergénicas revelaron una secuencia compleja de relleno de las vetas. Se encontraron dos tipos de vetas: por un lado, vetas con contenido de esmectita que son las dominantes en las partes menos profundas del perfil (niveles 1-3) y, por otro lado, vetas de fosfatos ricos en aluminio, predominantes en el sección media y profunda del depósito, especialmente entre los niveles 3 y 7. La esmectita de las vetas menos profundas se asocia comúnmente con cantidades significativas de halloysita, así como con menor cantidad de cuarzo, jarosita, barita y menores proporciones de fosfosiderita y variscita.

El relleno de las vetas, en el caso del conjunto de fosfatos ricos en hierro, consiste en bandas alternantes de fosfosiderita y fluorapatito, criptocristalinas y coloformes, cada una de hasta 20-30 μm de espesor, asociadas a bandas de jarosita y cuarzo criptocristalino de hasta 5 μm de espesor (Figura 25a). Además, algunas de estas bandas están atravesadas por vetas tardías de halloysita y barita, que pueden presentarse como secciones alargadas de cristales tabulares de hasta 40 μm de largo (Figura 25a,b).

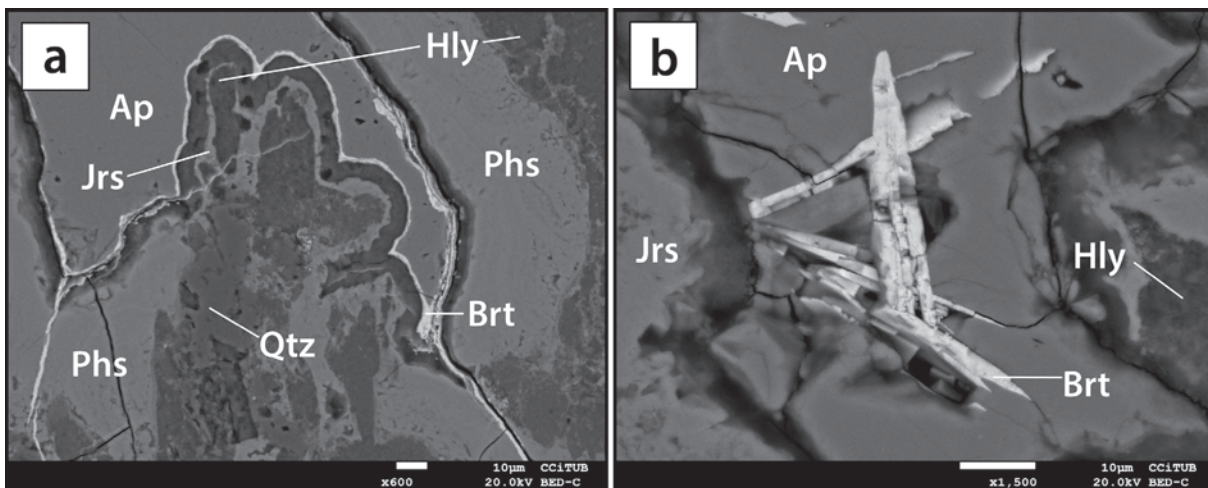


Figura 25. Detalle de las vetas de fosfato de los niveles superiores. (a) Fosfosiderita criptocristalina (Phs) asociada a fluorapatito (Ap), cuarzo criptocristalino (Qtz) y jarosita (Jrs) que definen una textura coloforme. También es posible distinguir halloysita microcristalina (Hal) con finas bandas de barita (Brt) relleno de fisuras secundarias. (b) Detalle de agregados aciculares de barita (Brt) dentro de una veta de fluorapatito (Ap) asociada con jarosita (Jrs) y halloysita (Hal). Extraído de Díaz-Acha et al. (2020).

En el caso de la mineralización de fosfatos de la parte media y profunda del perfil las imágenes SEM basadas en BSE revelaron:

- (1) niveles de fosfatos formados por fluorapatito criptocristalino coloforme de hasta 200 μm de espesor (Figura 23c), pudiendo contener también materia orgánica dispersa de grano fino y cantidades menores de framboides de pirita. Los niveles de fluorapatito pueden ser reemplazados por mineralización supergénica de fosfatos secundarios, muy especialmente variscita, a lo largo del perfil de meteorización. El reemplazo de las vetas es progresivo e irregular desde el contacto de la veta con la roca encajante hacia el núcleo de las vetas (Figura 23c,d,f y 29c).

(2) que las muestras de Gavà consisten en agregados criptocristalinos, ya que la mayoría de los tamaños de grano estaban muy por debajo de 1 μm de diámetro. En detalle, las venillas pueden presentar una textura interna simple, estando formadas por agregados monominerálicos homogéneos y, en ocasiones, atravesados por venillas posteriores de otros minerales (Figura 26a). Sin embargo, la mayoría de las venillas tienden a presentar estructuras internas complejas. Una textura típica consiste en mezclas íntimas de diferentes minerales criptocristalinos con una distribución irregular, reemplazadas por intervalos sucesivos de otros minerales criptocristalinos mixtos (Figura 26b,c).

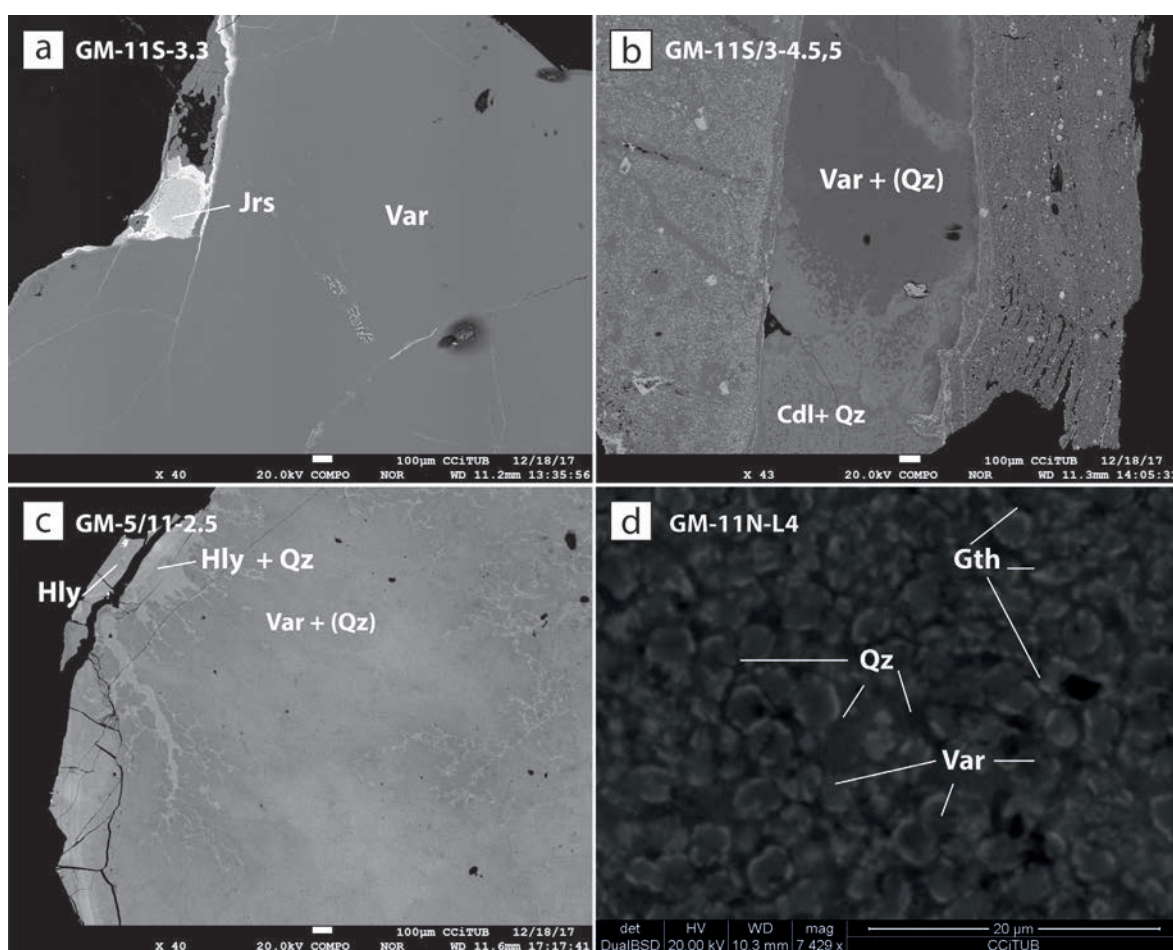


Figura 26. Imágenes SEM de diferentes muestras verdosas del área de Gavà: (a) Variscita criptocristalina (*Var*) homogénea vetada y sustituida por jarosita (*Jrs*); las venas más brillantes están formadas por goethita; (b) Venillas constituidas por mezclas de variscita (*Var*) con menores proporciones de cuarzo (*Qz*); en conjunto se reemplaza por una mezcla de crandallita (*Cdl*) con cuarzo (*Qz*); (c) Agregados masivos de mezclas criptocristalinas de variscita (*Var*) con proporciones de cuarzo minoritario (*Qz*), reemplazados por mezclas de halloysita (*Hly*) y cuarzo (*Qz*); la halloysita se vuelve dominante en el contacto de la veta con la roca encajante (a la izquierda de la imagen); (d) Plaquetas de goethita (*Gth*) encontradas en el contacto entre nódulos de variscita (*Var*) y cuarzo (*Qz*). Modificado de Díaz-Acha et al. (2022).

(3) que cuando se examinaron con mayor aumento, también se reconocieron mezclas de grano fino en muchas de las unidades aparentemente homogéneas. Por ejemplo, una de las muestras más estudiadas de color verde está formada por nódulos de variscita criptocristalina en una masa constituida fundamentalmente por sílice criptocristalina; diminutas plaquitas de goethita están en el contacto entre ambos minerales (Figura 26d).

(4) que la crandallita también se presenta como bandas de hasta 100 μm de espesor con granos diseminados de barita microcristalina (Figura 23b–d).

3.3.3. Geoquímica de roca total

La composición de diferentes vetas de fosfato alojadas en pizarras del Llandovery ha sido analizada a diferentes profundidades en el perfil de meteorización (Figura 16). Las vetas más profundas (entre los niveles 3 y 7) se componen principalmente de variscita y, por lo tanto, en su mayoría están enriquecidas en aluminio, con contenidos de Al_2O_3 de 20,28 a 24,61 % en peso. Sin embargo, la muestra GAV0.1 (Anexo 8), que se obtuvo en la entrada de la mina cerca de la superficie, está compuesta principalmente de fosfosiderita. En consecuencia, los contenidos de Fe_2O_3 son más altos que los contenidos de Al_2O_3 (32,85 % en peso y 3,26% en peso, respectivamente; Anexo 8).

En comparación con las pizarras alteradas (Anexo 6), la composición de los elementos traza de las vetas de fosfato supergénico se caracteriza por un enriquecimiento significativo en elementos críticos, como el escandio (hasta 219 ppm) y el galio (hasta 72 ppm). De este modo, las muestras de fosfatos supergénicos tomadas en los niveles de mina más profundos presentan un enriquecimiento significativo en REE, (hasta 281,7 ppm $\sum\text{REE}$; Figura 27) mientras que las muestras más someras se empobrecen en REE en comparación con las propias pizarras encajantes. Otros elementos como el cromo (hasta 790 ppm), el arsénico (hasta 852 ppm) o el estroncio (hasta 491 ppm) también se encuentran significativamente enriquecidos en las vetas de fosfato (Figura 27).

Los diagramas REE muestran patrones negativos para todas las muestras de las vetas, excepto para la muestra de fosfosiderita GAV 0.1 obtenida en los niveles superiores, que muestra un patrón positivo con un enriquecimiento significativo en elementos pesados de tierras raras (HREE) (Figura 27a) y una marcada anomalía negativa en cerio. Las vetas de fosfato en los niveles más profundos muestran una clara anomalía positiva en praseodimio y neodimio, y un enriquecimiento general en elementos ligeros de tierras raras (LREE). Cabe destacar también anomalías negativas en cerio y euterio, y también se observa una anomalía de euterio en pizarras alteradas y calcretas cuaternarias.

Los diagramas de elementos traza de diferentes litologías (Figura 27b) mostraron patrones similares entre las vetas de fosfato y las pizarras alteradas. Sin embargo, las vetas de fosfato más superficiales están empobrecidas en REE y elementos de altamente sensibles a redox o de alta valencia (HFSE; neodimio, tántalo, circonio y hafnio) en comparación con las más profundas. Otras litologías, incluida la calcreta cuaternaria, están empobrecidas en torio y HFSE y están significativamente enriquecidas en bario, uranio, plomo, estroncio y euterio (Figura 27b).

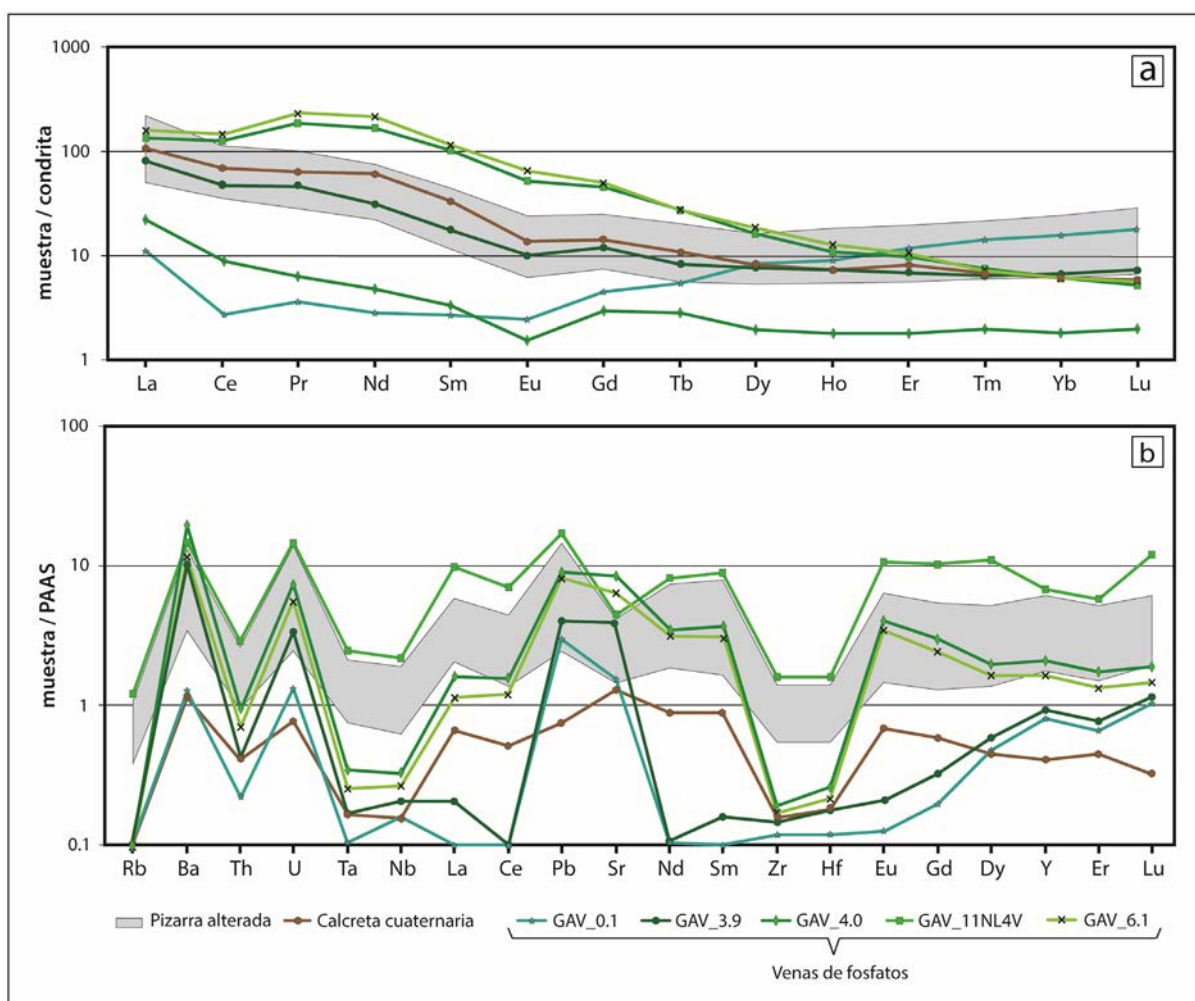


Figura 27. (a) Gráficas REE de pizarras del Llandovery, calcreta cuaternaria y mineralizaciones de fosfatos supergénicos del perfil de meteorización de Gavà, normalizados a la condrita C1 (valores de McDonough y Sun, 1995). (b) Composiciones de elementos traza de elementos múltiples de las mismas litologías normalizadas a las pizarras australianas post-arcaicas (PAAS; valores de Taylor y McLennan, 1985). Modificado de Díaz-Acha et al. (2020).

3.4. Caracterización mineralógica de las muestras arqueológicas

Los 16 análisis de difracción por rayos X mostraron que la mayoría de los ornamentos arqueológicos con coloración verdosa corresponden a variscita criptocristalina. Sin embargo, también hallamos turquesa como componente principal en algunas de las piezas halladas en la mina 16. La mayoría de los elementos arqueológicos están compuestos, al igual que en las muestras geológicas, por mezclas de los minerales variscita o turquesa con diferentes proporciones de fosfosiderita, crandallita o halloysita (Anexo 9).

También se realizaron análisis Raman en las 16 muestras arqueológicas seleccionadas. Las mediciones de dispersión Raman solamente aportaron resultados aceptables en cuatro muestras, mientras que el resto mostró fuertes señales de fluorescencia, lo que dio lugar a espectros no concluyentes. Los espectros resultantes confirmaron la presencia de variscita en cuatro casos; se encontró metavariscita como un componente menor, como lo revela el pico distintivo cerca de 400 cm^{-1} (Frost, *et al.*, 2004 y Fritsch *et al.*, 2017). La banda de 1028 cm^{-1} de la variscita no orientada (532 nm) se desplazó ligeramente a lo largo del perfil con respecto al estándar (Figura 28). Se obtuvieron resultados similares para muestras minerales.

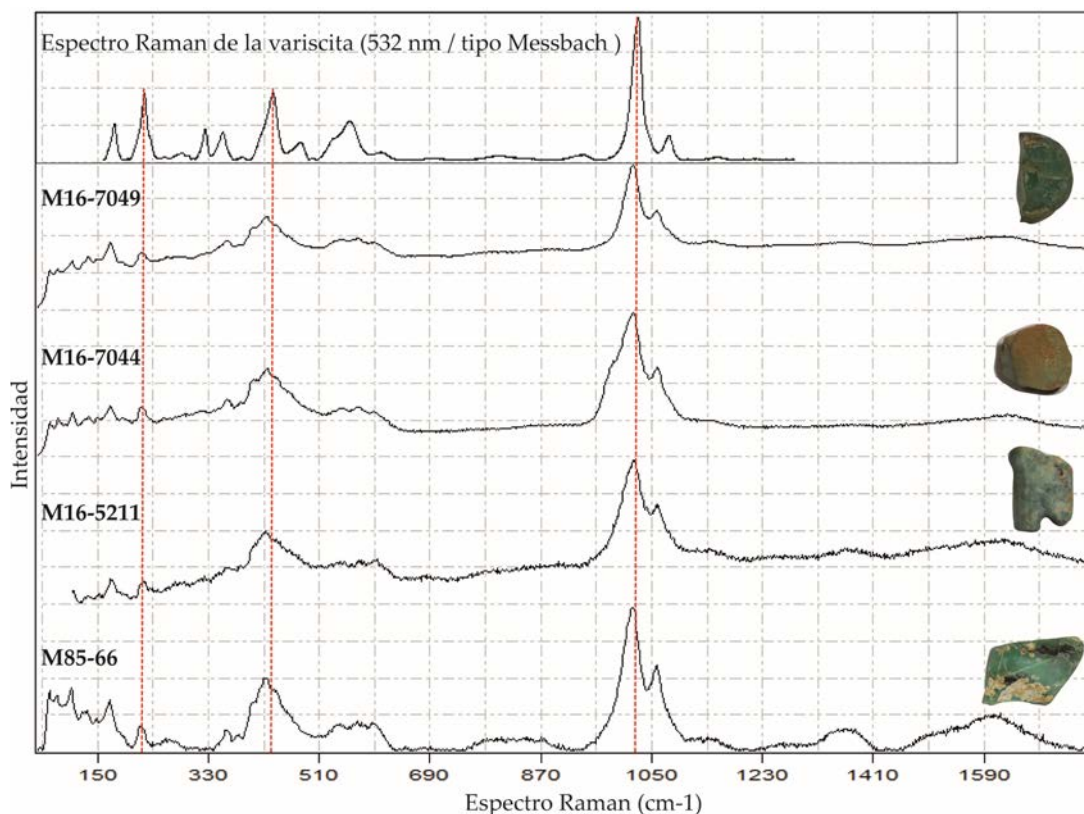


Figura 27. Estándar de variscita tipo Messbach de la base de datos RRUFF (superior de la imagen; excitación láser de 532 nm) comparado con los perfiles de cuatro muestras arqueológicas de variscita de Gavà. Nótese las bandas pobremente definidas cerca de 400 cm^{-1} , lo que indica la presencia de cantidades muy bajas de metavariscita. Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2022).

3.5. Descripción de las minas estudiadas en el PAMiG (zona de Can Tintorer)

3.5.1. Minas 3, 5, 7 y 11

La excavación de las minas 3, 5, 7 y 11, que inicialmente se consideraron minas individuales, mostró que de hecho estaban conectadas en profundidad y, en consecuencia, pueden considerarse una sola mina. De todas las minas descubiertas se trata de las minas excavadas más complejas de la zona de Gavà, pudiendo tener una continuidad aún mayor en profundidad, puesto que algunas de las galerías internas colapsaron y otras aún no han sido excavadas.

Los yacimientos excavados consisten en una gran cavidad conectada a un complejo sistema de galerías y pozos. Todas las operaciones mineras encontradas se desarrollaron en las pizarras grises del Llandovery, por debajo del techo de calcretas cuaternarias. La variscita es visible *in situ* en la mayoría de las galerías y pozos. La variscita es notablemente abundante en la mayoría de las galerías y pozos y se encuentra principalmente como vetas, acompañada de strengita, aunque también se encuentra algo de variscita ligada a estratos, con apatito.

En esta mina se han reconocido hasta ocho niveles de explotación (indicados en la Figura 29) con un espaciado vertical que oscila, generalmente, entre 0,5 y 3 m, pudiendo ser inferior a 25 cm. Los niveles de explotación estaban conectados generalmente por pozos y excepcionalmente por rampas. La mayoría de las galerías son horizontales, y la mayoría de las galerías y pozos se excavaron siguiendo la mineralización de variscita y minerales asociados. Sin embargo, en algunos túneles se pierde dicha mineralización, como en la galería B (Figura 29).

La gran cavidad central (etiquetada como A en la Figura 29) tiene una forma elíptica, está orientada aproximadamente de este a oeste y está limitada por paredes verticales (de 3 a 5 m de profundidad con respecto a la superficie actual). La superficie original del techo de la cavidad estaba claramente cubierta por calcreta cuaternaria. Algunos muros muestran evidencias de haber sido desarrollados a partir de pozos verticales más antiguos. Esta cavidad está conectada a varios pozos abiertos por túneles subterráneos; sin embargo, la mayoría de las galerías, trincheras y pozos parecen haberse desarrollado a partir de la cavidad A. Esta cavidad A contiene variscita de color azul verdoso en vetas verticales de dirección aproximada de este a oeste. El patrón de distribución de las vetas rige la geometría de las explotaciones. Las vetas de variscita suelen oscilar entre 2 mm y 1 cm, y pueden tener un grosor de hasta 3 cm, lo que proporciona fragmentos lo suficientemente grandes como para fabricar cuentas de collar. Algunas de estas vetas fueron exploradas a través de galerías y excavaciones en los niveles inferiores; se accede a ellas a través de pozos verticales de 1,5 a 3 m de largo. Además, algunas galerías de exploración cortos parten de la cavidad principal y siguen finas vetas verticales de variscita verde, como en el caso de las galerías A, B, C y D (Figura 29).

La galería A constituye el nivel más alto de la mina y es posible distinguir galerías de exploración que se cruzan en diferentes direcciones y apuntan a varias vetas verticales que contienen minerales arcillosos verdosos que se asemejan a la variscita. Estas galerías no tuvieron continuidad.

Los mineros excavaron rebajando la cavidad B (Figura 30a) a través de pizarras estériles que conectan con una galería de exploración (E) que sigue arcillas verdosas y pequeñas vetas de variscita. La galería E continúa unos metros hacia el sureste, y tiene un ramal noroeste que no ha sido excavado en su totalidad. Estas galerías siguen una brecha de falla orientada noroeste-sureste, probablemente asociada con la orogenia alpina. Los materiales que fueron el objetivo de esta galería eran principalmente minerales arcillosos verdosos, similares a los encontrados en la galería A, en forma de numerosas vetas milimétricas subverticales. Finalmente, esta galería se comunica con la cavidad A a través de la galería F, que se utilizó para la extracción de variscita de las venillas.

La prolongación de la galería D hacia el suroeste (sección A-A') cambia ligeramente de dirección siguiendo las vetas de strengita y jarosita ocre y luego da acceso a una gran cavidad cerrada (cavidad B). En esta cavidad se alcanza el punto más profundo de la mina (15 m). En esta gran cavidad se explotaron numerosas venillas subverticales de variscita orientadas este a oeste y de norte a sur, estando la parte superior de las cavidades aproximadamente 2 a 3 m por encima de la entrada de la cavidad B (Figura 30a). Las vetas siguen todo tipo de discontinuidades, principalmente la foliación de pliegues apretados y juntas, pero en algunos casos la mineralización de variscita puede estar ligada a estratos. Por lo tanto, existe una gran densidad de vetas de fosfato en este sector, las cuales son continuas durante varios metros. Esta disposición permitió a los mineros explotar estas vetas mediante un conjunto de rebajes paralelos y perpendiculares separados por pilares de roca. La sección B-B' (Figura 30b) también muestra tipos de explotación que siguen vetas mineralizadas. En la parte noreste de este sector algunas galerías y pozos están comunicados únicamente por pequeños agujeros (10-20 cm de diámetro), espacio claramente incapaz de permitir el paso de los mineros. Algunas de las galerías están separadas de otros niveles sólo por unos pocos centímetros de roca, lo que seguramente generaba un alto riesgo de derrumbe.

Las cavidades A y C están comunicadas en profundidad por otro complejo sistema de galerías, todas ellas explotadas siguiendo la red de finas vetas de variscita (sección C-C'). Se encuentran nuevamente realces grandes en las áreas E y F, y se pueden observar remanentes de vetas subverticales de variscita de hasta 1 cm de espesor en los frentes de estos rebajes (Figura 30c). En el interior de la mina se encontraron numerosos restos arqueológicos, aunque en este caso no hubo enterramientos. La mina 7 fue fechada en 4360 AP usando ^{14}C de carbón vegetal (Villalba *et al.*, 1986).

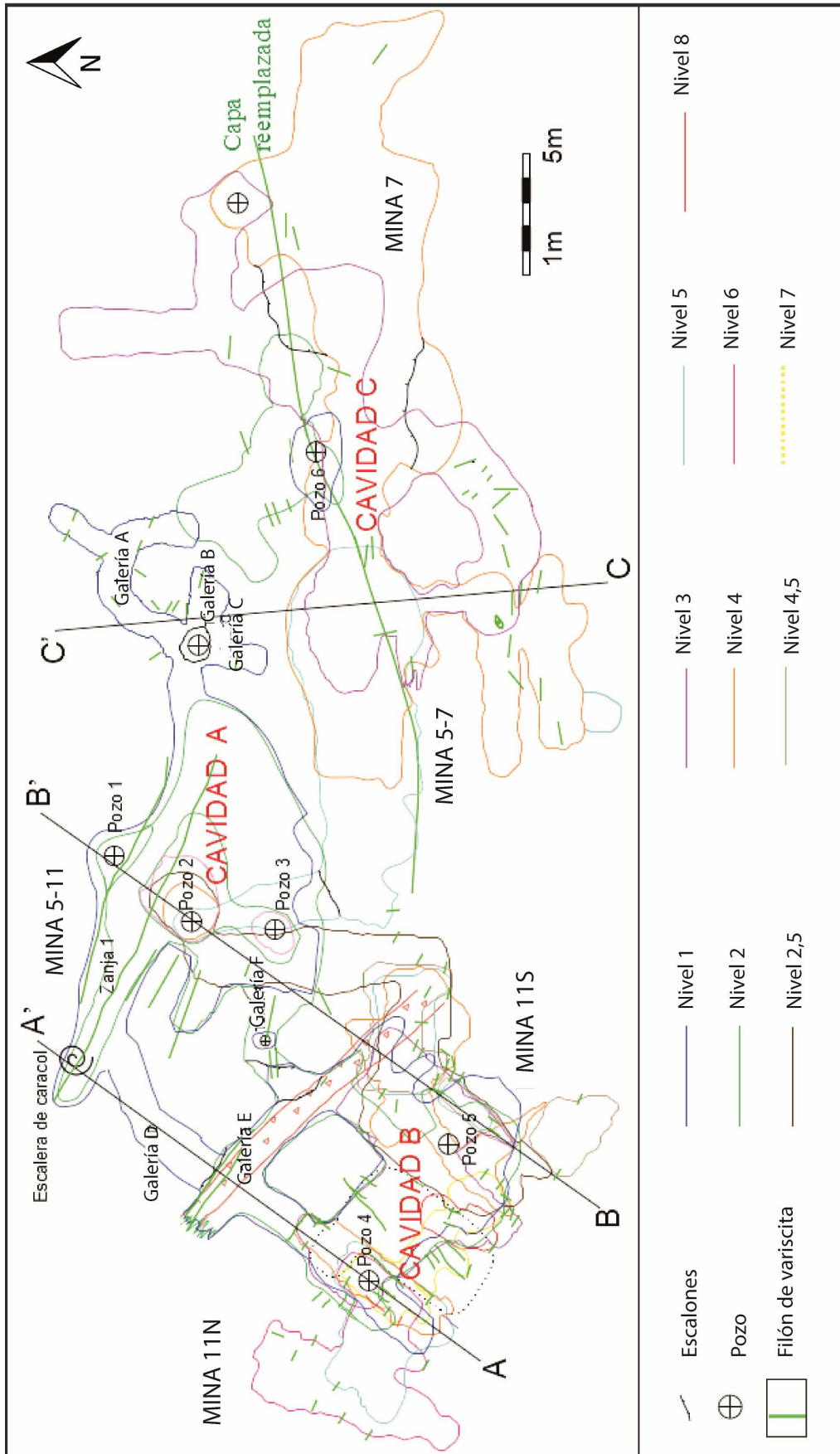


Figura 29. Mapa general de los trabajos en el complejo formado por las minas 3, 11, 5 y 7, con indicación de algunas vetas de variscita. También se indica la posición de las secciones mostradas en las Figuras 6 a 8 (modificado de Díaz-Acha et al., 2019b).

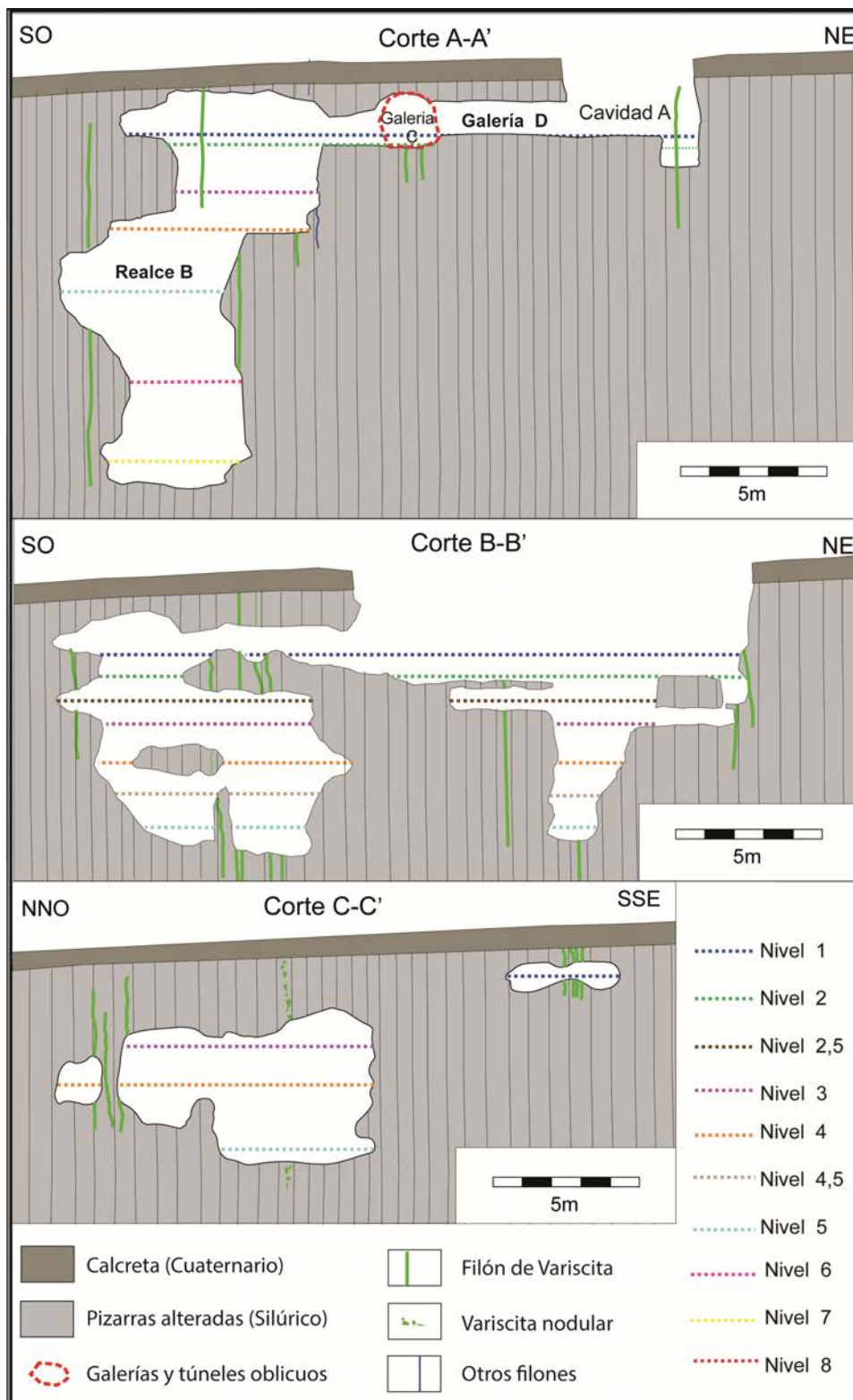


Figura 30. (a) Sección geológica a lo largo de A–A’ en la Figura 29, con trabajos mineros neolíticos y vetas mineralizadas indicadas. También se indica la posición de los niveles de explotación minera. (b) Sección geológica a lo largo de B–B’ en la Figura 29, con trabajos mineros neolíticos y vetas mineralizadas indicadas en la misma. También se indica la posición de los niveles. (c) Sección geológica a lo largo de C–C’ en la Figura 29, con trabajos mineros del Neolítico y vetas mineralizadas y capas o nódulos indicados en el mismo. También se indica la posición de los niveles mineros (modificado de Díaz Acha et al., 2019b).

3.5.2. Mina 16

La mina 16 no ha sido excavada en su totalidad y, por lo tanto, aún no se ha establecido su posible vínculo con otras minas. Su estudio provisional sugiere que no conecta con las minas vecinas 7 y 11. Se inicia con una obertura subverticalmente (50/030) que atraviesa 2,5 metros de calcreta cuaternaria y continúa 3,5 m dentro las pizarras alteradas del Silúrico inferior (Figura 31). Dentro de la misma formación la obertura de la mina cambia a 45/290, y empieza una galería de 5 m de largo, no completamente excavada por los arqueólogos, y que en el fondo se hunde hasta 10/024. Esta galería sigue finas vetas subverticales de mineral verdoso, posiblemente variscita, y strengita rojiza, y corta algunos pequeños niveles de fluorapatito reemplazados por variscita. Esta mina fue rellenada con sedimentos detríticos y, contenía numerosos artefactos arqueológicos, entre los que destaca la conocida Venus de Gavà (Bosch, 2010).



Figura 31. Arriba: Perfil geológico a lo largo del pozo de la mina 16, con trabajos mineros del Neolítico indicados en rojo. Abajo: Planta de la galería inferior, mostrando vetas y niveles de fosfato (modificado de Díaz Acha et al., 2019a).

3.5.3. Mina 110

La mina 110 está cerca de la esquina noroeste del edificio del PAMiG, y la mitad superior de las galerías fue destruida cuando se preparaban los cimientos de este edificio. La parte profunda de la mina no está completamente excavada, pero la distribución de las galerías no excavadas sugiere que posiblemente esté conectada con la mina 2. Una reconstrucción de las galerías conservadas permite entrever que después de la entrada comenzaba una galería de sección redonda, de aproximadamente de 1,5 m de diámetro, con dirección suroeste durante 3 m. Esta vira tomando la dirección sureste durante 3 m más y la galería se bifurca hacia el suroeste (durante 2 m) y hacia el sur (esta galería no se encuentra excavada todavía). Estas dos últimas galerías siguen finas vetas subverticales de variscita de color verde amarillento. El conjunto de galerías buza 10° sur-sureste. No se encontró material arqueológico en el interior de esta mina y no se dispone de información cronológica acerca de la edad de explotación de la misma.

3.6. Descripción de las minas de la zona de Les Ferreres

3.6.1. Mina 83

La mina 83 fue descubierta durante la excavación de los cimientos de un edificio cercano. Desafortunadamente, el techo de la mina fue destruido, pero fue posible reconstruir su morfología primitiva. El desarrollo minero se puede establecer fácilmente si se considera que esta mina tiene una sola entrada, por medio de un tajo de 2 m de largo. Esta entrada fue excavada en un afloramiento de fosfatos meteorizados (hasta 10 cm de espesor), intercalados con pizarras grisáceas del Lochkoviense. Los niveles de fosfato consisten en fosfosiderita criptocristalina negra. Este conjunto de materiales geológicos está fuertemente afectado por el plegamiento de estilo *chevron* hercínico de la segunda fase de deformación (Melgarejo *et al.*, 2009). Desde su entrada, la mina continúa siguiendo el lecho de fosfosiderita a lo largo de dos galerías horizontales: una hacia el sureste (2 m de largo), y otra hacia el norte (3 m de largo); luego de un breve paso se bifurca en dos galerías, una dirigida hacia el oeste (4 m de largo) y la otra hacia el noreste (3 m de largo). La mina no contiene variscita, pero hay apatito blanco en algunas finas vetas verticales (menos de 2 mm de espesor). La mina se recicló como sepultura y se utilizó una gran roca de conglomerado del *Buntsandstein* para sellar su entrada. El sitio de enterramiento contenía material arqueológico (Bosch *et al.*, 2009). La mina está fechada en 5220 ± 110 AP utilizando radiocarbono en carbón (Borrell *et al.*, 2009).

3.6.2. Mina 84

La mina 84 tiene una estructura relativamente simple y consta de una galería de exploración y una galería de explotación. La única entrada es una rampa noreste-suroeste con un buzamiento de unos 25° siguiendo un afloramiento de fosfosiderita negra que reemplaza lechos de apatito de 1 cm de espesor,

encajada en pizarras grisáceas. Después de 10 m, la galería entra en las pizarras rojas con calizas del Lochkoviense. En este punto la mina tiene dos escalones de aproximadamente 1 m cada uno, hacia el suroeste siguiendo a las pizarras grises, probablemente porque los mineros reconocieron que las pizarras multicolores y las dolomías estaban desprovistas de fosfatos, e iniciaron dos nuevas galerías hacia el noroeste y sureste (10 m de largo cada uno) que siguen pequeñas vetas de variscita de dirección noroeste-sureste. Estas venas se detectan cerca de los lechos de fosfosiderita y nódulos de ópalo CT. Estas vetas son delgadas (menos de 4 mm de espesor) y, por lo tanto, la mina probablemente no pudo suministrar variscita de buena calidad; en consecuencia, se cerró y recicló como una cámara sepulcral, cuya entrada se selló con un gran bloque de piedra caliza del Prídoli. La mina está fechada en 4960 ± 40 AP mediante radiocarbono a partir de carbón (Borrell *et al.*, 2009).

3.6.3. Mina 90

La mina 90 estaba abierta en el barrio de Les Ferreres, pero el acceso fue destruido por la excavación de los cimientos de un edificio moderno. Sin embargo, la posición y dirección del tramo final de la galería de la mina (menos de 1,5 m) sugiere que este acceso constaría de un pocillo no muy profundo (menos de 3 m de profundidad) y una galería corta (de menos de 3 m de largo). La mina sigue una fina venilla con un buzamiento de 60° (de menos de 2 mm) de strengita de color rojizo oscuro (Melgarejo *et al.*, 2009). Abundantes vetas de strengita similares afloran en la parte inferior de los cimientos del edificio cercano. Probablemente, estuvieron expuestas superficialmente porque no se encontró cobertera cuaternaria en esta área. Estas vetillas son las que quizás se reconocieron en las minas 86, 87, 88, 89 y 91. Estas vetas se destruyeron en buena parte durante las operaciones de construcción. La mina 90 está fechada en 5000 ± 40 AP mediante radiocarbono en carbón (Borrell *et al.*, 2009).

3.6.4. Mina 15

La mina 15 consiste en una galería de escasa longitud (menos de 5 m), abierta en la vertiente sureste de la sierra de Les Ferreres, al noroeste de Gavà. La galería es horizontal, con una sección aproximadamente circular, de alrededor de 1,5 m de diámetro; esta labor sigue pequeños afloramientos de fosfatos (de hasta 1 cm de espesor). La variscita se halla en finas venillas (menos de 2 mm de espesor) en costras criptocristalinas de color verdoso pálido y está asociada a otros fosfatos secundarios, como montgomeryíta, calcioferrita y hidroxilapatito blanco. Estos fosfatos encajan en las pizarras grisáceas del Silúrico meteorizadas, en las cercanías de las calizas del Silúrico-Devónico. Estas vetas de fosfato son visibles en el socavón. El túnel no se rellenó con sedimentos. No se encontró material arqueológico en el interior de esta mina y no existe información cronológica.

3.7. Estudio del color

Los colores, tanto de turquesa como de variscita, oscilan entre el color verde hierba y el color verde azulado, mientras que los minerales de composición entre la strengita y la variscita rica en hierro varían del marrón pálido (en presencia de contenidos de jarosita) al oliváceo (en muestra con presencia de halloysita). Sin embargo, las vetas compuestas por proporciones dominantes de alunita, crandallita, calcita, cuarzo y caolinita presentan coloración blanquecina. Finalmente, las vetas que contienen goethita son de color pardo oscuro a ocráceo, dependiendo de la porosidad o el tamaño de grano.

3.7.1. Colorimetría

Los resultados de colorimetría expresados como tripletes RGB indican una correlación aproximadamente positiva entre los valores de los tres canales de color. En particular, el coeficiente de correlación entre los valores azul y verde parece ser el más alto (Figura 32). En las muestras con predominio del rojo, el color se percibe como parduzco y además presenta habitualmente valores bajos de RGB. Por el contrario, las muestras con valores RGB más altos tienden a presentar un valor G más alto que R y B, y, por lo tanto, se perciben como verdosas. Además, cabe mencionar que, entre las muestras arqueológicas, la frecuencia de colores pardos es menor y en general predomina el verdoso (a veces incluso azulado; Tabla 1).

Muestras arqueológicas				Muestras minerales			
Muestra	Color NCS	Color Hex	Color	Muestra	Color NCS	Color Hex	Color
M16-1468	S2010-Y	#d6d1b6		GM-7-3.3	S3020-Y	#bcb385	
M16-1511	S2020-G40Y	#c0d694		GM-7-3.7	S4010-G30Y	#94a187	
M16-5202	S1515-Y10R	#e4d7af		GM-7-3.9	S4020-Y	#a19a72	
M16-5211	S3020-G10Y	#8bbc8d		GM-7-4.5	S3020-G80Y	#bcba88	
M16-5868	S2020-B90G	#9fd6a1		GM-5/7-3.1	S2020-G50Y	#c8d696	
M16-6087	S1510-G20Y	#cce4c2		GM-5/11-2A.2	S5020-G90Y	#868260	
M16-7044	S4020-G90Y	#a19c73		GM-11N-5.2	S3020-G90Y	#bcb686	
M16-7049	S4020-G10Y	#cad6b3		GM-11N-7.2	S5010-Y10R	#868171	
M16-8520	S2010-G60Y	#d2d6b6		GM-11S-5.1	S3020-G	#7abc93	
M16-8669	S2010-G	#add6bd		GM-11S/3-4,5.2	S4010-G90	#a19e89	
M16-8773	S2010-G	#add6bd		GM-11N-4	S4030-G10Y	#67a16a	
M85-5	S2020-G10Y	#9fd6a1		GM-ASA-1	S2020-G	#8bd6a8	
M85-41	S3030-G30Y	#96bc6e					
M85-60	S2010-G20Y	#c0d6b7					
M85-66	S4030-G	#53a171					
M85-121	S5020-G30Y	#73865f					

Tabla 1. Resultados de colorimetría expresados en color NCS, en color Hex y la representación del color correspondiente para las muestras arqueológicas y minerales estudiadas. Modificado de Díaz-Acha et al. (2022).

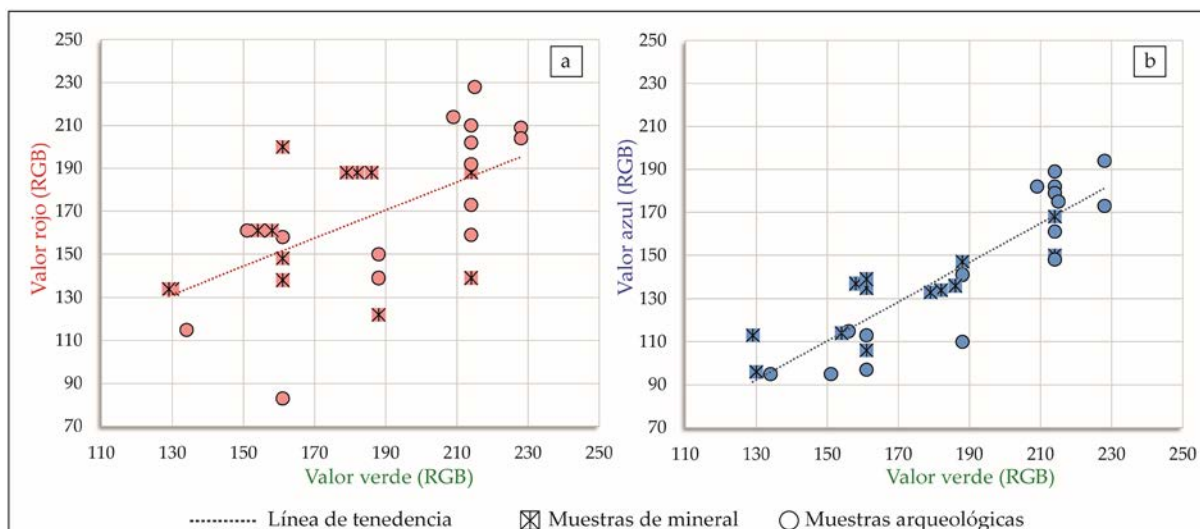


Figura 32. Representación de los resultados de colorimetría mediante la relación entre (a) valor rojo y valor verde y (b) valor azul y valor verde. Las muestras minerales se representan con un asterisco y las muestras arqueológicas con círculos. Modificado de Díaz-Acha et al. (2022).

3.7.2. Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer de las tres muestras medidas consisten en dobletes cuadrupolares y sextetos magnéticos, como muestra la Figura 33 (sólo se dan en las muestras 5/7-3.1 y 5/11-2.A2, mientras que los valores refinados de los parámetros son enumerados en la Tabla 3). Los valores del cambio de isómero son consistentes con la presencia exclusiva de la especie Fe^{3+} (en estado de espín alto) sin trazas detectables de la especie Fe^{2+} . Los espectros a 300 K y 77 K de la muestra 5/11-2.A2 (Figura 33b) consisten únicamente en un doblete ligeramente asimétrico ($\Delta \sim 0,5\text{--}0,6$ mm/s). Por el contrario, los espectros de las muestras 11S-N4 y 5-7/3.1 (Figura 33a) se pueden descomponer en al menos dos dobletes cuadrupolares distintos ($\Delta \sim 0,5\text{--}0,6$ mm/s y $\Delta \sim 1,2\text{--}1,3$ mm/s) con proporciones de área bastante similares (2:1) entre los dobletes de líneas estrechas y anchas. A bajas temperaturas (77 K), el componente cuadrupolar con líneas estrechas permaneció básicamente sin cambios, mientras que el de líneas ensanchadas se dividió en un doblete cuadrupolar y un sexteto magnético.

De acuerdo con los valores de los parámetros de ajuste hiperfino, el desplazamiento cuadrupolar negativo (Tabla 3) y el sexteto magnético a 77 K, pueden principalmente atribuirse fácilmente a la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). De hecho, la estructura hiperfina depende fuertemente del tamaño de los granos de goethita: cuando esta fase se encuentra con tamaño de granos grande, los espectros de Mössbauer a RT y 77 K consisten en un sexteto magnético de acuerdo con una estructura magnética estática ($T_N \sim 399\text{K}$). Cuando el tamaño de los granos permanece en el rango de 10-20 nm, el espectro de RT se convierte en un doblete cuadrupolar ya que se comportan como superparamagnéticos (SP), mientras que el espectro de 77 K permanece como un sexteto magnético, resultando en una estructura magnética bloqueada. En presencia de granos ultrafinos ($< \sim 10\text{--}15$ nm) de goethita, la RT y los espectros de 77 K consisten en dobletes cuadrupolares, lo que resulta en la presencia de fenómenos de relajación superparamagnéticos (Brok *et al.*, 2014). Por lo tanto, en el presente estudio, las muestras 11S-I4 y 5/7-3.1 deben contener granos finos de goethita, mientras que la muestra 5/11-2.A2 puede contener granos ultrafinos de goethita.

RESULTADOS

La interpretación del componente con un desdoblamiento cuadrupolar mayor, como se observa en las muestras 11S-L4 y 5/7-3.1, no es sencilla. La variscita formalmente no contiene hierro, pero tanto la fosfo-siderita como su strengita dimorfa tienen estructuras similares a la variscita y sus espectros de Mössbauer contienen dos dobletes estrechos de Fe^{3+} ligeramente diferentes (Dyar *et al.*, 2014 y Balatskiy *et al.*, 2009). La presencia de cualquiera de estos dos fosfatos de hierro (o simplemente variscita sustituida por hierro) en las muestras de Gavà analizadas contribuiría a ampliar el sexteto estrecho al solaparse en gran medida con el doblete de goethita SP, pero no se pueden relacionar con el doblete ancho. Entre la lista de posibles candidatos para explicar el doblete magnético ancho, los parámetros hiperfinos conocidos de la jarosita ($\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Kovács *et al.*, 2009) podrían coincidir con el ancho del doblete de Fe^{3+} observado.

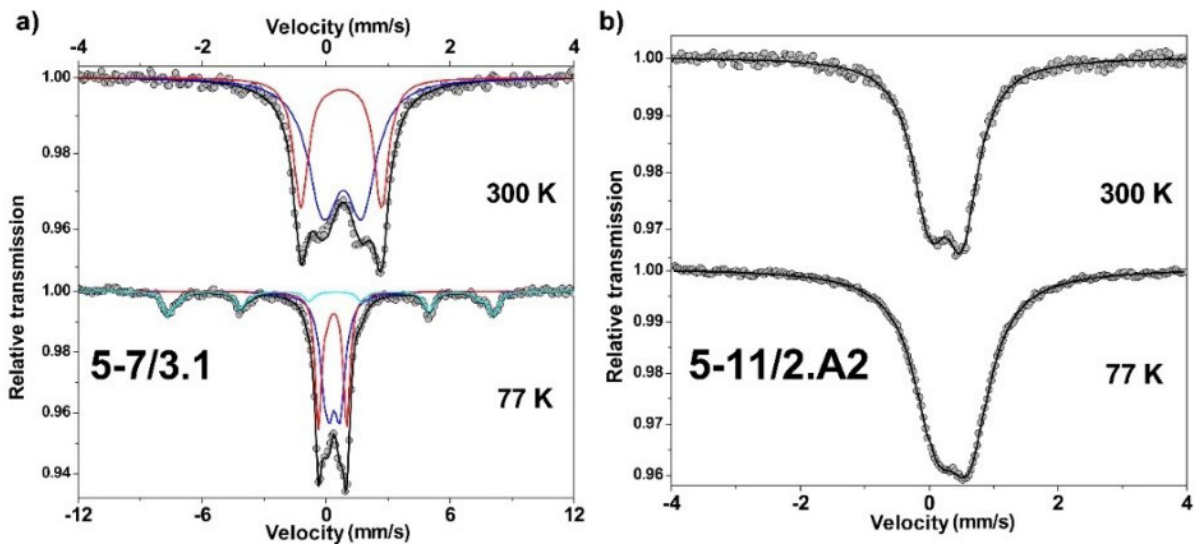


Figura 33. Espectros Mössbauer de (a) muestra GM-5-7/3.1 y (b) muestra GM-5-11/2.A2 obtenidos a 300 K and 77 K. Extraído de Díaz-Acha *et al.* (2022).

Muestra	Temp. (K)	δ_{Fe} (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	%	Interpretación
		± 0.02	± 0.02	± 0.02	± 0.02	± 0.5	± 2	
11N-L4	300	0.42	0.46	0.45			61	Fe^{3+} (SP* goethita + variscita?)
		0.37	0.33	1.24			39	Fe^{3+} (jarosita?)
	77	0.52	0.53	0.42			54	Fe^{3+} (SP* goethita + variscita?)
		0.47	0.36	1.22			35	Fe^{3+} (jarosita?)
		<0.51>			<-0.23>	<48.3>	11	Fe^{3+} (goethita)
5/7-3.1	300	0.39	0.57	0.6			65	Fe^{3+} (SP* goethita + variscita?)
		0.37	0.28	1.27			35	Fe^{3+} (jarosita?)
	77	0.5	0.64	0.56			43	Fe^{3+} (SP* goethita + variscita?)
		0.48	0.38	1.27			33	Fe^{3+} (jarosita?)
		<0.51>			<-0.25>	<48.3>	24	Fe^{3+} (goethita)
5/11-2.A2	300	0.39	0.62	0.48			100	Fe^{3+} (SP* goethita + variscita?)
	77	0.48	0.78	0.5			100	Fe^{3+} (SP* goethita + variscita?)

Figura 30. Valores refinados de los parámetros hiperfinos del espectro Mössbauer. Γ (mm/s): ancho total a la mitad del pico máximo; δ_{Fe} (mm/s): cambio de isómero; Δ (mm/s): desdoblamiento cuadrupolar; 2ϵ (mm/s) desplazamiento cuadrupolar; B_{hf} (T): campo hiperfino. Modificado de Díaz-Acha *et al.* (2022).



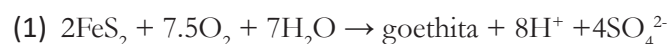
4. DISCUSIÓN

4.1. Mineralizaciones supergénicas

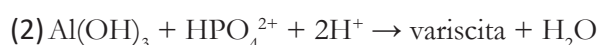
4.1.1. Génesis de las mineralizaciones

Las pizarras negras del Llandovery son litologías generalmente ricas en materia orgánica y presentan una coloración oscura. Sin embargo, en los depósitos de Gavà, estas pizarras están blanqueadas debido a la degradación de la materia orgánica. Esto ocurrió durante la oxidación relacionada con la meteorización y la percolación de fluidos meteóricos ácidos y oxidantes durante el Pleistoceno temprano ($1,20 \pm 0,05$ Ma; Camprubí et al., 2003). Se han reportado, en todo el mundo, procesos de blanqueamiento similares desarrollados en pizarras (Leythaeuser, 1973; Clayton y Swetland, 1978; Littke *et al.*, 1991).

Este proceso de meteorización también generó la alteración de la pirita framboidal, mineral abundante en las pizarras del Llandovery. Estos fluidos percolados eran ácidos debido a su enriquecimiento en sulfato disuelto durante el proceso de oxidación de pirita (Dill, 1991). Tal oxidación sigue la reacción (1) (Dill, 2001), que, en Gavà, está atestiguada por la sustitución general de pirita por jarosita (Wilkin y Barnes, 1996; Soliman y El Goresy, 2012) (Figura 23).



La acción de estos fluidos oxidados y ácidos se produjo a $\text{pH} < 3$, como lo demuestra la presencia de alunita en la mineralización supergénica (Stroffregen y Alpers, 1987), favoreciendo la alteración de los filosilicatos en las pizarras del Llandovery y también de los lechos de fosfatos sin-sedimentarios encajados. Estos procesos conducen al correspondiente enriquecimiento de los fluidos en aluminio, hierro, así como ion fosfato, respectivamente. Esta composición general de los fluidos proporciona la base para formar una mineralización secundaria de fosfato-sulfato supergénico dentro de grietas y fracturas más profundas. Las pizarras del Llandovery son muy pobres en calcio, por lo que en Gavà los fosfatos y sulfatos cálcicos supergénicos son muy escasos, y las fases supergénicas predominantes contienen aluminio o hierro (por ejemplo, variscita, fosfosiderita, jarosita o alunita). La formación de estas fases supergénicas se produce mediante la reacción química (2), similar a la propuesta por Dill (2001) para la formación de minerales de fosfato y sulfato de aluminio (APS), como la variscita.



Según esta reacción, la formación de fases supergénicas estaría directamente relacionada con un aumento del pH, probablemente, asociado a la circulación de estos fluidos hacia los niveles más profundos del perfil, donde los granos de pirita framboidal aún no se encuentran alterados y, por tanto, no generan acidificación.

4.1.2. Distribución de elementos críticos

El estudio composicional de las diferentes litologías del perfil asociado a las mineralizaciones de Gavà, reveló un enriquecimiento significativo en algunos metales vinculados al desarrollo de la mineralización supergénica (Figura 34).

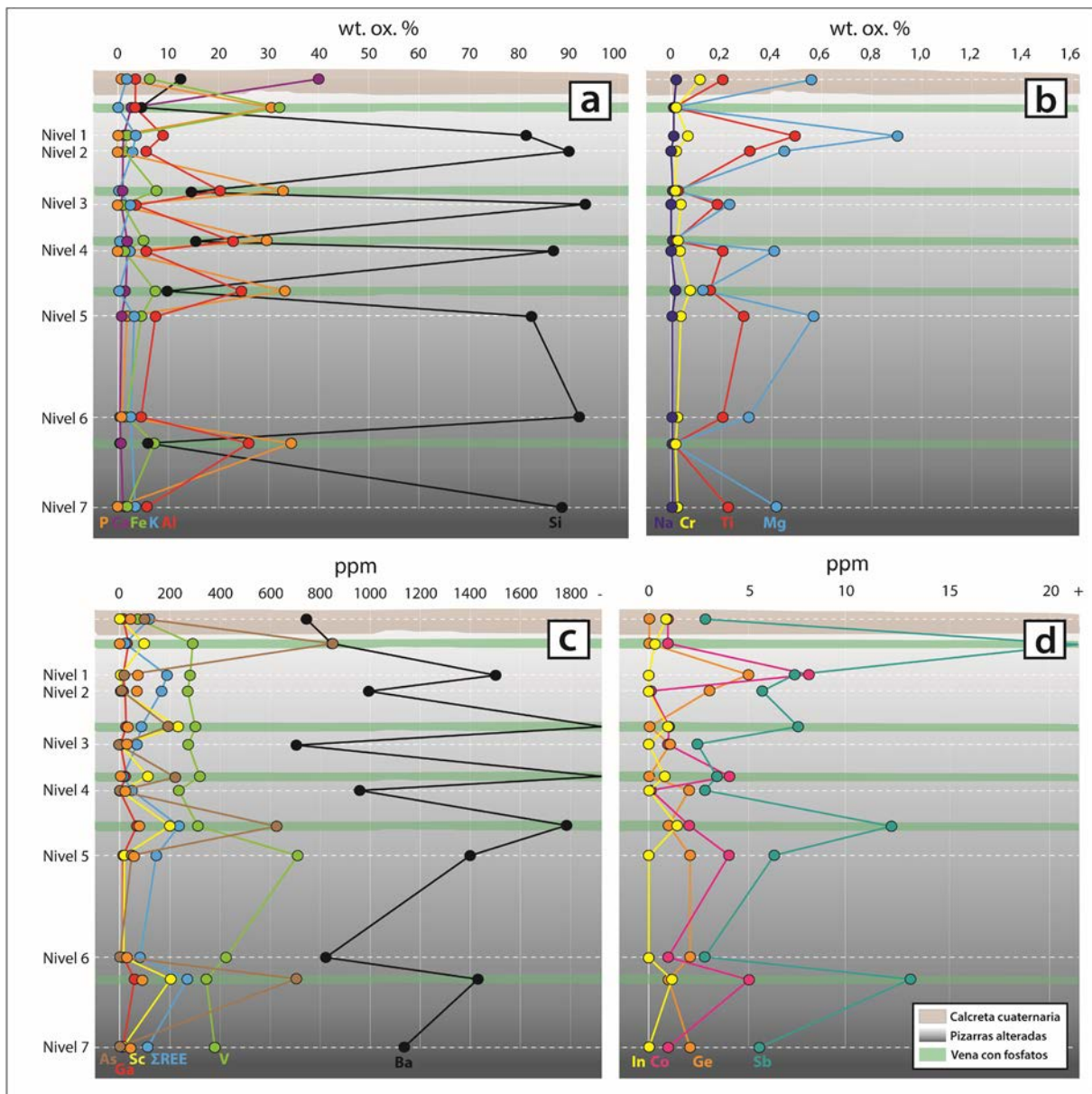


Figura 34. Variaciones de elementos geoquímicamente significativos (incluyendo elementos sensibles a redox, a lo largo del perfil de meteorización en Gavà: (a y b) variación en elementos mayoritarios (c) variación de elementos traza incluyendo As, Ga, Sc, ΣREE, V y Ba; y d) variación de elementos-trazas, incluidos In, Ge, Co y Sb. Modificado de Díaz-Acha et al., 2020.

De hecho, los procesos de meteorización en pizarras negras han sido sistemáticamente estudiados en la literatura debido a su potencial interés económico derivado de su contenido en metales, entre los que se encuentran algunos elementos críticos (Petsch *et al.*, 2000, 2005; Jambor *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2016, 2017). Los elementos críticos son elementos estratégicos para el desarrollo tecnológico e industrial. Por sus propiedades físico-químicas, estos elementos son indispensables para el desarrollo de nuevas tecnologías asociadas a campos tan relevantes como la nanotecnología, las energías renovables o la biomedicina, entre muchos otros. La Unión Europea, consciente de la importancia de estos elementos para su economía, realiza un seguimiento continuo de su suministro y disponibilidad. En 2020 publicó una nueva lista actualizada, definiendo un total 30 materiales críticos, entre los que se encuentran metales, no metales e incluso algunas rocas y minerales industriales.

Emsbo *et al.*, 2005 estudió los procesos geológicos que controlan la distribución de elementos críticos en fosfatos, aunque los procesos de meteorización asociados después de la deposición juegan un papel importante en su distribución (Shields y Stille, 2001; Shields y Webb, 2004). Los fosfatos sedimentarios en ciertas áreas climáticas se someten a procesos de meteorización que concentran eficientemente algunos metales; por lo tanto, tales litologías tienen potencial como depósitos no convencionales de elementos críticos. Es el caso de varias localidades a nivel mundial de fosfatos sedimentarios y mineralizaciones supergénicas asociadas como Altay-Sayan (Rusia), Taïba y Lam-Lam (Senegal), Ruseifa (Jordania), Khourigba (Marruecos), Florida (EEUU) o Arat (Israel), entre otros (Slansky *et al.* 1965; Zanin, 1968; Flicoteaux *et al.*, 1977; Flicoteaux, 1982; Nriagu y Moore, 1984; Zohar y Moshkovitz, 1983; Van Kauwenbergh *et al.*, 1990; Abed y Kraishan, 1991; Trappe, 1991; Prian, 2014).

De hecho, existen trabajos recientes dónde se reportan contenidos muy significativos de REE en depósitos sedimentarios de fosfato, sugiriendo que este tipo de depósito tiene un elevado potencial (Anderson, 2019).

En la literatura, también se ha descrito que elementos como el cobalto, el cobre, el níquel, el plomo, el arsénico, el cadmio, el antimonio o el galio pueden presentarse como trazas en la pirita framboidal (Jambor *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2017); mientras que el cromo o el vanadio pueden encontrarse en arcillas y micas (Tuttle *et al.*, 2009).

Las mineralizaciones supergénicas de los depósitos de Gavà muestran enriquecimientos significativos en arsénico, galio, escandio y bario (Figura 34d) y, en menor medida, en REE, indio, cobalto y antimonio (Figura 34b). Además, el vanadio no se presenta en concentraciones significativas en las vetas supergénicas; sin embargo, su contenido en las pizarras alteradas aumenta en profundidad, probablemente, debido a la lixiviación y removilización como resultado de la meteorización (Figura 34b).

Las condiciones de solubilidad, lixiviación y removilización de varios metales por fluidos en condiciones estándar (~25 °C y 1 bar) fueron estudiadas por Seward *et al.*, 2014. Sin embargo, las condiciones fisico-químicas de los fluidos de meteorización de Gavà parecen ser muy eficientes en su movilización, ya que el fosfato y/o el sulfato disueltos en fluidos ácidos (pH < 3), pueden actuar como ligandos y desempeñar un papel importante en su transporte (Wood, 1990; Andersson, 2019; Christmann, 2014; Migdisov *et al.*, 2016, 2019).

Por tanto, en el caso de los yacimientos de Gavà, los metales mencionados anteriormente habrían sido movilizados por la meteorización de los componentes de las pizarras del Llandoverly y los fosfatos sin-sedimentarios asociados. La alteración de la pirita framboidal diseminada en las pizarras habría aportado sulfato a la vez que algunos metales (Petsch *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2016) y acidificado el pH del agua meteórica. El bario se habría liberado mediante la alteración de los filosilicatos de las pizarras del Llandoverly, mientras que los REE procederían de los nódulos de fosfato sin-sedimentarios (en un caso parecido al reportado por Christmann, 2014).

La movilización de estos elementos dentro del fluido estaría directamente asociada a la proporción del contenido de sulfatos y fosfatos disueltos. Como el cobalto y el antimonio que pueden ser movilizados por aguas con sulfatos (Sherman *et al.*, 2000; Krupka y Serne, 2002; Kim *et al.*, 2019; Orris, y Grauch, 2002). Este es también el caso de los elementos de los REE, que son movilizados por soluciones ácidas ricas en sulfato, identificadas como un ligando relevante para los REE en ambientes de meteorización (Wood, 1990; Anderson, 2019; Christmann, 2014; Migdisov *et al.*, 2016, 2019; Orris, y Grauch, 2002).

El fosfato en solución también mejora la movilización de ciertos elementos como indio y galio, que son significativamente solubles en fluidos ricos en fosfato. Las fases como fosfato de galio y fosfato de indio son generalmente más solubles y móviles que los oxihidróxidos correspondientes (Wood y Samson, 2006). El contenido de fosfato en los fluidos también puede desempeñar un papel importante en el transporte de los REE junto con los ligandos de sulfato (Migdisov *et al.*, 2016, 2019). Además, también se debe considerar que los REE se liberan significativamente durante la meteorización, especialmente en condiciones de clima tropical (Lixin *et al.*, 2017).

La precipitación de los elementos antes mencionados está directamente asociada con la formación de mineralización supergénica. Un aumento de las condiciones del pH en profundidad generaría la precipitación de las fases supergénicas y la correspondiente extracción de ligandos del fluido (p. ej., sulfato y fosfato), posibilitando además la incorporación de estos elementos a la red cristalina de los minerales supergénicos (Dill, 2001). El modelo integrado propuesto para este proceso en el área de Gavà se resume gráficamente en la Figura 35.

El ejemplo de Gavà demuestra que la meteorización es un proceso eficiente para concentrar ciertos metales y sugiere que los datos obtenidos en el presente trabajo pueden servir como pautas de exploración de ciertos elementos críticos en depósitos de fosfatos primarios afectados por procesos de meteorización similares a los descritos en este trabajo.

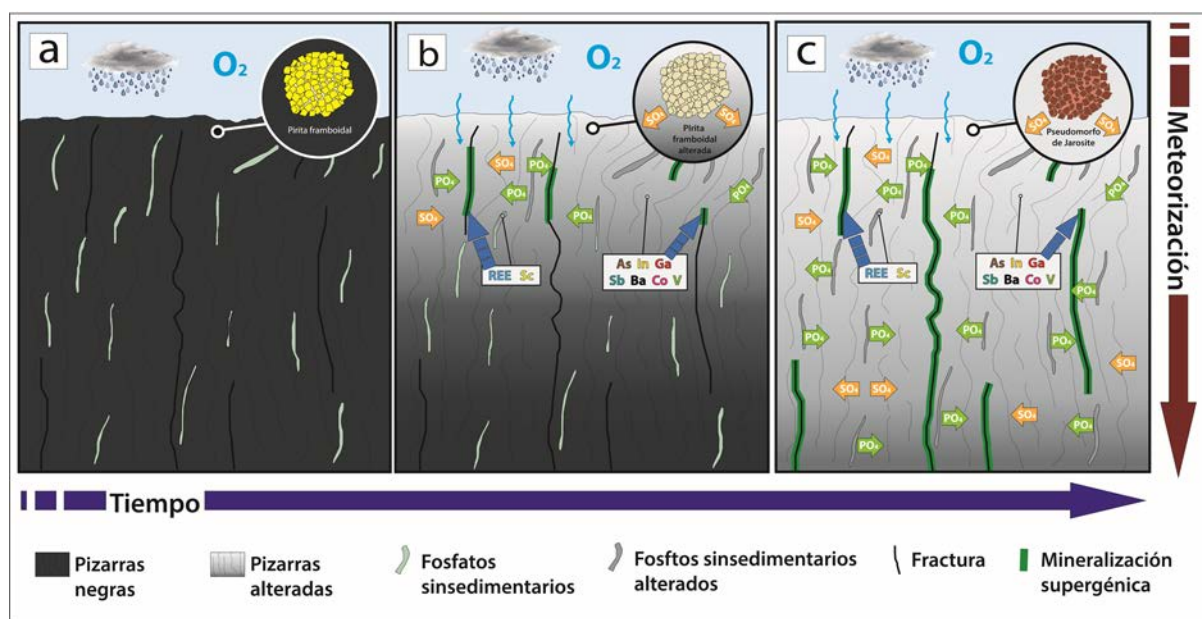


Figura 35. Modelo esquemático de la formación de mineralización supergénica en el PAMiG: (a) Etapa previa a la meteorización. Las pizarras negras aún no se alteran y conservan su color negro original; (b) Etapa inicial de alteración. La meteorización de la materia orgánica genera el blanqueamiento de las pizarras y la correspondiente alteración de la pirita framboidal primaria. Los fosfatos primarios sinsedimentarios también se meteorizan y desencadenan la formación de mineralización de fosfato supergénico; (c) Etapa final de meteorización. Las pizarras quedan blanqueadas y se alteran junto con los fosfatos sedimentarios asociados. Algunos elementos químicos, como las REE, son lixiviados y pueden acumularse en la mineralización supergénica. Modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2020.

4.1.3. Caracterización de las mineralizaciones supergénicas del PAMiG

El mapeo detallado realizado en el PAMiG (Figura 29) concluyó que casi todas las galerías y pozos mineros se realizaron para seguir vetas o niveles formados por minerales de coloración verdosa (Costa *et al.*, 1994; Camprubí *et al.*, 2003; Díaz-Acha *et al.*, 2019a, 2019b, 2020). El estudio colorimétrico muestra que diferentes tonalidades de verde están presentes en las 28 muestras minerales y arqueológicas del PAMiG. La identificación sistemática mediante DRX de los minerales que aún permanecen en las galerías demuestra la presencia de fosfatos (variscita, crandallita, fosfosiderita y montgomeryita), sulfatos (jarosita y alunita) y silicatos (cuarzo, halloysita, caolinita y esmectita). La mayoría de estos minerales se encuentran en todos los niveles muestreados de los perfiles de la mina. Algunos de ellos, como la caolinita, la alunita, la jarosita y la crandallita, son componentes típicos de la alteración ácida oxidante, en este caso, relacionada con la meteorización de los sulfuros diseminados en las pizarras negras. La variscita y la fosfosiderita, en sí mismas, son minerales que se encuentran típicamente en suelos ácidos (Nriagu y Moore, 1984; Prietzel, 2017; Werner *et al.*, 2017).

A pesar de la distribución dispersa de todos los minerales a lo largo de la mina, las vetas con silicatos laminares de los grupos caolinita y esmectita tienden a dominar en los niveles más altos de las explotaciones, siendo más raros en los más profundos (Figura 36). Sin embargo, rara vez se encuentran en muestras arqueológicas. Cuando se presentan en objetos arqueológicos, es porque se hallan como mezclas, en diferentes proporciones, con variscita o turquesa. Raramente, encontramos arcillas talladas como ornamentos, aunque el color amarillo verdoso de los minerales arcillosos puede ser muy similar al de la variscita. Por lo tanto, las galerías y pozos cercanos a la superficie que siguen las vetas de esmectita o caolinita verdosa ricas en hierro podrían ser simplemente prospecciones donde estos silicatos se confundieron con vetas de variscita. De hecho, en todos los casos, estas galerías fueron rápidamente abandonadas.

No se ha identificado turquesa en ninguna de las minas estudiadas, aunque sí se ha hallado en las muestras arqueológicas procedentes de la mina 16. Por tanto, se interpreta que las cuentas de turquesa encontradas en esta mina habrían sido extraídas en otro sector, fuera de nuestra zona de estudio. Por ejemplo, Camprubí et al. (2003) menciona un afloramiento de turquesa a 20 metros al norte del PAMiG, resultado de una excavación con abundantes vetas (2-3 cm de ancho) formadas por mezclas de turquesa con crandallita.

4.2. La minería neolítica

4.2.1. Caracterización del material extraído

Las galerías y pozos Neolíticos estudiados en el PAMiG siguen vetas de variscita pura pero también otras que contienen mezclas de variscita y otros fosfatos (p. ej., fosfosiderita, montgomeryíta o crandallita), sulfatos (alunita y jarosita) o silicatos (caolinita, halloysita, cuarzo y esmectita). Las minas 3, 5, 7 y 11 del PAMiG constituyen un buen ejemplo de ello. De hecho, el análisis de material arqueológico mediante DRX demuestra que algunas de las cuentas corresponden a otros fosfatos diferentes a la variscita o la turquesa. Por otra parte, se dan, incluso en el mismo ajuar, cuentas de variscita con diferente coloración, lo que indicaría que proceden de áreas diferentes.

Las operaciones mineras abiertas para beneficiar vetas con arcillas verdes blanquecinas son muy escasas y fueron abandonadas a pocos metros de la bocamina. Aunque de este material también se han hallado cuentas, algunas de ellas expuestas en el museo del PAMiG, muy posiblemente los mineros desistieron en su explotación al ver que el material obtenido no tenía la coloración que buscaban e, incluso, que la dureza y la consistencia no fuera la requerida para la fabricación de ornamentos.

No se llevaron a cabo operaciones mineras significativas en los horizontes de nódulos de ópalo-CT, ni siquiera cuando las operaciones mineras cruzaron dichas capas. Sin embargo, al menos en la mina 84, hay evidencia de que los mineros excavaron pequeños pozos sobre dichos nódulos, probablemente, para producir herramientas que luego fueron usadas en las tareas de explotación de la mina.

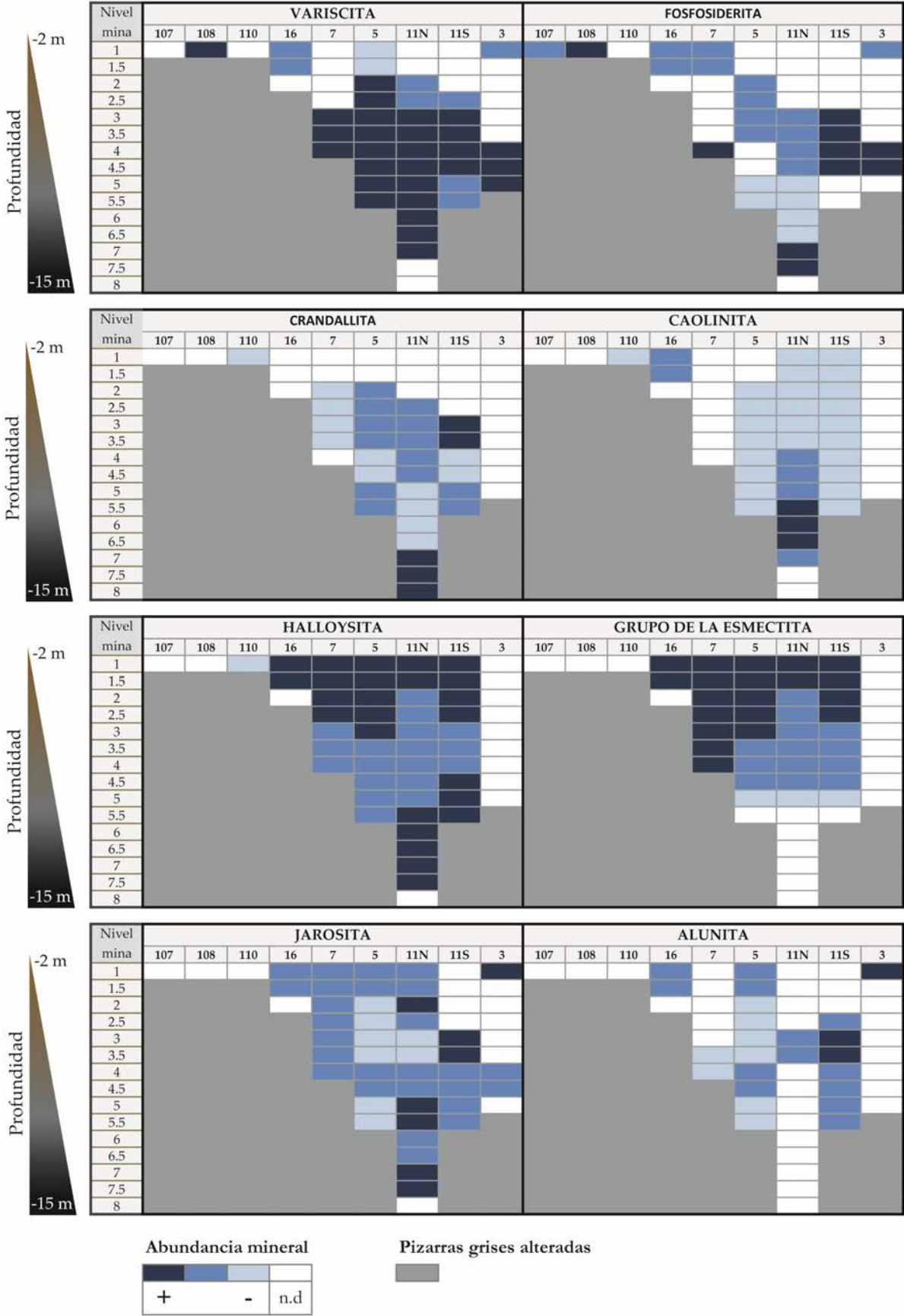


Figura 36. Distribución de abundancia en profundidad de los diferentes minerales de color verde a marrón (variscita, fosfoderita, crandallita, grupo caolinita, grupo esmeclita, jarosita y alunita) ubicados en las vetas de las minas PAMiG (modificado de Díaz-Acha et al., 2022).

4.2.2. Sistemas de prospección y beneficio de las mineralizaciones

Además de las típicas galerías realizadas para el beneficio de vetas de variscita, cabe destacar que existe un grupo de pequeñas galerías, (<40 m de longitud) consistentes en trincheras o una combinación de galerías, rampas y pozos con un solo nivel subterráneo, que fueron excavadas, directamente, en vetas de fosfosiderita. Dado que, hasta el momento, no se ha encontrado fosfosiderita en las cuentas de los ajuares del Neolítico, se interpreta que dichas galerías se efectuaron para el reconocimiento de indicios de mineralización. Por lo tanto, probablemente, estas minas no llegaron a producir ningún material valioso. Son ejemplo de este tipo de explotaciones la mina 84, la mina 83 y probablemente, el pozo 1 de la cavidad A (PAMiG).

La mina 84 consiste en un pozo de acceso que sigue una capa aflorante de buzamiento subvertical y que está mineralizada, además de dos galerías de exploración siguen los niveles de fosfato.

La mina 83 sigue una veta fosfosiderita que buza levemente hacia el suroeste. En esta mina, a pesar de no haberse encontrado variscita, se desarrollaron unas rampas sobre los afloramientos que seguían, claramente, la mineralización de fosfosiderita estratoligada así como la que reemplaza vetas de apatito.

Estos datos indicarían que los mineros del Neolítico reconocieron que fosfosiderita y variscita se encontraban en las mismas estructuras mineralizadas y que una podría, eventualmente, conducir a la otra. En otras palabras, trazaron una relación que, actualmente, se resume en los conceptos de asociación mineral y de mineral indicador. El uso de la presencia de fosfosiderita como guía de exploración de variscita, podría haberse extendido a otros minerales asociados, como las arcillas, e incluso haberse convertido en una rutina de exploración habitual.

4.2.3. Funcionamiento de las minas

En general, cualquier explotación minera en funcionamiento consta de un área de extracción, una planta de beneficio donde se separan el mineral y la ganga, y un área de vertedero para arrojar el material rechazado. En el caso de Gavà no se han encontrado vertederos, así como tampoco talleres donde procesaban el mineral para la fabricación de los ornamentos. Estas ausencias, probablemente, son debidas a los procesos erosivos activos durante más de 5000 años. Sin embargo, se encontraron concentraciones de fragmentos de variscita sin procesar cerca de la entrada de la mina 84, lo que podría indicar la existencia de un área de procesamiento cercana (Borrell *et al.*, 2005). Además, en el interior de la mina 85 se halló una gran cantidad de piezas de variscita parcialmente elaboradas o desechadas (Borrell y Estrada, 2009; Borrell y Bosch, 2012; Borrell *et al.*, 2015), lo que sugiere que, al menos, en determinadas épocas, parte de las cuentas pudieron elaborarse en el interior de esta mina.

Las herramientas utilizadas para la explotación eran muy rudimentarias. Las rocas se trituraban con martillos confeccionados con cantos de cornubianita y cinceles de hueso, y las paredes de la mina se habrían ampliado encendiendo fuego en la superficie y, posteriormente, induciendo su rápido enfriamiento (Villalba y Edo, 1991). Los fragmentos de variscita se recortaron y pulieron hasta darles la forma deseada y finalmente se perforaron con un taladro manual con brocas de sílex (Edo *et al.*, 1995; Noain, 1996).

4.2.4. La estructura de las minas

La entrada a las minas podía ser a través de pozos verticales (como en las minas 7, 11 y 16), rampas (como en las minas 84 y 83), o galerías como en la mina 15. El tipo de acceso depende de la orientación de la mineralización de variscita, el relieve existente y la capacidad de los materiales de soportar la explotación sin peligro de hundimiento.

Las minas del sector de Les Ferreres constan de un único acceso (pozos, rampas o túneles) y se desarrollan galerías de explotación más complejas una vez encontrado el mineral, lo cual es un método relativamente rudimentario.

Las técnicas de explotación en el sector de Can Tintorer fueron mucho más complejas. Concretamente, en el PAMiG, la existencia de galerías, con o sin variscita, sugiere que algunas de ellas fueron utilizadas como galerías de exploración, como es el caso de la galería B. Una vez encontrada una veta mineralizada, como es el caso la galería C (Figura 29), las galerías progresaron siguiendo la veta o, en algunos casos, la veta fue explotada intensivamente, produciendo así grandes cámaras. En el caso de la cavidad B (Figura 30), al menos su parte superior, fue aprovechada por el sistema de realce en bancos escalonados, debido a que la parte superior está hasta 3 m por encima de las galerías de acceso (muy cerca de la superficie), y no existe otro acceso. El riesgo actual de que la parte superior de la cavidad B pueda colapsar sugiere que la cavidad A se produjo por el colapso parcial de antiguas minas después de su explotación intensiva. Cabe destacar, que estas minas constituyen, probablemente, el testigo más antiguo de estos sistemas de explotación minera conocidos en todo el mundo.

La estabilidad de estructuras mineras tan complejas se basa en la existencia de pilares. De hecho, la presencia de mineralización sin explotar en la mayoría de los pilares demuestra que los mineros del Neolítico eran conscientes de la importancia de estas estructuras. En algunos casos, las galerías situadas a diferentes niveles están comunicadas por pequeños huecos (demasiado pequeños para permitir el paso de una persona) que podrían haber sido realizados para la ventilación de las galerías.

4.3. Mineralizaciones de hierro

El modelo de formación de depósitos de hierro a lo largo de las Cordilleras Costeras Catalanas es ampliamente discutido (Carmona y Viladevall, 1983, 1985; Ferrer-Modolell, 1991). Sin embargo, la morfología irregular producida por el reemplazo, las texturas botrioidales y terrosas, y el carácter poco cristalino de la mayoría de los minerales de hierro de este tipo de depósitos de las CCC, sugieren que estas mineralizaciones fueron producidas por procesos edáficos, en parte relacionados con desarrollo kárstico. Los controles de las menas son litológicos (disponibilidad de carbonatos ricos en hierro), paleogeográficos (proximidad a la paleosuperficie del Cuaternario, con menos de 5 m de grosor) y estructurales (presencia de discontinuidades como diaclasas y fallas).

Todos los depósitos de oxihidróxido de hierro del área de estudio son de origen similar a los descritos en otras localidades de la CCC (Mata-Perelló y Montoriol-Pous, 1975; Mata-Perelló, 1990). Los minerales de hierro de la zona de Gavà están encajados fundamentalmente en rocas carbonatadas masivas del Prídoli, que son las principales guías para encontrar antiguas minas de hierro en la zona (Costa *et al.*, 1993). Por lo general, se trata de calizas muy dolomitizadas y ankeritizadas, especialmente en las proximidades de los cabalgamientos hercínicos, estos carbonatos se ven fuertemente reemplazados por goethita en las proximidades de su afloramiento. Asimismo, se establecieron algunos trabajos artesanales sobre yacimientos menores que albergan dolomías intercaladas con pizarras de la transición Silúrico-Devónico. Los afloramientos de las rocas carbonatadas no son continuos y la estructura tectónica paleozoica en el área es compleja. Los afloramientos de carbonatos están segmentados por cabalgamientos y fallas alpinas, factores que limitan el desarrollo de grandes depósitos.

4.3.1. Depósitos de hierro en Les Ferreres y Rocabruna

La morfología de las mineralizaciones del sector de Les Ferreres corresponde a pozos kársticos verticales y pequeñas cámaras, siguiendo la terminología de Loucks (1999). Estos depósitos se formaron por el reemplazo de las rocas carbonatadas dentro de la zona vadosa cerca de la paleosuperficie del Cuaternario. El volumen de cuerpos de mineral de hierro en el área de estudio está limitado, en la mayoría de los casos, a lechos métricos de carbonato o por la baja cantidad de hierro disponible en estas rocas. La fuente más probable de hierro en los yacimientos de Les Ferreres sería la disolución de dolomías ricas en hierro. Los depósitos kársticos de Les Ferreres podrían clasificarse como inmaduros, ya que el karst se desarrolló por fluidos que circularon verticalmente por gravedad dentro de la zona vadosa (empleando la terminología de Loucks, 1999).

Los depósitos de Les Ferreres y el de Rocabruna presentan importantes diferencias entre ellos. El depósito de Rocabruna destaca por la presencia de minerales del supergrupo alunita y fosfatos de hierro (como dufrénita, calcioferrita y tinticita) que están ausentes en el sector de Les Ferreres. Además, las mineralizaciones de Rocabruna adquieren bolsas de orden métrico y son mucho mayores que las del sector de Les Ferreres.

La presencia de cantidades significativas de alunita y jarosita en los yacimientos de Rocabruna es un factor clave para reconocer los efectos de los fluidos ácidos involucrados en la génesis del depósito y para explicar su significativo tamaño y alta ley. Los fluidos ácidos y oxidantes no son exclusivamente debidos a fluidos hidrotermales, estas soluciones también pueden producirse por meteorización de rocas ricas en sulfuros situadas bajo paleosuperficies (Melgarejo *et al.*, 1997; Borruel-Abadía *et al.*, 2016). Este papel lo juegan las pizarras silúricas, presentes en el área de estudio.

Los procesos de meteorización desarrollados en pizarras negras silúricas pueden crear depósitos de minerales del grupo de la alunita, como los descritos en Negredo, provincia de Segovia (Cañada, 1974). Dichos procesos también pueden producir depósitos de oxihidróxido de hierro en superficie, como en los depósitos de Rianza en la provincia de Segovia (Caballero *et al.*, 1974; Leal-Meca y Lillo-Ramos, 2009). Por tanto, los fluidos oxidantes ácidos que resultan de la oxidación de la pirita son capaces de transportar el hierro lixiviado hacia partes más profundas del perfil de meteorización donde, en el caso de los depósitos estudiados, se encontraron carbonatos del Prídolí. La neutralización de los fluidos ácidos, al reaccionar con los carbonatos, habría producido: (1) la precipitación de sulfatos del grupo alunita en el contacto entre las pizarras y las rocas carbonatadas; (2) la reposición de carbonatos ricos en hierro y (3) la precipitación de oxihidróxidos de hierro a pH más alto por debajo del contacto.

Las fuentes de hierro en el yacimiento de Rocabruna podrían ser la disolución de dolomías ricas en hierro, así como también los fluidos ácidos supergénicos descendentes. La incorporación vertical descendente de fluidos ácidos ayudó a producir depósitos más grandes en Rocabruna que en el sector de Les Ferreres al aumentar el volumen reemplazado y suministrar hierro adicional. Además, la disolución de apatito en las pizarras silúricas mediante fluidos ácidos es responsable de la formación de fluidos descendentes enriquecidos con H_3PO_4 , que habrían reaccionado con carbonatos de Ca-Fe y oxihidróxidos para formar fosfatos ricos en hierro.

La existencia de perfiles de meteorización profundos sugiere que estos depósitos se formaron bajo un clima húmedo. La datación de la alunita asociada a minerales supergénicos en el área de Gavà arroja edades del Calabriense-Villafranquiense (Plioceno tardío; Camprubí *et al.*, 2003). Estas edades concuerdan con estudios palinológicos en sedimentos de otras zonas de Cataluña, que sugieren que el clima durante el Pleistoceno inferior-medio fue cálido y húmedo (Postigo Mijarra *et al.*, 2007).

4.3.2. Viabilidad económica de los depósitos

Los depósitos de hierro en *paleokarsts* se han explotado intensamente en todo el mundo desde la edad del hierro y hasta el siglo XIX porque eran muy adecuados para la extracción metalúrgica de este metal (Bárdossy *et al.*, 2015). En algunos casos, como en Bélgica, los yacimientos más ricos se encuentran en depósitos similares al de Rocabruna; es decir, en calizas cabalgadas por pizarras con sulfuros (Denayer, 2016). La morfología y mineralogía de los yacimientos son factores cruciales que controlaron la viabilidad económica de las explotaciones a lo largo de la historia.

Los minerales de hierro del sector de Les Ferreres son pobres en sílice en los carbonatos del Prídoli, pero ricos en sílice en los carbonatos del Lochkoviense. Estos depósitos no cumplen los criterios económicos actuales para la explotación minera industrial, pero antiguamente su explotación fue factible mediante trabajos artesanales, como demuestran la existencia de minas activas durante la época íbera y romana, y durante la Edad Media. Sin embargo, los minerales ricos en sílice habrían dificultado la metalurgia del hierro al generar grandes volúmenes de escoria.

Los minerales del depósito de Rocabruna (sector de Bruguers), con alto contenido en fosfatos, podrían haber producido objetos metálicos de menor calidad que habrían sido más duros que los objetos pobres en fósforo, pero también ligeramente más frágiles (Sarabia, 1994).

4.4. Coloración de la variscita

Existen cientos de yacimientos arqueológicos (en Cataluña y en el extranjero) donde se han encontrado ornamentos de variscita, presumiblemente extraídos de Gavà (Bosch, 2019; Molist y Oliva, 2019). Es, por tanto, muy relevante recabar datos sobre la variscita de Gavà que ayuden a su identificación en las excavaciones arqueológicas de otras localidades. En este sentido, una de las principales propiedades de la variscita es su coloración verdosa y, por tanto, el estudio cuantitativo del color podría revelar información relevante. La principal pregunta que se debe formular es: ¿qué factores controlan la variación de color en la variscita? Algunos autores como Melgarejo *et al.* (2019) sugirieron que la coloración podría venir controlada por la profundidad del perfil y que la variscita con colores verde más intensos estaría asociada a los niveles más bajos de la serie, mientras que las muestras de color verde pálido y marrón se encontrarían en los niveles más altos. Sin embargo, el muestreo sistemático y extenso realizado en este estudio, que también incluyó nuevos sitios arqueológicos excavados (por ejemplo, el NAE), sugiere que esta hipótesis no es válida y que la variación de color en la variscita está relacionada con otros factores.

4.4.1 Efectos en la coloración por las características estructurales y composicionales

La variación de las tonalidades de verde de la variscita criptocristalina, una vez descartado el grado de meteorización asociado a la profundidad del perfil estratigráfico, estaba seguro asociada a (1) características estructurales o (2) variaciones composicionales, principalmente, derivadas de la entrada de algunos cationes cromóforos.

Inicialmente, y en relación a las causas de carácter estructural, se pensó en la posibilidad de que las variaciones de coloración pudieran estar asociadas a la presencia de diferentes politipos estructurales de la variscita. Tal y como describen algunos autores como Alonso *et al.* (1978) la variscita presenta dos tipos polimórficos diferentes: tipo Messbach y tipo Lucin. Teniendo en cuenta la diferencia entre ambos politipos, la variscita se puede cambiar de tipo Messbach a tipo Lucin mediante una exposición continua a una lámpara halógena que simula la luz solar y este cambio polimórfico genera una importante pérdida de color (García-Guinea *et al.*, 2008). Esto sugería que las variaciones estructurales también podrían afectar la coloración de la variscita de Gavà. Sin embargo, los resultados de DRX y espectroscopía Raman evidenciaron que todos los ejemplares de variscita analizados correspondían al tipo Messbach y, por lo tanto, no existen variaciones de politipo estructural que puedan explicar los cambios de coloración.

Posteriormente, el estudio composicional de la variscita reveló que el color verde no se puede atribuir, en las variedades criptocristalinas, a las variaciones en el contenido de alguno de los elementos químicos mayoritarios, como, por ejemplo, el hierro. De hecho, el contenido en hierro de los granos individuales de variscita no tiene correlación con el color de la muestra. Los espectros Mössbauer de la variscita de Gavà descartan la aparición simultánea de hierro en diferentes estados de oxidación en la estructura de la variscita (hierro II y hierro III), lo que podría ser otro aspecto muy efectivo en la generación de color como sugiere Melgarejo *et al.*, 2019. Otros posibles elementos cromóforos presentes de forma minoritaria en la variscita, como el manganeso, presentan contenidos negligibles en las muestras de Gavà.

Los primeros trabajos centrados en el estudio de la coloración de la variscita indicaron que el típico color verdoso, probablemente, se producía por la presencia de elementos cromóforos (Fritsch y Rosman, 1987). De hecho, otros autores como Salvador y Fayos (1972) o Alonso *et al.* (1978) indican que las diferentes tonalidades verdes de la variscita podrían estar asociadas a variaciones en el contenido de cromo III. Recientemente, Calas *et al.*, 2005 comparó muestras de variscita de tres localidades europeas diferentes y concluyó que el cromo III en posición octaédrica era, muy probablemente, el responsable del tono verde de la variscita. En efecto, en Gavà, los ejemplares estudiados con colores verdes más intensos, como GM-11N-5.1, GM_11N-L4, o GM-5/7.5.1, son los que presentan un mayor contenido en cromo III (Figura 17 y 37). Por el contrario, las muestras con un color verde muy pálido, como GM-7-4.5, corresponden a las muestras con los contenidos de cromo III más bajos.

DISCUSIÓN

En conjunto, los valores de cromo (y vanadio) en Gavà son bajos si se comparan con la variscita verde de otras localidades como Palazuelo de las Cuevas, Zamora (del orden del 0,04% en óxido de cromo (Alonso *et al.*, 1978; Fábregas y Rodríguez-Rellán, 2019) u otras de la Península Ibérica (Fernández *et al.*, 2019; Domínguez-Bella y Ramos-Muñoz, 2019). Sin embargo, estos bajos contenidos de vanadio y cromo de la variscita de Gavà deben interpretarse con cautela debido a que la variscita está mezclada con cantidades variables de otros minerales criptocristalinos desprovistos de estos elementos como son el cuarzo, las fases del grupo de las arcillas, otros fosfatos (crandallita, strengita, fosfosiderita y apatito), jarosita o goethita, tal y como revelaron los análisis de SEM-EDS, EMPA, Raman y Mössbauer. Por tanto, la proporción real de cromo y vanadio en las muestras de variscita de Gavà podría ser, en realidad, ligeramente superior.

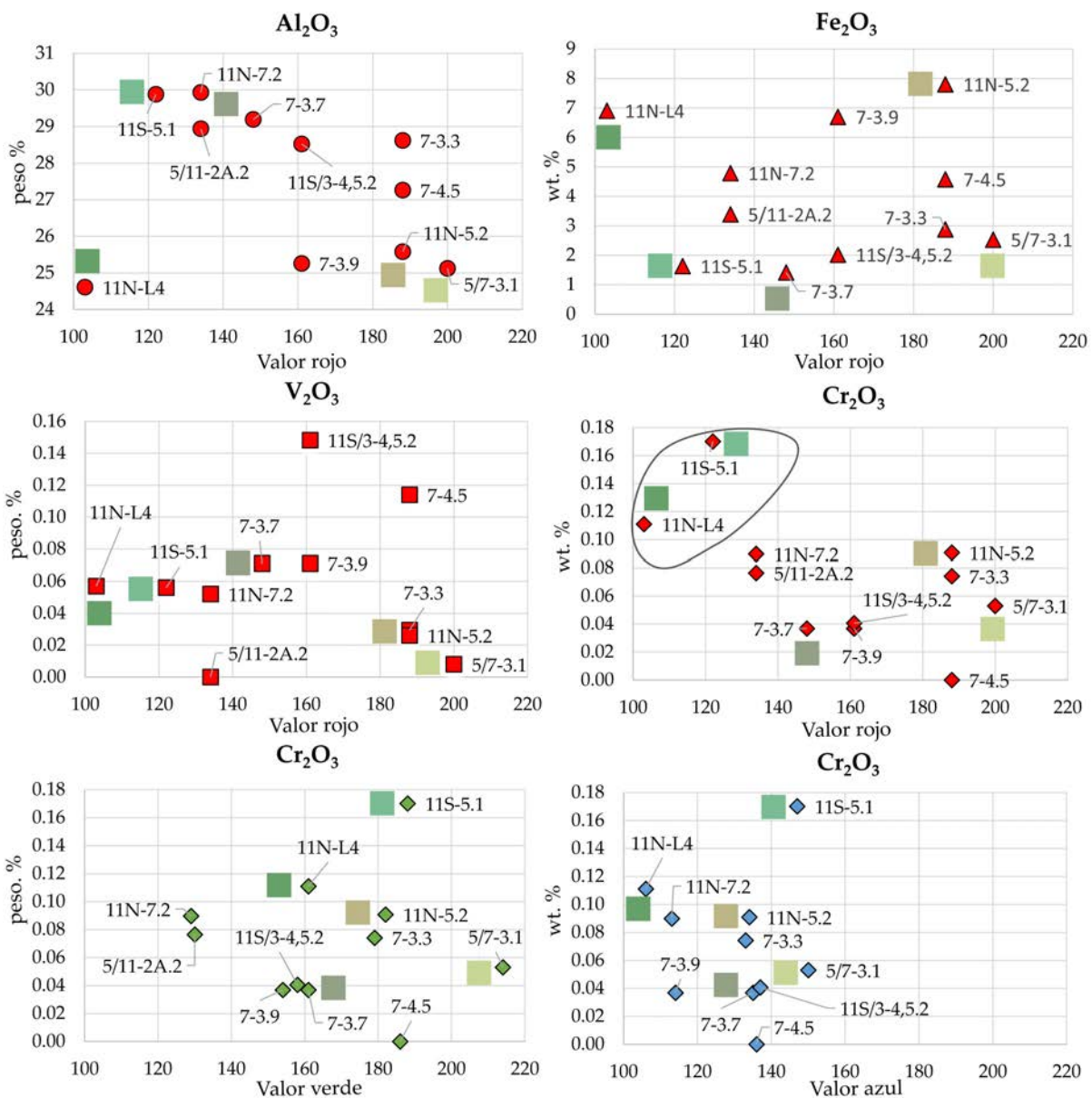


Figura 37. Variación del color de la variscita en relación con el contenido de algunos elementos relevantes. Obsérvese la anticorrelación entre el valor rojo y el predominio del valor verde y los contenidos de Cr₂O₃. Los diferentes cuadros de color verde indican los resultados del colorímetro en cinco muestras representativas (modificado de Díaz-Acha *et al.*, 2022).

4.4.2 Efectos en la coloración por la mezcla con otras fases minerales

La variscita, en diferentes tonos de verde (por ejemplo, muestras GM-5/11-2A2, GM-5/5-3.1 o GM-11S-5.1), es muy abundante desde el nivel 1/2 (-2 a -4 m desde la superficie) hasta el nivel 7 (a casi 15 m de profundidad). La distribución del color en todo el perfil no es uniforme, pudiendo ser verde oliva, verde musgo intenso y verde blanquecino al mismo nivel (Figura 17). Variscita con coloraciones similares se encuentran, tanto en la zona de Can Tintorer como en la zona de Les Ferreres, en cuentas arqueológicas fabricadas durante el Neolítico. En todos estos casos, la variscita criptocristalina está estrechamente mezclada con otros minerales de diferentes colores, como lo revelan los análisis DRX, SEM-EDS, EMPA y Mössbauer. Por tanto, el color resultante de las mezclas será la suma de los diferentes colores de los respectivos minerales y también variará dependiendo de la proporción de cada mineral en la mezcla.

La fosfosiderita encontrada en Gavà es criptocristalina y de color negro y marrón a ocre; por lo tanto, mezclada estrechamente con variscita causan la mayoría de los tonos marrones en este último mineral (p. ej., muestra GM-16.4). Surge un problema similar con las mezclas de jarosita y variscita (p. ej., muestra GM-3/11-4,5.2). Por otro lado, los datos de Mössbauer revelaron que, en al menos una parte de las muestras de variscita, los contenidos de hierro III obtenidos en los análisis EMPA pueden ser el resultado de la aparición de trazas de goethita microcristalina y posiblemente jarosita (ambas pueden contribuir, agregando, ocasionalmente, un tono ocre a las muestras).

Sin embargo, la alunita, la halloysita y la crandallita son frecuentemente incoloras o blancas cuando son puras, pero también ocreas cuando están mezcladas con goethita. Sin embargo, el examen detallado de las muestras con SEM-EDS reveló la presencia sistemática de mezclas a escala criptocristalina que involucran fosfatos, silicatos, sulfatos y óxidos. Por lo tanto, en todos estos casos, el color de la mezcla es el resultado de la combinación del color de los minerales correspondientes. La coloración resultante depende de los colores de los diferentes minerales y sus respectivas proporciones (Figura 37).

Conclusiones similares relacionadas con el papel de las mezclas minerales en el color de la variscita fueron obtenidas por Fritsch *et al.* (2019), al estudiar los espectros Raman de la variscita verde de calidad gema. Estos autores no observaron variaciones significativas en los espectros Raman, pero si el color variaba a tonalidades más pálidas, sí podría explicarse por mezclas con los espectros de otros minerales. Por lo tanto, la mayor parte de la variscita en Gavà se mezcla con otros minerales en diferentes grados y esto puede generar grandes variaciones tanto en tonalidades verdes como en aparentes bajos contenidos de cromo III.

Finalmente, el contenido de hierro III en la variscita probablemente esté relacionado con pequeños intercrecimientos de fosfosiderita, jarosita, goethita u otros minerales ricos en hierro III, al menos en el caso de Gavà. Por lo tanto, los contenidos de cromo III probablemente no sean lo suficientemente significativos para distinguir procedencias, como sugiere Querré *et al.* (2019), y deben tomarse con precaución y sólo cuando se tenga la certeza de que el hierro III se encuentra en la estructura de la variscita.

El color de las vetas originales puede variar de forma repentina o progresivamente. Este último es el caso más común debido a la existencia de frentes de reemplazo metasomático y vetas de los minerales criptocristalinos y porosos formados tempranamente por pulsos sucesivos de fluidos tardíos. Como consecuencia, el color varía progresivamente a lo largo de las venas y los nódulos. Un buen ejemplo de ello queda ilustrado en el nódulo de la muestra GM-NAE-1 (Figura 18); los detalles de la lámina delgada revelan cambios progresivos en el color desde el núcleo de crandallita gris a una unidad de color verde pálido compuesta por mezclas de crandallita dominante con variscita y, finalmente, a bordes de color verde intenso con dominancia de variscita (Figura 38).

Este estudio revela que durante el Neolítico, el mineral utilizado para las cuentas de los collares se escogía selectivamente en función de su color y propiedades. Las muestras arqueológicas están compuestas mayoritariamente por variscita pura y turquesa, pero en ocasiones pueden presentar impurezas de otros minerales como halloysita, crandallita o fosfosiderita.

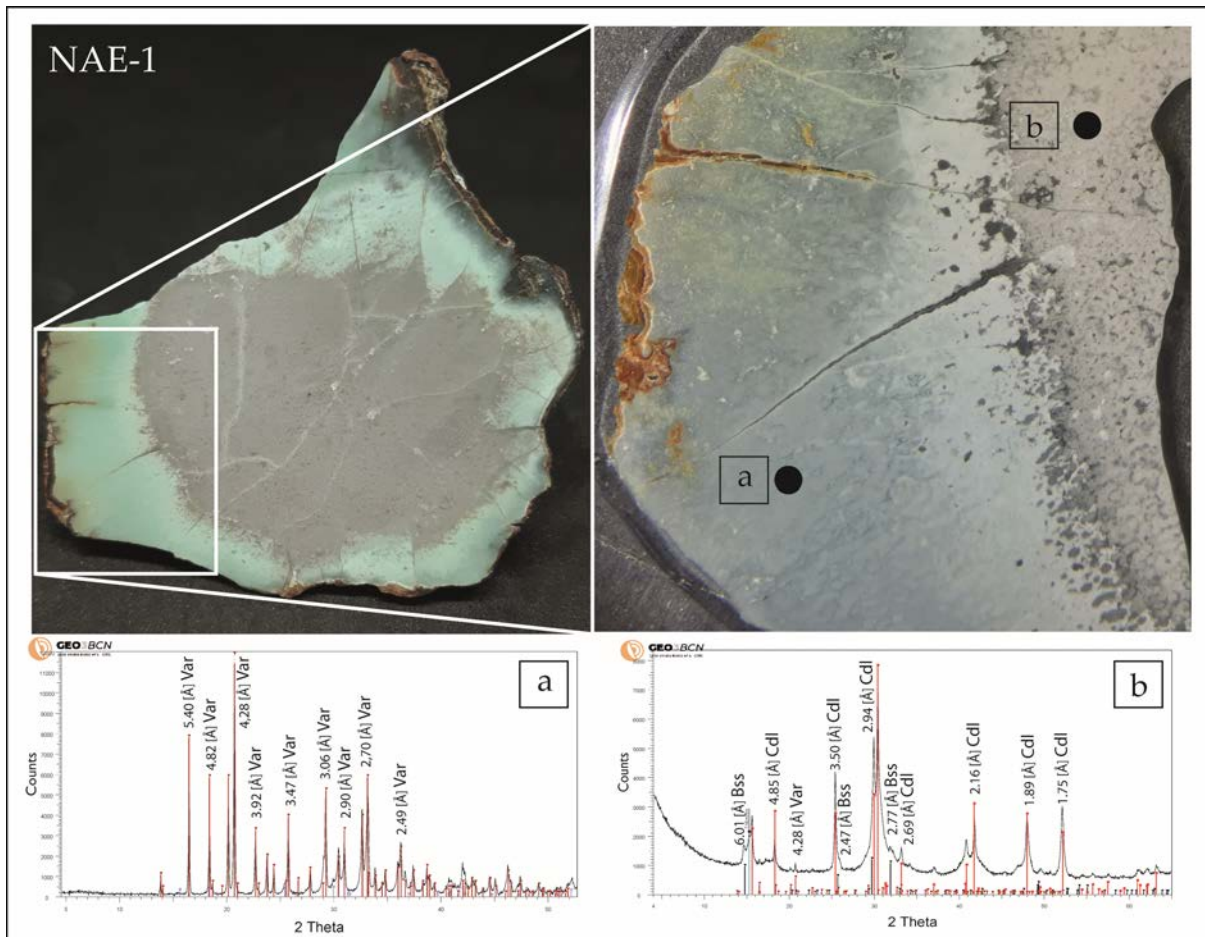


Figura 38. Nódulo con núcleo de crandallita (gris) y borde de variscita (verde); la imagen de la derecha es un detalle de la anterior. La posición de los análisis de DRX correspondientes se indica en las imágenes detalladas. Nótese el progresivo reemplazo de crandallita por variscita, y la existencia de una zona intermedia de material verde muy pálido cerca del contacto entre ambas unidades, que corresponde a un área con mezclas de crandallita-variscita dominada por crandallita. Var, variscita; Cdl, crandallita, Bss, basanita (modificado de Díaz-Acha et al., 2022).

4.5. Implicaciones geoarqueológicas

4.5.1. Minería de la variscita

A partir del estudio de las minas neolíticas se sugieren que, inicialmente, se abrieron en las pizarras meteorizadas grises del Silúrico. La mayoría de este estilo se han descrito en el sector de Les Ferreres. En consecuencia, los pozos y túneles podrían haber sido inestables debido a que las rocas del Silúrico estaban intensamente falladas y meteorizadas, aumentando la probabilidad de colapso de las galerías. Sin embargo, en otros casos descritos ya en la zona de Can Tintorer, se iniciaron minas en la capa sobreyacente de calcreta cuaternaria, que es más dura y compacta que las pizarras silúricas y tiene un grosor medio de dos metros. Los pozos abiertos en calcretas habrían protegido los trabajos mineros y también habrían estabilizado la entrada de la mina. Eso hace pensar que las minas abiertas en el sector de Les Ferreres proporcionaron ciertos criterios mineralógicos y geológicos que les ayudaría para la exploración en otras áreas más complejas, como en la zona de Can Tintorer.

Además, los pozos y rampas que se excavaron en la cubierta cuaternaria sugieren que algunas de las minas se abrieron justo sobre un afloramiento mineralizado. Una posible explicación para tales características, especialmente en minas complejas que no han sido completamente excavadas hasta el momento, podría ser que aún no se haya descubierto su entrada de acceso original. Según esta hipótesis, la entrada original podría haberse abierto a raíz de un afloramiento de variscita, y los pozos se habrían excavado desde el interior de la mina hacia el exterior para crear un sistema de ventilación, salida adicional, o para un traslado rápido a la superficie del material extraído en partes distales de la mina. Sin embargo, algunos pozos no tienen comunicación alguna con ninguna galería, como es el caso de la mina 16. En consecuencia, es probable que los mineros del Neolítico llegaran a entender que por debajo de la calcreta estéril se encontraban las vetas de variscita.

Los análisis arqueoantropológicos realizados a los huesos humanos encontrados en los cementerios de las minas 84 y 90 revelaron lesiones y malformaciones. Esto podría ser el resultado de las duras condiciones de trabajo dentro de estas minas (Casas y Majó, 2009) y que las personas enteradas en ellas podrían haber sido los propios mineros.

Una hipótesis sobre la existencia de cuentas verde blanquecinas y blandas de esmectita rica en hierro y de endellita, dado que no son abundantes entre las cuentas neolíticas atribuidas a las minas neolíticas de Gavà, podría ser como gemas de menos valor o para el uso de éstas a modo de ensayo para la posterior elaboración de las cuentas de variscita mucho más apreciadas.

4.5.2. Minería del hierro

Las minas de hierro estudiadas se encontraban cerca de núcleos poblados desde época íbera. A pesar de las reducidas dimensiones de los yacimientos mineros, estos podrían haber sido lo suficientemente grandes como para alimentar la demanda local dentro de un esquema económico de subsistencia. Por lo tanto, dichos minerales habrían sustentado el tipo de operaciones mineras que podrían desarrollarse durante los períodos íbero o íbero-romano. Tal posible edad para la minería de hierro más antigua en la región también está respaldada por las evidencias arqueológicas (Arenas *et al.*, 1989; Álvarez *et al.*, 1991). Asimismo, las fraguas que habrían sido alimentadas por la actividad minera estuvieron activas durante la Edad Media, tal y como documentan Campmany *et al.* (2004).

Las minas de hierro estudiadas comparten el mismo contexto geológico y áreas mineralizadas con las minas de variscita neolíticas de Gavà, lo que justifica la explotación simultánea de ambos tipos de minas, a partir del período íbero.

4.5.3. Coloración de la variscita

Los resultados de la colorimetría combinados con la caracterización mineral de las muestras marcan claramente dos grupos con tendencias diferentes (Figura 39). Las muestras de variscita, tanto geológicas como arqueológicas, siguen una tendencia lineal ascendente que va de 120 a 220 en el valor verde y de 90 a 180 en el azul. Las muestras arqueológicas de turquesa, generalmente, muestran valores de verde entre 200 y 240 y de azul entre 180 y 200. Solamente, en el caso de la muestra con turquesa M16-1511, esta tendencia no se cumple porque el color queda enmascarado por una pátina amarillenta que explica el diferente comportamiento cromático. El colorímetro, por lo tanto, se presenta como una herramienta rápida y útil para diferenciar variscita de turquesa en la zona de Gavà, siempre que estos minerales no presenten alteraciones.

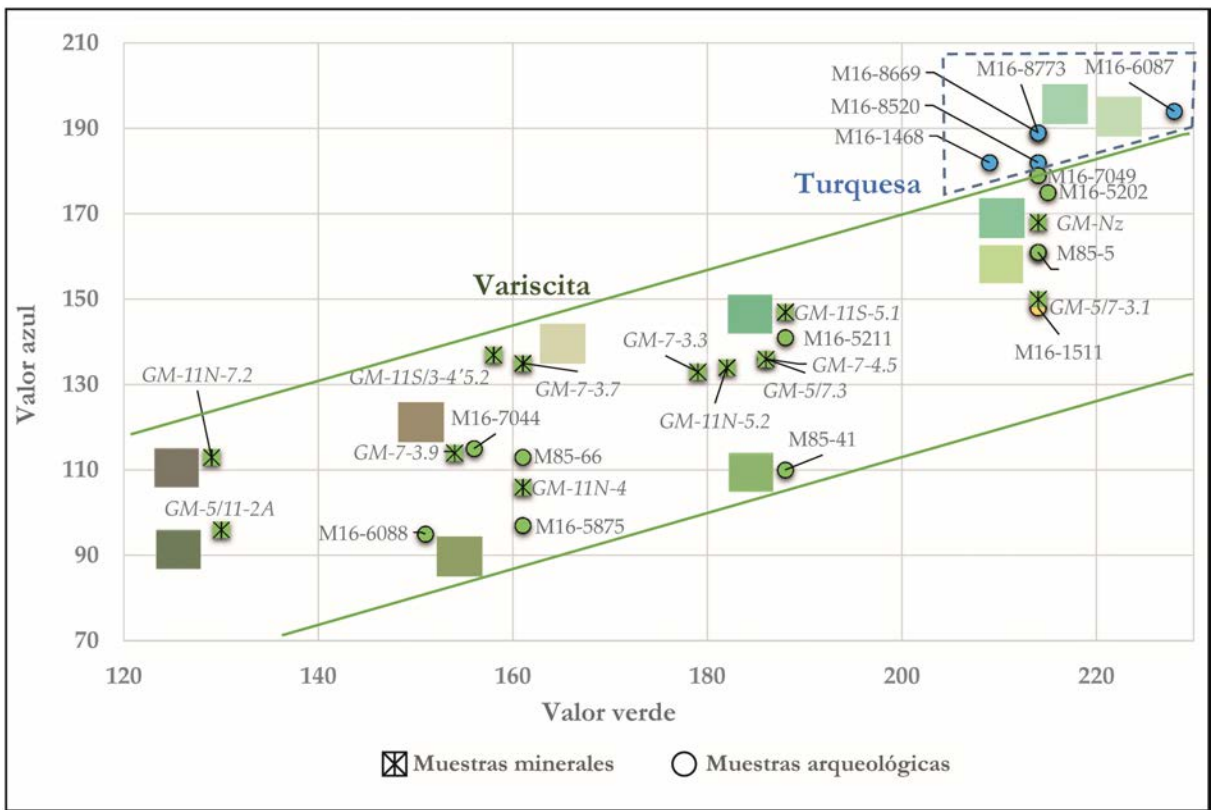


Figura 39. Representación de los resultados de colorimetría con caracterización de mineral. En azul muestras caracterizadas como turquesa (5 muestras), en verde como variscita (22 muestras). El amarillo corresponde al turquesa con pátina (1 muestra). Las muestras minerales se representan con un asterisco y las muestras arqueológicas con círculos (modificado de Díaz-Acha et al., 2022).



5. CONCLUSIONES

5.1. Génesis de las mineralizaciones y distribución de elementos críticos

1. En el área de Gavà, durante el Pleistoceno temprano, se produjeron importantes procesos de meteorización por la acción de fluidos meteóricos ácidos y oxidantes que afectaron a las series de pizarras negras del Llandovery y a los fosfatos sin-sedimentarios asociados.
2. Los fluidos ácidos produjeron la alteración de los filosilicatos y de la piritita framboidal diseminada en las pizarras del Llandovery, así también como las capas asociadas de fosfatos sin-sedimentarios, produciendo un enriquecimiento de los fluidos en sulfato, fosfato, hierro y aluminio.
3. Este proceso de meteorización dio lugar a la formación de mineralizaciones supergénicas distribuidas en vetas, encajadas en las pizarras meteorizadas y blanqueadas del Llandovery. Las mineralizaciones se componen, principalmente, de fosfatos supergénicos (p. ej., variscita, perhamita, crandallita, fosfosiderita), sulfatos (p. ej., jarosita, alunita) y fases accesorias, mayoritariamente pertenecientes a minerales del grupo de las arcillas (p. ej., halloysita y esmectita).
4. Estas mineralizaciones supergénicas está significativamente enriquecidas en algunos elementos críticos a causa de los procesos relacionados con la acción de los fluidos ácidos y oxidantes asociados a la meteorización.
5. La precipitación de los elementos críticos en las vetas mineralizadas está relacionada con un aumento del pH en los niveles más profundos del perfil. Estos elementos se hallan alojados en la red cristalina de los minerales supergénicos.
6. Los datos recabados en este estudio sobre las mineralizaciones de la zona de Gavà, pueden utilizarse como ejemplo para la exploración de elementos críticos asociados a fosfatos primarios afectados por procesos de meteorización, a nivel mundial.

5.2. La minería neolítica

1. Las galerías y pozos Neolíticos del área de Gavà siguen vetas de variscita pura pero también otras vetas mineralizadas que contienen mezclas de variscita y otros fosfatos (p. ej. fosfosiderita, montgomeryíta o crandallita), sulfatos (alunita y jarosita) y silicatos (caolinita, halloysita, cuarzo criptocristalino y esmectita).
2. Las galerías mineras abiertas en vetas con arcillas verdes blanquecinas, sin fosfatos asociados, fueron abandonadas a pocos metros de la bocamina. Es verosímil pensar que los mineros neolíticos abrieron la galería esperando hallar también fosfatos verdes, tal y como se observa en otras minas y, al no encontrarlos, no prosiguieron con su explotación.
3. En el sector de Les Ferreres, la presencia de otros fosfatos accesorios se utilizó como criterio de exploración para la localización de nuevas vetas de variscita, tal y como indican los pozos y las galerías realizadas sobre afloramientos de fosfosiderita.

4. Los diferentes tipos de mineralización (estratos fuertemente plegados con dirección noroeste-sureste y vetas subverticales) obligó a los mineros del Neolítico a construir un complejo sistema de galerías. Estas explotaciones quedaban restringidas a la parte meteorizada de las pizarras silúricas.
5. La mayoría de las operaciones mineras en el área de Gavà no superaban los 40 m de longitud y consistían en trincheras o combinaciones de galerías, rampas y pozos con un solo nivel.
6. Las explotaciones mineras exitosas revisten mayor complejidad. Se realizaron mediante la construcción de escalones, rampas y/o pozos y podían llegar a tener más de 200 m de longitud y alcanzar los 15 m de profundidad.
7. A medida que las galerías para la búsqueda de variscita tenían más profundidad, aumentaba el riesgo de derrumbe. Esta problemática, posiblemente, se abordó mediante la excavación de pozos sobre la compacta calcreta cuaternaria, que confería una mayor estabilidad. Además, se realizó una explotación mediante el sistema de realce en bancos escalonados (en lo que es probablemente el testigo conocido más antiguo de este sistema de explotación minera), y mediante el relleno de las galerías explotadas con escombros procedentes de otras galerías y pozos.
8. En profundidad, las minas requirieron, imperativamente, de iluminación y ventilación. Sin embargo, no se han preservado evidencias de sistemas de iluminación en los frentes de trabajo, mientras que la ventilación de las minas se favoreció abriendo nuevos pozos o conectando distintos frentes mineros. Algunos pequeños agujeros que conectan galerías a diferentes niveles se interpretan como obras realizadas con el propósito de mejorar la circulación de aire.

5.3. La minería del hierro

1. Los depósitos de hierro de la zona de Gavà se formaron a partir de procesos kársticos desarrollados durante el Plioceno tardío y el Cuaternario sobre las unidades Silúrico-Devónico de calizas fuertemente dolomitizadas y dolomías ricas en hierro.
2. Las dimensiones de los depósitos de hierro son reducidas (2-5 m) debido al espesor de los carbonatos paleozoicos (15-40 m) y a la compartimentación de los afloramientos por su disposición estructural.
3. La ley en hierro de la mineralización disminuye con el aumento del contenido en silicatos del protolito (Lochkoviense o Ludlow), debido a la alternancia entre rocas carbonatadas y pizarras. La ley en hierro de la mineralización aumenta y esta se vuelve masiva, cuando los carbonatos son reemplazados por fluidos ácidos debido a la oxidación de la pirita de las pizarras.

4. Los minerales beneficiados fueron principalmente goethita y hematites criptocristalinos, a menudo, en forma de agregados no consolidados. Tales texturas favorecieron la extracción artesanal de estos minerales durante la antigüedad.
5. Las evidencias arqueológicas indican que los minerales de hierro en el área de Gavà fueron explotados, al menos, desde el período histórico íbero e, intermitentemente, durante la época romana, la Edad Media y la época industrial (siglos XIX-XX). En este último periodo, el desarrollo de la minería se restringió a los depósitos de mayor tamaño mediante la apertura de trincheras. En estos casos, es probable que se haya destruido cualquier evidencia de actividades mineras anteriores.

5.4. El color de la variscita

1. Las muestras arqueológicas están compuestas, generalmente, por variscita y turquesa. Este hecho, junto con la escasa extensión de las excavaciones que siguen vetas de arcilla pura, vuelve a ser indicativo de que algunas galerías se abrieron como meros trabajos prospectivos.
2. La esmectita rica en hierro y la endellita se pueden confundir fácilmente con la variscita por tener una coloración verde pálido, pero este tipo de silicatos se disgregan con mayor facilidad y, aunque se han hallado algunas cuentas de este material, no es demasiado adecuado para la fabricación de adornos.
3. El color verde de la variscita parece estar relacionado con el enriquecimiento de cromo III, pero se descarta que el contenido de hierro II sea relevante, al estar presente en la variscita, exclusivamente, en su forma oxidada. A pesar de los bajos contenidos en cromo III de la variscita de Gavà (en comparación con la de otras localidades), las muestras con más cromo III también corresponden a aquellas con un color más intenso.
4. Si la variscita se presenta mezclada con otros minerales blancos criptocristalinos (p. ej., crandalita, alunita, cuarzo o caolinita), el color verde resultante es más pálido. Si la variscita está mezclada con goethita, jarosita o fosfosiderita, tiende a adquirir un tono amarillento. Por lo tanto, la variscita gema requiere altos contenidos de cromo III y una baja proporción de mezcla con otros minerales, particularmente minerales de color amarillo-marrón.
5. La proporción de elementos traza en la variscita de un depósito determinado no sería un buen criterio para diferenciarla de la procedente de otros depósitos, puesto que las muestras de un mismo yacimiento son heterogéneas y pueden contener proporciones muy variables de otros minerales, hecho que también afecta al resultado de los análisis composicionales.

5.5. Implicaciones geoarqueológicas

1. Las explotaciones mineras en Les Ferreres son probablemente anteriores a las de Can Tintorer. Estas primeras minas, de características mucho más sencillas, proporcionaron las observaciones necesarias para inferir criterios mineralógicos y geológicos para la exploración en otras áreas más complejas, como es el sector de Can Tintorer, así como para avanzar en los métodos técnicos de explotación.
2. En la zona de Can Tintorer, muchas labores se iniciaron en depósitos estériles discordantes de calcreta cuaternaria (en lugar de las pizarras silúricas meteorizadas infrayacentes que albergan la mineralización), lo cual significa que los mineros no siempre iniciaron las minas siguiendo los indicios de una mineralización aflorante. Esto demuestra que los mineros del Neolítico tenían cierta comprensión geométrica y práctica de los conceptos de serie estratigráfica y de discordancia.
3. Los mineros del Neolítico fueron capaces de comprender la geometría de las mineralizaciones y, por consiguiente, construir complejas galerías estables de hasta 15 m de profundidad para su explotación. Esta actividad compleja sugiere un alto grado de especialización de los mineros.
4. La presencia de mineralización de variscita en la mayoría de los pilares demuestra que los mineros del Neolítico preservaron sin explotar estructuras ya que eran conscientes de su importancia para asegurar la estabilidad de la mina.
5. La variscita de color más intenso todavía es abundante en muchos frentes de las minas conservadas. Esto indicaría que las minas no se cerraron por agotamiento, aunque las causas que propiciaron su abandono aún son desconocidas.
6. Las minas que no contienen variscita, o si está presente, esta es de mala calidad (vetillas demasiado finas o de coloración poco atractiva) podrían interpretarse como trabajos de exploración fallidos.
7. Hasta el momento, no se ha encontrado turquesa en las minas excavadas del PAMiG. Sin embargo, se ha identificado este mineral en cinco especímenes arqueológicos hallados en la mina 16. Es razonable suponer que esta turquesa se extrajo de minas cercanas aún no excavadas, pero no se pueden descartar otras hipótesis, como la importación de turquesa de otras localidades fuera del área de estudio.
8. El colorímetro es una herramienta eficaz para diferenciar la turquesa y la variscita de la zona de Gavà siempre que el mineral no presente pátinas superficiales que puedan alterar su color original. Esta herramienta, transportable y ágil, podría ayudar a la caracterización mineralógica *in situ*, en futuras excavaciones arqueológicas que puedan realizarse en el área de Gavà.



6. BIBLIOGRAFÍA

- Anadón, P., Colombo, F., Esteban, M., Marzo, M., Robles, S., Santanach, P., Solé Sugrañés, L. Evolución tectono-estratigráfica de los Catalánides. *Acta Geologica Hispanica*. 1979, vol. 14, p. 242-270.
- Andersson, S. Formation of hydrothermal REE-phosphate deposits. *Helsingin yliopisto*. 2019, p. 53.
- Arenas, J., Cebrià, A., Estany, I., *Memòria de la prospecció i excavació d'urgència a la U.A.-1 de Can Tintorer, Gavà (Baix Llobregat), mines 62 i 65 i punts 63 i 64*. Barcelona, Spain, Servei d'Arqueologia, Generalitat de Catalunya, Memoria inédita. 1989, 179 p.
- Bárdossy, G., Fuchs, Y., Glazek, J., Iron ore deposits in paleokarst, in Bosák, P., Ford, D., Glazek, J., Horáček, I. (eds.), *Paleokarst. A systematic and regional view*, Amsterdam, the Netherlands, Elsevier. 2015, p. 419-430. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-98874-4.50030-6>
- Bareche, E., Viñals, J. Els fosfats a Bruguers (Baix Llobregat, Catalunya), *Mineralogistes de Catalunya*. 1994, vol. 6, p. 3-5.
- Bauzá, F., Informe de la visita verificada al distrito minero de Barcelona. *Revista Minera, Periódico científico e industrial*. 1861, vol. 12, p. 401-485.
- Blasco, A., Edo, M., Villalba, M.J. Les perles en Callaïs du Sud de la France proviennent-elles des Mines de Can Tintorer? Montpellier, France, Conseil Général de l'Hérault, Le Chalcolithique en Languedoc, ses relations extra-regionales (Saint Mathieu de Trévières, 1990), *Archéologie en Languedoc, Colloque International Hommage au Dr. Jean Arnal*. 1991, p. 279-289.
- Blasco, A., Villalba, M.J., Edo, M. Cronologia del complex miner de Can Tintorer. Aportacions a la periodització del Neolític mitjà català. Puigcerdà, Catalonia, Institut d'Estudis Ceretans, *9è Col·loqui Internacional d'Arqueologia de Puigcerdà. Estat de la investigació sobre el Neolític a Catalunya* (Puigcerdà i Andorra, 1991). 1992, p. 215-219.
- Blasco, M., Borrell, M., Bosch, J. Las minas prehistóricas de Gavà (Barcelona). Un ejemplo de estudio, conservación y presentación pública de un yacimiento arqueológico. *Trabajos de Prehistoria*. 2000, vol. 57(2), p. 77-87 <https://doi.org/10.3989/tp.2000.v57.i2.249>
- Bordas, A., Borrell, F., Bosch, J. 10 anys de recerques arqueològiques a la serra de Les Ferreres (mines de Gavà, Baix Llobregat). En: Bosch, J., Borrell, F. (eds.). Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de Les Ferreres). Anys 1998-2009. De la variscita al ferro. Neolítici antiguitat. *Rubricatum*. 2009a. vol. 4, p. 10-14.
- Bordas, A., Molinas, R., Saa, M. La mineria del ferro a Gavà. Darreres intervencions arqueològiques a la serra de Les Ferreres. *La nostra gent*. 2009b, vol. 5, p. 161-176.
- Bordas, A., Molinas, R., Saa, M., Melgarejo, J.C., Lehib, S. Les mines històriques al sector de la serra de Les Ferreres. darreres aportacions a l'estudi de la mineria del ferro a Gavà. *Rubricatum*. 2010, vol. 4, p. 247-262.
- Borrell, F., Estrada, A., Bosch, J., Orri, E. Excavaciones recientes en las minas Neolíticas de Gavà -sector sierra de las Ferreres- (Baix Llobregat, Barcelona). Nuevos datos para el conocimiento de los rituales funerarios,

BIBLIOGRAFÍA

- in Arias, P., Ontañón, R., García Moncó, C. (eds.), *III Congreso del Neolítico en la Península Ibérica*. Santander, Spain, Universidad de Cantabria, 2005, p. 635-642.
- Borrell, F. La indústria lítica Neolítica tallada en sílex de les mines 83, 84, 85 i 90 (Gavà, Baix Llobregat). morfologia i tecnologia. En: Bosch, J., Borrell, F. (eds.). *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de Les Ferreres)*. Anys 1998-2009. De la variscita al ferro. Neolític i antiguitat. *Rubricatum*. 2009, vol. 4, p. 113-129.
- Borrell, F., Estrada, A. Elements ornamentals Neolítics de variscita trobats a les mines 83 i 85 de Gavà. En: Bosch, J., Borrell, F. (eds.). *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de Les Ferreres)*. Anys 1998-2009. De la variscita al ferro. Neolítics antiguitat. *Rubricatum*. 2009, vol. 4, p. 171-181.
- Borrell, F., Orri, E. Excavacions arqueològiques a la serra de Les Ferreres, Mines Prehistòriques de Gavà. En: *L'Arqueologia a Gavà. Homenatge a Alicia Estrada*. Gavà, Catalonia, Ajuntament de Gavà/Amics del Museu de Gavà. *La Nostra Gent*. 2009, vol. 5, p. 67-86.
- Borrell, F., Bosch, J., Vicente, O. Datacions per radiocarboni a les mines neolítiques de la serra de Les Ferreres de Gavà. En: Bosch, J., Borrell, F. (eds.). *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de Les Ferreres)*. Anys 1998-2009. De la variscita al ferro. Neolítics antiguitat. *Rubricatum*. 2009, vol. 4, p. 241-246.
- Borrell, F., Bosch, J. Las mines de variscita de Gavà (Barcelona) y las redes de circulación en el Neolítico. *Rubricatum*. 2012, vol. 5, p. 315-322.
- Borrell, F., Bosch, J., Majó, T. Life and death in the Neolithic variscite mines at Gavà (Barcelona, Spain). *Antiquity*. 2015, vol. 9, p. 72-90. <https://doi.org/10.15184/aqy.2014.30>
- Borrell, F., Bosch, J., Gibaja, J.F., Schmidt, P., Terradas, X. The status of imported Barremian-Bedoulian flint in north-eastern Iberia during the Middle Neolithic. Insights from the variscite mines of Gavà (Barcelona). *PLoS ONE*. 2019, vol. 14, p. 1-29. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0224238>
- Borrueal-Abadía, V., Barrenechea, J.F., Galán-Abellán, A.B., Alonso-Azcárate, J., De la Horra, R., Luque, F.J., López-Gómez, J. Quantifying aluminium phosphate-sulphate minerals as markers of acidic conditions during the Permian-Triassic transition in the Iberian Ranges, E Spain. *Chemical Geology*. 2016, vol. 429, p. 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.007>
- Bosch, J. Representaciones antropomorfas muebles del Neolítico en Cataluña. Primeros ídolos oculados. En: Cacho, C., Maicas, R., Galán, E., Martos, J.A. (eds.), *Los ojos que nunca se cierran. Ídolos en las primeras sociedades campesinas*. Madrid, Spain, Museo Arqueológico Nacional. 2010, p. 13-38.
- Bosch, J. Gavà (Barcelone), mine et atelier au Néolithique. En: G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*. Archaeopress Publishing Ltd. 2019, p. 43-58.
- Bosch, J., Estrada, A. La Venus de Gavà (Barcelona). Una aportación fundamental para el estudio de la religión neolítica del suroeste europeo. *Trabajos de Prehistoria*. 1994, vol. 51, p. 149-58.

<https://doi.org/10.3989/tp.1994.v51.i2.454>

- Bosch, J., Gómez, A. Estudi de les ceràmiques neolítiques procedents de les mines 83, 84, 85 i 90 de Gavà. En: Bosch, J., Borrell, F. (eds.). Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de Les Ferreres). Anys 1998-2009. De la variscita al ferro. Neolítici antiguitat. *Rubricatum*. 2009, vol. 4, p. 63-83.
- Bosch, J., Cuesta, F., Arenas, J. *Memòria de les excavacions arqueològiques al jaciment de can Tintorer-carrer Roger de Flor (Gavà-Baix Llobregat) (1985-1986)*. Barcelona, Catalonia, Generalitat de Catalunya, Direcció General del Patrimoni Cultural. 1987, vol. 363, 6 p.
- Bosch, J., Estrada, A., Noain, M.J. Minería neolítica en Gavá (Baix Llobregat, Barcelona). *Trabajos de Prehistoria*. 1996, vol. 53, p. 59-71. <https://doi.org/10.3989/tp.1996.v53.i1.405>
- Bosch, J., Gibaja Bao, J.F., Gratuze, B. Estudi d'una peça neolítica d'obsidiana procedent de la mina 83 de Gavà. tipologia, funcionalitat i petrologia. En: Bosch, J., Borrell, F. (eds.). Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de Les Ferreres). Anys 1998-2009. De la variscita al ferro. Neolítici antiguitat. *Rubricatum*. 2009, vol. 4, p. 133-137.
- Burjachs, F., Álvarez, R., Blasco, M., Estrada, A., Sintas, E., (1991, Las minas de hierro en época ibérica tardía de Gavà (Barcelona), En: Actas XXI Congreso Nacional de Arqueología. Zaragoza, Spain, Diputación General de Aragón, Departamento de Educación y Cultura, 825-836.
- Brok E., C. Frandsen, D. E. Madsen, H. Jacobsen, J. O. Birk, K. Lefmann, J. Bendix, K.S. Pedersen, C. B. Boothroyd, A. A. Berhe, G. G. Simeoni and S. Mørup. Magnetic properties of ultra-small goethite nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014, vol. 47, núm. 365003, p. 13 <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/36/365003>
- Caballero, A., Meléndez del Valle, E., Martín-Vivaldi, J.L. Yacimientos españoles de bauxitas y alunitas. *Boletín Geológico y Minero*. 1974, vol. 85, p. 32-42.
- Calas, G., Galois, L., Kiratisin, A. The origin of the green colour of variscite. *Am. Miner.* 2005, vol. 90, p. 984-990. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1668>
- Calvet, F., March, M., Pedrosa, A. Estratigrafía, sedimentología y diagénesis del Muschelkalk superior de los Catalánides. *Cuadernos de Geología Ibérica*. 1987, vol. 11, p. 171-197.
- Campmany, J., Albaigés, M., Cano, R., Cociña, P., Santmartín, A. Les Mines de Ferro de Rocabrúna (Gavà). *Materials del Baix Llobregat*. 2004, vol. 10, p. 71-77.
- Camprubí, A., Costa, F., Melgarejo, J.C. Mineralizaciones de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Catalunya). *Boletín Geológico y Minero*. 1994, vol. 105, p. 444-453.
- Camprubí, A., Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Costa, F., Bosch, J., Estrada, A., Borrell, F., Yushkin, N.P., Andreichev, V.L. Mining and geological knowledge during the Neolithic. A geological study on the variscite mines at Gavà, Catalonia. *Episodes*, vol. 268, p. 295-301. <https://doi.org/10.18814/epiugs/2003/v26i4/005>

BIBLIOGRAFÍA

- Cañada, F. El yacimiento de alunita de Negredo (Segovia). Consideraciones sobre su génesis. *Boletín Geológico y Minero*. 1983, vol. 85, p. 430-435.
- Carmona, J.M., Viladevall, M. Estudio geológico del sector oriental del macizo paleozoico del Montnegre (provincia de Barcelona). *Revista de Investigaciones Geológicas*. 1983, vol. 36, p. 83-96.
- Carmona, J.M., Viladevall, M. Morfología y mineralogénesis de las concentraciones de hierro del macizo paleozoico del Montnegre, Malgrat-Calella (provincia de Barcelona). *Revista de Investigaciones Geológicas*. 1985, vol. 40, p. 65-86.
- Casas, A., Majó, T. Estudi arqueològic de les restes humanes neolítiques de les mines 84 i 90 de Gavà (Baix Llobregat), En: Bosch, J., Borrell, F. (eds.), Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de Les Ferreres), Anys 1998-2009. De la variscita al ferro. Neolítici antiguitat. *Rubricatum*. 2009 vol. 4, p. 209-223.
- Casassas, L., Riba, O. Morfologia de la Rambla barcelonina. *Treballs de la Societat Catalana de Geografia*. 1992, vol. 7, p. 9-27.
- Christmann, P. A forward look into rare earth supply and demand. A role for sedimentary phosphate deposits? *Procedia Engineering*. 2014, vol. 83, p. 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.005>
- Clayton J. L., Swetland P. J. Subaerial weathering of sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1978, vol. 42, p. 305-312. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90183-7)
- Costa, F., Camprubí, A., Salvany, M.C., Sáez, G., Arcas, A., Melgarejo, J.C., (1993, The phosphate mineralizations from Gavà, Catalonia, Spain (abstract). En: Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J., Gervilla, F. (eds.), *Current research in geology applied to ore deposits, Proceedings of the 2nd SGA Biennial Meeting*. Granada, Spain, Universidad de Granada. 1993, p. 715-718.
- Costa, F., Camprubí, A., Melgarejo, J.C. Aproximación geológica a las minas neolíticas de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Cataluña). *Boletín Geológico y Minero*. 1994, vol. 105 (5), p. 436-443.
- Daura, J., Sanz, M., García, N., Allué, E., Vaquero, M., Fierro, E., Carrión, J.S., López-García, J.M., Blain, H.A., Sánchez-Marco, A., Valls, C., Albert, R.M., Fornós, J.J., Julià, R., Fullola, J.M., Zilhão, J. Terraces of the Riera dels Canyars (Gavà, Barcelona). The landscape of Heinrich Stadial 4 north of the “Ebro frontier” and implications for modern human dispersal into Iberia. *Quaternary Science Reviews*. 2013, vol. 60, p. 26-48. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.10.042>
- Denayer, J. Iron ores from Southern Belgium. much more than hematite. *Anthropologica et Praehistorica*. 2016, vol. 126, p.39-49.
- Díaz-Acha, Y., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Andreazini, A., Pastor, M., Pujol-Solà, N., Campeny, M., Torró, L., Villanova-de-Benavent, C., Castillo-Oliver, M., Lehib, S., Camprubí, A., Proenza, J.A. The Neolithic variscite mines of Gavà, Catalonia. criteria for mineral exploration and exploitation in the Prehistory. *Bol. Soc. Geol. Mex.* 2019a, vol. 71 (2), p. 283-319. <https://doi.org/10.18268/BSGM2019v71n2a5>

- Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Lehib, S., Torró, L., Proenza, J.A., Castillo-Oliver, M., Camprubí, A., Villanova-de-Benavent, C., Andreazini, A., Pastor, M., Pujol-Solà, N., Amores, S., Xu, J., Farré, J. Geological context of the historic and prehistoric iron mines in the Gavà area, Catalonia, NE Iberian peninsula. *Bol. Soc. Geol. Mex.* 2019b, vol. 71 (2), p. 321-342. <https://doi.org/10.18268/BSGM-2019v71n2a6>
- Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Tauler, E., Bosch, J., Melgarejo, J.C., Camprubí, A., Villanova-de-Benavent, C., Jorge-Villar, S., Díaz-Ontiveros, I., Fernández-Lluch, D., Proenza, J., Andreazini, A., Pastor, M. Critical Elements in Supergene Phosphates. The Example of the Weathering Profile at the Gavà Neolithic Mines, Catalonia, Spain. *Minerals*. 2020, vol. 10, p. 3. <https://doi.org/10.3390/min10010003>
- Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Casas, L., dDi Febo, R., Ibañez-Insa, J., Jawhari, T., Bosch, J., Borrell, F., Jorge-Villar, S.E., Greneche, J.-M., Tauler, E., Melgarejo, J.C. Colours of Gemmy Phosphates from the Gavà Neolithic Mines (Catalonia, Spain). Origin and Archaeological Significance. *Minerals*. 2020, vol. 12, p. 368. <https://doi.org/10.3390/min12030368>
- Diez, C., Rosell, J. La montgomeyita de les mines de Rocabrúna, Bruguers, Gavà. Algunes consideracions sobre minerals de Bruguers. *Infominer*. 2013, vol. 56, p. 56-57.
- Díez-Pastor, J.F., Jorge-Villar, S., Arnaiz-González, A., García-Osorio, César & Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Bosch, J., Melgarejo, J. Machine learning algorithms applied to Raman spectra for the identification of variscite originating from the mining complex of Gavà. *Journal of Raman Spectroscopy*. 51. 10.1002/jrs.5509. Dill, H.G., Busch, K., Blum, N., (1991). Chemistry and origin of veinlike phosphate mineralization, Nuba Mts. (Sudan). *Ore Geology Reviews*. 2018, vol. 6, p. 9-24. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(91\)90029-7](https://doi.org/10.1016/0169-1368(91)90029-7)
- Dill, H.G. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals. a review. *Earth-Science Reviews*. 2001, vol. 53, p. 25-93. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00035-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00035-0)
- Domínguez-Bella, S. Variscite, a prestige mineral in the Neolithic-Aeneolithic Europe. Raw material sources and possible distribution routes. *Slovak Geological Magazine*. 2004, vol. 10(1-2), p. 147-152.
- Domínguez-Bella, S., Ramos-Muñoz, J. Pico Centeno prehistoric variscite mines (Encinasola, Huelva, SW Spain). En: G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*. Archaeopress Publishing Ltd. 2019, p. 71-83.
- Dyar, M., Jawin, E., Breves, E., Marchand, G., Nelms, M., Lane, M., Mertzman, S., Bish, D., Bishop, J. Mössbauer parameters of iron in Phosphate minerals. Implications for interpretation of Martian data. *American Mineralogist*. 2014, vol. 99, p. 914-942. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4701>
- Edo, M., Blasco, A., Villalba, M.J. Approche de la carte de distribution de la variscite des Mines de Can Tintorer, Gavà (Catalogne). *Cahiers du Quaternaire*. 1990, vol. 17, p. 287-298.
- Edo, M., Blasco, A., Villalba, M.J. La calaíta en la Península Ibérica. *Trabalhos de Antropología e Etnología*. 1995, vol. 35(2), p. 127-167.

BIBLIOGRAFÍA

- Emsbo, P., McLaughlin, P.I., Breit, G.N., du Bray, E.A., Koenig, A.E. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits. Solution to the global REE crisis? *Gondwana Research*. 2015, vol. 27, p. 776-785. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.10.008>
- Estrada, A., Bosch, J. *Memòria de l'excavació arqueològica d'urgència al solar situat al C/ Roger de Flor / Avgda. Eramprunyà de Gavà, Baix Llobregat*. Gavà, Spain, 3 Associats S.L. Memoria inédita. 1997
- Fábregas, R., Rodríguez-Rellán, C. Palazuelo de las Cuevas and the exploitation of variscite in the North- West of Iberia. En: G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*. Archaeopress Publishing Ltd. 2019, p. 59-70.
- Fernández-Turiel, J.L., Gimeno, D., Plana, F., Blasco, A., Edo, M., Villalba, M.J. Estudio de las mineralizaciones fosfáticas del complejo minero de Can Tintorer (Gavà, Barcelona) y comparación con las cuentas precedentes de ajuares arqueológicos. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 1990, vol. 13(1), p. 86-87.
- Fernández-Turiel, J.L., Blanco Majado, J., López Alonso, M., Edo, M. Estudio analítico de determinación mineralógica y de composición química de las cuentas de collar de calaíta y otras materias primas del yacimiento de Las Peñas (Quiruelas de Vidriales, Zamora). *Rubricatum*. 1995, vol. 1, p. 227-237.
- Fernández, A., Moro, C., Dabard, M.P. Les minéralisations de variscite du sud-ouest de l'Europe. Caractéristiques minéralogiques, géochimiques et genèse. En: G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*. Archaeopress Publishing Ltd. 2019, p. 9-23.
- Ferrer-Modolell, A.E. Procesos hidrotermales asociados a la mineralización ferrífera de Celrá. *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*. 1991, vol. 16, p. 75-83.
- Flicoteaux, R. Genese des phosphates alumineux du Sengal occidental, etapes et guides de l'alteration. *Sci. Geol. Mem.* 1982, vol. 67, p. 292-317.
- Flicoteaux, R., Nahon, D., Paquet, H. Génèse des phosphates alumineux à partir des sédiments argilo-phosphatés du Tertiaire de Lam-Lam (Sénégal). Suite minéralogique. Permanences et changements de structures. *Sci. Géol. Bull.* 1977, vol. 30, p. 153-174. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1977.1513>
- Fritsch, E., Rossman, G.R. An update on colour in gems. Part 1. Introduction and colours caused by dispersed metal ions. *Gemst and Gemology*. 1987, vol. 23, p. 126-139. <https://doi.org/10.5741/GEMS.23.3.126>
- Fritsch, E., Karampelas, S., Mevellec, J.Y. Raman spectra of gem-quality variscite and metavariscite. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2017, vol. 48, p. 1554-1558. <https://doi.org/10.1002/jrs.5117>
- Fritsch, E., Rondeau, B., Lulzac, Y., Mocquet, B. Gemmology of gem phosphates. A review with particular attention to variscite. En: G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*. Archaeopress Publishing Ltd. 2019, p. 25-40.
- Frost, R.L., Weier, M.L., Erickson, K.L., Carmody, O., Mills, S.J. Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, vol. 35, p. 1047-1055. <https://doi.org/10.1002/jrs.1251>

- Galán-Abellán, B., Alonso-Azcárate, J., Newton, R.J., Bottrell, S.H., Barrenechea, J.F., Benito, M.I., De La Horra, R., López-Gómez, J., Luque, J. Sources of Sr and S in aluminum-phosphate-sulfate minerals in Early-Middle Triassic sandstones (Iberian Ranges, Spain) and paleoenvironmental implications for the west Tethys. *Journal of Sedimentary Research*, 2013, vol. 83(5), p. 406-426. <https://doi.org/10.2110/jsr.2013.33>
- García-Guinea, J., Correcher, V., Sánchez Muñoz, L., López-Arce, P., Townsend, P., Hole, D. Radiation damage of variscite in historic crafts. Solarization, decolouration, structural changes and spectra from ionoluminescence. *Radiation Physics and Chemistry*. 2008, vol. 77, p. 18-22. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.06.008>
- García-López, S., Julivert, M., Soldevila, J., Truyols-Massoni, M., Zamarreño, I. Bioestratigrafía y facies de la sucesión carbonatada del Silúrico Superior y Devónico Inferior de Santa Creu d'Olorda (Cadenas Costero Catalanas). *Acta Geologica Hispanica*. 1990, vol. 25, p. 141-168.
- García-López, S., Rodríguez-Cañero, R., Sanz-López, J., Sarmiento, G., Valenzuela-Ríos, J.I. Conodontos y episodios carbonatados en el Silúrico de la Cadena Hercínica meridional y del Dominio Sahariano. *Revista Española de Paleontología*. 1996, número extraordinario, p. 33-57. <https://doi.org/10.7203/sjp.23924>
- Gaspar-Escribano, J. M., Garcia-Castellanos, D., Roca, E., Cloetingh, S. Cenozoic vertical motions of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain). The role of tectonics, isostasy, and surface transport. *Tectonics*. 2004, vol. 23, TC1004. <https://doi.org/10.1029/2003TC001511>
- Gimeno, D., Fernández-Turiel, J.L., Villalba, M.J., Edo, M., Blasco, A. Complejo minero de Can Tintorer, Gavà. Geología y técnicas de explotación en el IV milenio. *Rubricatum*, 1995, vol.1, p. 259-263.
- Guimerà, J. Paleogene evolution of deformation in the north-eastern Iberian peninsula. *Geological Magazine*. 1984, vol. 121, p. 413-420. <https://doi.org/10.1017/S0016756800029940>
- Herbaut, F., Querré, G. La parure néolithique en variscite dans le sud de l'Armorique. *Bulletin de la Société Préhistorique Française*. 2004, vol. 101(3), p. 497-520. <https://doi.org/10.3406/bspf.2004.13029>
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. En: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance, Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Mineral. Soc. Am., Washington DC. 2000, vol. 40, p. 305-393. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.6>
- Julivert, M., Duran, H. Paleozoic stratigraphy of the Central and Northern part of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain). *Acta Geologica Hispanica*. 1990a, vol. 25, p. 3-12.
- Julivert, M., Duran, H. The Hercynian structure of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain). *Acta Geologica Hispanica*. 1990b, vol. 25, p. 13-21.
- Julivert, M., Duran, H., Rickards, R.B., Chapman, A.J. Siluro-Devonian graptolite stratigraphy of the Catalan Coastal Ranges. *Acta Geologica Hispanica*. 1985, vol. 20, p. 199-207.

BIBLIOGRAFÍA

- Kim, Y., Wolf, A.S., Becker, U. Thermodynamic mixing properties of alunite supergroup minerals. Quantum-mechanical modeling and thermodynamic analysis of sulfate, chromate, selenate, phosphate, and arsenate solid solutions, as well as uranyl incorporation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2019, vol. 248, p. 138-160. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.017>
- Kovács, K., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Vértes, A., Gunneriusson, L., Sandström, Å. Mössbauer study of synthetic jarosites. *Hyperfine Interactions*. 2009, vol. 186 (1), p. 69-73. <https://doi.org/10.1007/s10751-008-9857-8>
- Krupka, K.M., Serne, R.J. *Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments*. Pacific Northwest National Laboratory. 2002, PNNL-14126, 95 p. <https://doi.org/10.2172/15004491>
- Leal-Meca, M., Lillo-Ramos, J. Los yacimientos de hierro, alunita y jarosita de la zona de Riaza como posible origen del arsénico en las aguas subterráneas. *Boletín Geológico y Minero*. 2009, vol. 120, p. 7-16.
- Leythaeuser D. Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1973, vol. 37, p. 113-120. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90249-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90249-4)
- Littke R., Klusmann U., Krooss B., Leythaeuser D. Quantification of loss of calcite, pyrite and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991, vol. 55, p. 3369-3378. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90494-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90494-P)
- Liu, Y., Zhang, J., Tang, X., Yang, C., Tang, S. Weathering characteristics of the Lower Paleozoic black shale in northwestern Guizhou Province, south China. *J. Earth Syst. Sci.* 2016, vol. 125 (5), p. 1061-1078. <https://doi.org/10.1007/s12040-016-0718-6>
- Liu, F., Liu, Z., Li, Y., Wilson, B.P., Lundström, M. Behavior of gallium and germanium associated with zinc sulfide concentrate in oxygen pressure leaching. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2017, vol. 53 (2), p. 1047-1060.
- Lixin, J., Ma, L., Dere, A., White, T., Mathur, R., Brantley, S. REE mobility and fractionation during shale weathering along climate gradient. *Chem. Geol.* 2017, vol. 466, p. 352-379. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.024>
- Loucks, R.G. Paleocave carbonate reservoirs. Origins, burial-depth modifications, spatial complexity, and reservoir implications. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 1999, vol. 83, p. 1795-1834. <https://doi.org/10.1306/E4FD426F-1732-11D7-8645000102C1865D>
- Maluquer, S. Minerals de ferro i manganès a Gavà. *Butlletí de la Institució Catalana d'Història Natural*. 1905, vol. 5, p. 1-8.
- Mata-Perelló, J.M., Plana, F., Traveria, A. Estudio Mineralógico del yacimiento de fosfatos de Gavà. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 1983, vol. 7, p. 257-258
- Mata-Perelló, J.M. Els minerals de Catalunya. Barcelona, Espanya, *Memòries de l'Institut d'Estudis Catalans*. 1990, vol. 13, 441 p.

- Mata-Perelló, J.M., Montoriol-Pous, J. Nota referente a la bibliografia sobre los óxidos de Cataluña. *Acta Geologica Hispanica*. 1975, vol. 3, p. 89-100.
- Maureta, J., Thos, S. *Descripción física, geológica y minera de la provincia de Barcelona*. Madrid, Spain. Memorias Comisión Mapa Geológico de España. 1881, 487 p.
- Meireles, C., Ferreira, N., Lourdes Reis, M. Variscite Occurrences in Silurian Formations from Northern Portugal. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*. 1987, vol. 73, p.21-27.
- Melgarejo, J.C., Galí, S., Ayora, C. Tinticite. New structural and chemical data. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*. 1988, p. 446-453.
- Melgarejo, J.C., Fontan, F., Alfonso, P., Camprubí, A., Costa, F., Salvany, M., Sáez, G., Arcas, A. Asociaciones minerales de rocas fosfatadas sedimentarias y sus derivados meteóricos y metamórficos. En: Melgarejo, J.C. (ed.), *Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada*. Barcelona, Spain, Edicions de la Universitat de Barcelona, 1997, p. 323-332.
- Melgarejo, J.C., Cirera, C., Proenza, J.A., (2009. Estudi geològic i mineralògic de mines de l'època neolítica a la Serra de Les Ferreres (mines de Gavà). En: Bosch, J., Borrell, F. (eds.). Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de Les Ferreres). Anys 1998-2009. De la variscita al ferro. Neolítici antiguitat. *Rubricatum*. 2009, vol. 4, p. 47-61.
- Melgarejo, J.C., Arqués, L., Villanova-de-Benavent, C., Jahwari, T., Torró, L., Bosch, J., Castillo-Oliver, M., Campeny, M., Amores, S., Andreazini, A., Lehib, S., Camprubí, A., The use of Raman spectroscopy in the characterization of variscite provenance. The Gavà case. *Archaeopress, La parure en callaïs du Néolithique européen*. 2019, 241-25.
- Migdisov, A., Guo, X., Nisbet, H., Xu, H., Williams-Jones, A. Fractionation of REE, U, and Th in natural ore-forming hydrothermal systems. Thermodynamic modeling. *J. Chem. Thermodyn.* 2019, vol. 128, p. 305-319. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.032>
- Migdisov, A., Williams-Jones, A., Brugger, J., Caporuscio, F. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE. Experimental data and thermodynamic calculations. *Chem. Geol.* 2016, vol. 439, p. 13-42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>
- Molinàs, R. *Serra de Les Ferreres, Mines 97, 98, 99, 100, 101 i 103. C/ Clara Campoamor amb Rambla Pompeu Fabra, Gavà (Baix Llobregat)*. Barcelona, Spain, Departament de Cultura i Mitjans de Comunicació, Generalitat de Catalunya, Biblioteca del Patrimoni Cultural, Direcció General del Patrimoni Cultural, Servei d'Arqueologia i Paleontologia, 2007, 59 p.
- Molist, M., Oliva, M. La parure en variscite au Néolithique dans la partie est de l'Espagne. In G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*, Archaeopress Publishing Ltd. 2019, p. 351-364.

BIBLIOGRAFÍA

- Morad, S., Al-Aasm, I.S., Longstaffe, F., Marfil, R., De Ros, L.F., Johansen, H., Marzo, M. Diagenesis of a mixed siliciclastic/evaporitic sequence of the Middle Muschelkalk (Middle Triassic), the Catalan Coastal Range, NE Spain. *Sedimentology*. 1995, vol. 42, p. 749-768. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1995.tb00407.x>
- Noain, M.J. Las cuentas de collar en variscita de las minas prehistóricas de Gavà (Can Tintorer). Bases para un estudio experimental. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología*. 1996, vol. 23, p. 37-86. <https://doi.org/10.15366/cupauam1996.23.002>
- Nriagu, J. O., Moore, P. B. (Eds.) *Phosphate minerals*. Springer-Verlag, Berlin. 1984, 442 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-61736-2>
- Odrizola, C.P., Linares-Catela, J.A., Hurtado Pérez, V. Variscite source and source analysis. testing assumptions at Pico Centeno (Encinasola, Spain). *Journal of Archaeological Science*. 2010, vol. 37 (12), p. 3146-3157. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.07.016>
- Odrizola, C.P., Linares-Catela, J.A., Hurtado-Pérez, V.M. Provenancing variscite beads. Pico Centeno (Encinasola, Spain) outcrop case study. *Open Journal of Archaeometry*. 2013, vol. 1.E17, p. 80-84. <https://doi.org/10.4081/arc.2013.e17>
- Orris, G.J., Grauch, R.I. *Rare earth element mines, deposits, and occurrences*. U.S. Geol. Surv. Open-File Report 02-189. 2002, 167 p. <https://doi.org/10.3133/ofr02189>
- Pe-Piper, G., Dolansky, L.M. Early diagenetic origin of Al phosphate-sulphate minerals (woodhouseite and crandallite series) in terrestrial sandstones, Nova Scotia, Canada. *American Mineralogist*. 2005, vol. 90, p. 1434-1441. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1790>
- Petsch, S.T., Berner, R.A., Eglinton, T.I. A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*. 2000, vol. 31, p. 475-487. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00014-0)
- Petsch, S.T., Edwards, K.J., Eglinton, T.I. Microbial transformation of organic matter in black shale and implications for global biogeochemical cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2005, vol. 219, p. 157-170. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52019-7.50013-9>
- Postigo-Mijarra, J.M., Burjachs, F., Gómez-Manzaneque, F., Morla, C. A palaeoecological interpretation of the lower-middle Pleistocene Cal Guardiola site (Terrassa, Barcelona, NE Spain) from the comparative study of wood and pollen samples. Review of Palaeobotany and Palynology. 2007, vol. 146, p. 247-264. <https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2007.05.003>
- Prian, J.P. Phosphate deposits of the Senegal-Mauritania-Guinea Basin (West Africa). A review. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 83, p. 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.008>
- Prietzl, J. Mobilization of X-ray amorphous and crystalline aluminum and iron phosphates by common soil extraction procedures. *J. Soil Nutrition & Soil Sci.* 2017, vol. 180, núm. 1, p. 14-17. <https://doi.org/10.1002/jpln.201600374>

- Querré, G., Calligaro, Th., Cassen, S., Dabard, M.P., Domínguez-Bella, S. Provenance des parures en variscite du Néolithique européen. élaboration d'un modèle chimiométrique. In G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*, Archaeopress Publishing Ltd. 2019, 105-128.
- Riba, O., Colombo, F. Barcelona. *La Ciutat Vella i el Poble Nou. Assaig de Geologia urbana*. Barcelona, Catalunya, Institut d'Estudis Catalans, Reial Acadèmia de les Ciències i les Arts de Barcelona. 2009, 278 p.
- Rius, J., Louer, D., Louer, M., Galí, S., Melgarejo, J.C. Structure solution from powder data of the phosphate hydrate tenticite. *European Journal of Mineralogy*. 2000, vol. 12, p. 581-588. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0012-0581>
- Salas, R. *El Malm i el Cretaci inferior entre el Massís de Garraf i la Serra d'Espadà. Anàlisi de conca*. Barcelona, Spain, Universitat de Barcelona, Unpublished PhD Dissertation. 1987. 3 vols., 345 p.
- Salvador, P., Fayos, J. Some aspects of the structural relationship between “Messbach-type” and “Lucin-type” variscites. *Am. Miner.* 1972, vol. 57, p. 36-44.
- Sarabia, F.J. Aproximación teórica y metalográfica a la reducción de hierro en la Prehistoria partiendo del trabajo experimental. *Trabajos de Prehistoria*. 1994, vol. 51, p. 95-109. <https://doi.org/10.3989/tp.1994.v51.i1.466>
- Sauder, L., Williams, S. A practical treatise on the smelting and smithing of bloomery iron. *Historical Metallurgy*. 2002, vol. 36, p. 122-131.
- Sherman, D.M., Ragnarsdottir, K.V., Oelkers, E.H. Antimony transport in hydrothermal solutions. an EXAFS study of antimony (V) complexation in alkaline sulfide and sulfide-chloride brines at temperatures from 25°C to 300°C at Psat. *Chem. Geol.* 2000, vol. 167, p. 161-167. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00207-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00207-7)
- Shields, G.A., Stille, P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies. An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.* 2001, vol. 175, p. 29-48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00362-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00362-4)
- Shields, G.A., Webb, G.E. Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.* 2004, vol. 204, p. 103-107. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.010>
- Slansky, M., Lallemand, A., Millot, G. La sédimentation et l'altération latéritique des formations phosphatées du gisement de Taïba (République du Sénégal). *Bull. Serv. Géol. Alsace-Lorraine*. 1965, vol. 17 (4), p. 311-324. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1964.1277>
- Solé-Benet, A., Julià-Brugués, R., Ballbé-Llonch, E. Micromorfología y Mineralogía de un paleosuelo pleistoceno del Pla de Barcelona. *Acta Geologica Hispanica*, 1988, vol. 23, p. 197-207.
- Soliman, M.F., El Goresy, A. Framboidal and idiomorphic pyrite in the upper Maastrichtian sedimentary rocks at Gabal Oweina, Nile Valley, Egypt. Formation processes, oxidation products and genetic implications to the origin of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012, vol. 90, p. 195-220. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.004>

BIBLIOGRAFÍA

- Stroffregen, R.E., Alpers, C.N. Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits. Products of apatite destruction during advanced alteration. *The Canadian Mineralogist*, 1987, vol. 25, p. 201-211.
- Trappe, J. Stratigraphy, facies distinction and paleogeography of the marine Paleogene from the western High Atlas, Morocco. *Ne. Jah. Geol. Pal. Abb.* 1991, vol. 180, p. 279-321.
- Tritlla, J. Sobre la presencia de dufrénita en las minas de Bruguers (Prov. de Barcelona). *Mineralogistes de Catalunya*. 1987, vol. 2, p. 208-209.
- Tuttle, M.L.W., Breig, G.N., Goldhaber, M.B. Weathering of the New Albany Shale, Kentucky. II. Redistribution of minor and trace elements. *App. Geochem.* 2009, vol. 24, p. 1656-1578. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.034>
- Van Kauwenbergh, S.J., Cathcart, J.B., McClellan, G.H. *Mineralogy and alteration of the phosphate deposits of Florida*. U.S. Geol. Surv. Bull. 1914. 1990, 45 p.
- Villalba, M.J. Le gîte de variscite de Can Tintorer. Production, transformation, et circulation du minéral vert, in Guilaine, J. (ed.), *Matériaux, productions, circulations du Néolithique à l'âge du bronze*. Paris, France, Éditions Errance. 2002, p. 115-129.
- Villalba, M.J., Alonso, M. Informe sobre les excavacions d'urgència realitzades en el jaciment arqueològic de Can Tintorer, Gavà (Baix Llobregat), 1982-1983. Barcelona, Spain, Servei d'Arqueologia, Generalitat de Catalunya, Memoria inédita. 1984
- Villalba, M.J., Bañolas, L., Arenas, J. Can Tintorer (Gavà, Catalunya). Une exploitation néolithique de phosphates et silicates. *Cahiers du Quaternaire*. 1990, vol. 17, p. 275-285.
- Villalba, M.J., Bañolas, L., Arenas, J., Alonso, M. Les mines neolítiques de can Tintorer. Gavà. Excavacions 1978-1980. Barcelona, Spain, Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya, *Excavacions Arqueològiques a Catalunya*. 1986, vol. 6, 203 p.
- Villalba, M.J., Blasco, A., Edo, M., Bañolas, L., Arenas, J. Minería neolítica. Can Tintorer, una aportación fundamental. *Revista de Arqueología*. 1989, vol. 96, p. 13-24.
- Villalba, M.J., Edo, M. Aspectes sobre la mineria subterrània i la tecnologia aplicada als sistemes d'exploració. Puigcerdà, Catalonia, Institut d'Estudis Ceretans. 9è Col·loqui Internacional d'Arqueologia de Puigcerdà, Estat de la investigació sobre el Neolític a Catalunya (Puigcerdà-Andorra). 1991, p. 195-198.
- Villalobos, R., Odriozola, C.P. Organizing the production of variscite personal ornaments in later Prehistoric Iberia. The mines of aliste and the production sites of Quiruelas de Vidriales (Zamora, Spain). *European Journal of Archaeology*. 2016, vol. 19(4), p. 631-651.



7. ANEXOS

Anexo 1

Artículo 1

Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Andreazini, A., Pástor, M., Pujol-Solà, N., Torró, L., Villanova-De Benavent, C., Castillo-Oliver, M., Lehbib, S., Camprubí, A., Proenza, J.A., Amores, S., Xu, J., Farré, J., 2019: Geological context and origin of the mineralizations of the historic and prehistoric iron mines in the Gavà area, Catalonia, NE Iberian Peninsula. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 2019: 71(2), 229-253.

Geological context and origin of the mineralization of the historic and prehistoric iron mines in the Gavà area, Catalonia, NE Iberian Peninsula

Yael Díaz-Acha, Marc Campeny, Joan Carles Melgarejo, Josep Bosch, Saleh Lehbib, Lisard Torró, Joaquín A. Proenza, Montgarri Castillo-Oliver, Antoni Camprubí, Cristina Villanova-de-Benavent, Aleu Andreazini, Míriam Pastor, Núria Pujol-Solà, Sandra Amores, Jingyao Xu, Júlia Farré

Yael Díaz-Acha

ydiaz@bcn.cat

Marc Campeny

Museu de Ciències Naturals de Barcelona. Parc de la Ciutadella s/n, 08003 Barcelona, Spain.

Joan Carles Melgarejo

Joaquín A. Proenza

Aleu Andreazini

Míriam Pastor

Núria Pujol-Solà

Sandra Amores

Jingyao Xu

Júlia Farré

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.

Josep Bosch

Museu de Gavà. Plaça de Dolors Clua, 13, 08850 Gavà, Barcelona, Spain.

Saleh Lehbib

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.
Ministry of Water and the Environment, Sahrawi Arab Democratic Republic.

Lisard Torró

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.

Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona. Edifici Cs, 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Spain.

Departamento de Ingeniería de Minas, Pontificia Universidad Católica de Perú. Avenida Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Peru.

Montgarri Castillo-Oliver

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.

ARC Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems and GEMOC, Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, NSW 2019, Australia.

Antoni Camprubí

Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, Mexico.

Cristina Villanova-de-Benavent

School of Environment and Technology University of Brighton. Mithras House, Lewes Rd., Brighton BN2 4AT, United Kingdom.

BOL. SOC. GEOL. MEX. 2019

VOL. 71 NO. 2

P. 321 – 342

http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2019v71n2a6

Manuscript received: January 15, 2018.

Corrected manuscript received: April 25, 2018.

Manuscript accepted: May 8, 2018.

ABSTRACT

Mining for iron resources in the Gavà area of Catalonia occurred intermittently during the Iberian and Roman epochs, the Middle Ages, and continuing until the industrial era, as evidenced by historical and archaeological documents. Iron mining in this area could have occurred even earlier, during the Neolithic period. Iron ores were formed in two stages: (1) a regional hydrothermal alteration associated with Hercynian thrusts that produced the ankeritization of limestones within the Paleozoic series, and (2) the karstic replacement of these iron-rich carbonates during the Pliocene and Quaternary by means of supergenic fluids that produced ochres with goethite and hematite. The style of mineralization largely depends on the characteristics of the replaced protolith, and three styles of mineralization can be defined: (1) The supergenic replacement of ankeritized massive Pridolian limestones only produced local replacements that were restricted to structural or stratigraphic discontinuities, therefore, the mineralization has reduced dimensions and occurs as irregular veinlets or pipes; (2) The replacement of interbedded ankeritized limestones and pyrite-bearing shales (Lockovian) produced massive ores in pod-shaped bodies rich in silica impurities derived from the altered shales; and (3) The replacement of carbonates overthrust by pyrite- and phosphate-rich shales favored the formation of massive stratabound deposits, which are the largest and highest grade deposits in the study area, and may be locally enriched in minerals of the alunite supergroup and Ca- and Fe-rich phosphates. Outcrops of all of these styles of mineralization were mined by the Iberian cultures, during the roman period and in the Middle Ages, taking advantage of the relatively high metallurgical quality of the ores. Therefore, the exploitation during these epochs was artisanal by means of trenches or small pits. In contrast, during the industrial era only the massive stratabound deposits were exploited in open pits and underground galleries.

Keywords: iron mining, karst, supergenic, phosphates, alunite, Iberian culture.

RESUMEN

La minería de los recursos de hierro del área de Gavà (Cataluña) fue activa de forma intermitente durante las épocas Ibérica y Romana, la Edad Media, y hasta la era industrial, lo cual se ha probado mediante datos arqueológicos y documentos históricos. Es posible que, inclusive, la minería de hierro en el área haya existido durante el periodo Neolítico. Las mineralizaciones de hierro se formaron en dos estadios: (1) alteración hidrotermal regional asociada a cabalgamientos Hercínicos que produjo ankeritizaciones de calizas en las series del Paleozoico, y (2) el reemplazamiento kárstico de los carbonatos ricos en hierro durante el Plioceno y el Cuaternario por medio de fluidos supergénicos que produjeron ochres con goethita y hematitas. El estilo de mineralización depende en gran medida de las características del protolito reemplazado, lo cual lleva a la definición de tres estilos de mineralización: (1) El reemplazamiento supergénico de calizas masivas ankeritizadas del Pridoliense produjo únicamente reemplazamientos locales restringidos a discontinuidades estructurales o estratigráficas por lo tanto, las mineralizaciones son de dimensiones reducidas en forma de vetillas o masas verticales irregulares; (2) El reemplazamiento de alternancias de calizas ankeritizadas con pizarras que contienen pirita diseminada (Lockoviense) produjo bolsadas de mineralizaciones masivas ricas en sílice derivadas de las pizarras alteradas; (3) El reemplazamiento de carbonatos cabalgados por pizarras ricas en sulfuros y fosfatos favoreció la formación de mineralizaciones estratoligadas masivas, que son las de mayor tamaño y grado en el área de estudio, pudiendo estar localmente enriquecidas en minerales del supergrupo de la alunita y en fosfatos de Ca y Fe. Afloramientos de todos estos estilos de mineralización fueron explotados tanto en la antigüedad como en la Edad Media, aprovechando la alta calidad metalúrgica de las menas, pese a que los dos primeros estilos de mineralización presentan cuerpos de reducido tamaño. Por ello, en dichas épocas la explotación fue artesanal mediante trincheras o pocillos. En cambio, en la época industrial sólo se beneficiaron los recursos masivos del tercer estilo de mineralización a cielo abierto y a través de galerías.

Palabras clave: minería de hierro, karst, supergénico, fosfatos, alunita, cultura Íbera.

1. Introduction

The Iberian culture settled along the Mediterranean coast between the southeastern part of the Iberian Peninsula and southeastern France between the sixth century BC and the third century AC. Many small cities and towns of this period are found along the coastal area of Catalonia (Belarte *et al.*, 2001; Sanmartí, 2014). This period represents the Iron Age in this area, and the existence of iron mines was a key factor for the development of many settlements nearby.

Iron deposits of many different styles, such as skarns, hard grounds, and karstic deposits, are found along the Catalan Coastal Ranges (CCR) (Figure 1). Some of the iron deposits, according

to archeological evidence, were mined in the Iberian towns of Les Guàrdies near El Vendrell, 60 km SW of Barcelona (Asensio *et al.*, 1996), and Fontscaldes near Castell del Vallès, 40 km N of Barcelona (Coll *et al.*, 1993). Many others were mined during the Middle Ages, like the Els Crosos mines located in a magnetite skarn deposit near Les Borges del Camp, 120 km SW of Barcelona (Jové, 1981), and during the nineteenth century, as the Fontscaldes mines that were exploited again (Planas and Portolés, 1995). Among karstic deposits, those of Gavà have the best outcropping conditions, favored by intensive mining and archeological excavations. Therefore, these mines allow studying the iron deposits as a representative of the karstic iron deposits in Catalonia.

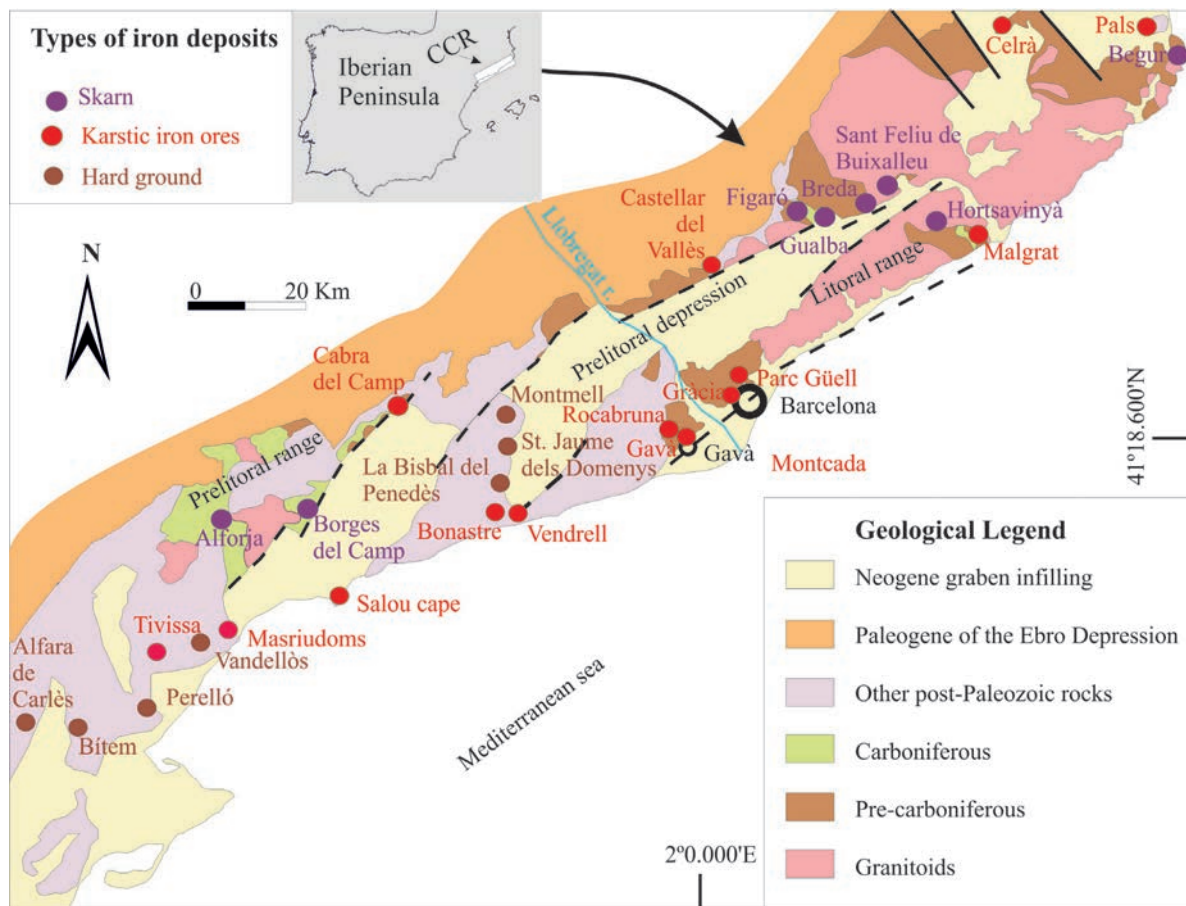


Figure 1 Geological map of the Catalan Coastal Ranges (CCR), with the distribution of the known iron mines and outcrops with archaeological interest.

The Gavà area is famous worldwide for the existence of ancient Neolithic mines (Alonso *et al.*, 1978; Villalba *et al.*, 1986, 1989, 1990; Blasco *et al.*, 1991; Camprubí *et al.*, 1994, 2003; Costa *et al.*, 1994; Bosch *et al.*, 1996; Villalba, 2002; Díaz-Acha *et al.*, 2019) and the important archeological objects found therein, such as the Gavà Venus (Bosch and Estrada, 1994) and variscite ornaments (Borrell and Estrada, 2009). However, many other types of mining operations for iron exist in the same area, in many cases in the immediate vicinity of the Neolithic works and separated from them by only tens of meters. The archeological objects, such as pottery, found inside these mines, and some absolute carbon dating, established that no less than 16 of these mines were active during the Iberian and Iberian-Roman periods (Villalba and Alonso, 1984; Burjachs *et al.*, 1991; Molinàs, 2007; Álvarez and Estrada, 2009; Bordas *et al.*, 2009, 2010). There are evidences of other small open-shaft operations of these iron ores, during the Middle Ages (Campmany *et al.*, 2004) and the Modern Age (Bordas *et al.*, 2009), but the largest mining operation on these ores was developed during the industrial era since the mid-nineteenth century (Maureta and Thos, 1881) and reworked during the early twentieth century). The last stages of mining produced open pit extractions and large galleries, as in the case of the Elvira mines in the Rocabrúna range, NW Gavà (Maluquer, 1905; Bareche and Viñals, 1994). The Rocabrúna mines were probably worked since antiquity. However, large-scale modern mining destroyed any evidence of earlier exploitation. There are two essential points those agree with the fact that these mines were exploited in Antiquity: the outcrops of iron ores are larger than any other known Iberian or Iberian-Roman settlement in Catalonia and, as already mentioned, mining existed in this specific area (the Les Ferreres range and the Can Tintorer complex) since the Neolithic.

The aim of this contribution is to describe the geological context of the Gavà iron ores and their ge-

netic model, particularly of those iron ores found in the archeological sites, in order to understand how the Iberian and Iberian-Roman population might have used these natural resources.

2. Geological background

The study area is located in the central part of the CCR. The CCR are classically divided in two NE–SW-trending ranges (Prelittoral and Littoral) separated by the Prelittoral depression (Anadón *et al.*, 1979). These geological units are separated by regional faults which acted as NE–SW strike-slip faults during the Alpine compressive event (Paleogene) and as normal faults during the Neogene, thus generating alternate faults and associated grabens as well as the present coastline (Anadón *et al.*, 1985a). The study area lies in the Littoral range, where a Paleozoic metamorphic basement is unconformably overlain by Mesozoic sedimentary rocks. All of them are covered by Quaternary sediments towards the SE (Costa *et al.*, 1994).

The iron deposits in the CCR are generally found in the Paleozoic basement. The stratigraphy of the Paleozoic basement has been studied in detail in the areas near Barcelona (Juvivert and Duran, 1990a; García-López *et al.*, 1990, 1996). The Paleozoic series starts with Late Ordovician orthoquartzites overlain by 100 m of interbedded black shales with cherts and alkaline volcanics of Llandoveryan age, 50 m of black shales with interbedded thin quartzites (Wenlockian), and 50 m of black shales (Ludlowian). This unit is overlain by La Creu Formation which is 30-40 m thick and it is made of Pridolian nodular limestones (Juvivert *et al.*, 1985). These limestones are conformably covered by the Olorde unit, which starts with 2-3 m of Lower Lockovian black shales overlain by an interbedding of limestones and reddish shales (Middle Lockovian) that grades to green to bluish marls with carbonate nodules (15-20 m thick, Upper Lockovian) and limestones that alternate with

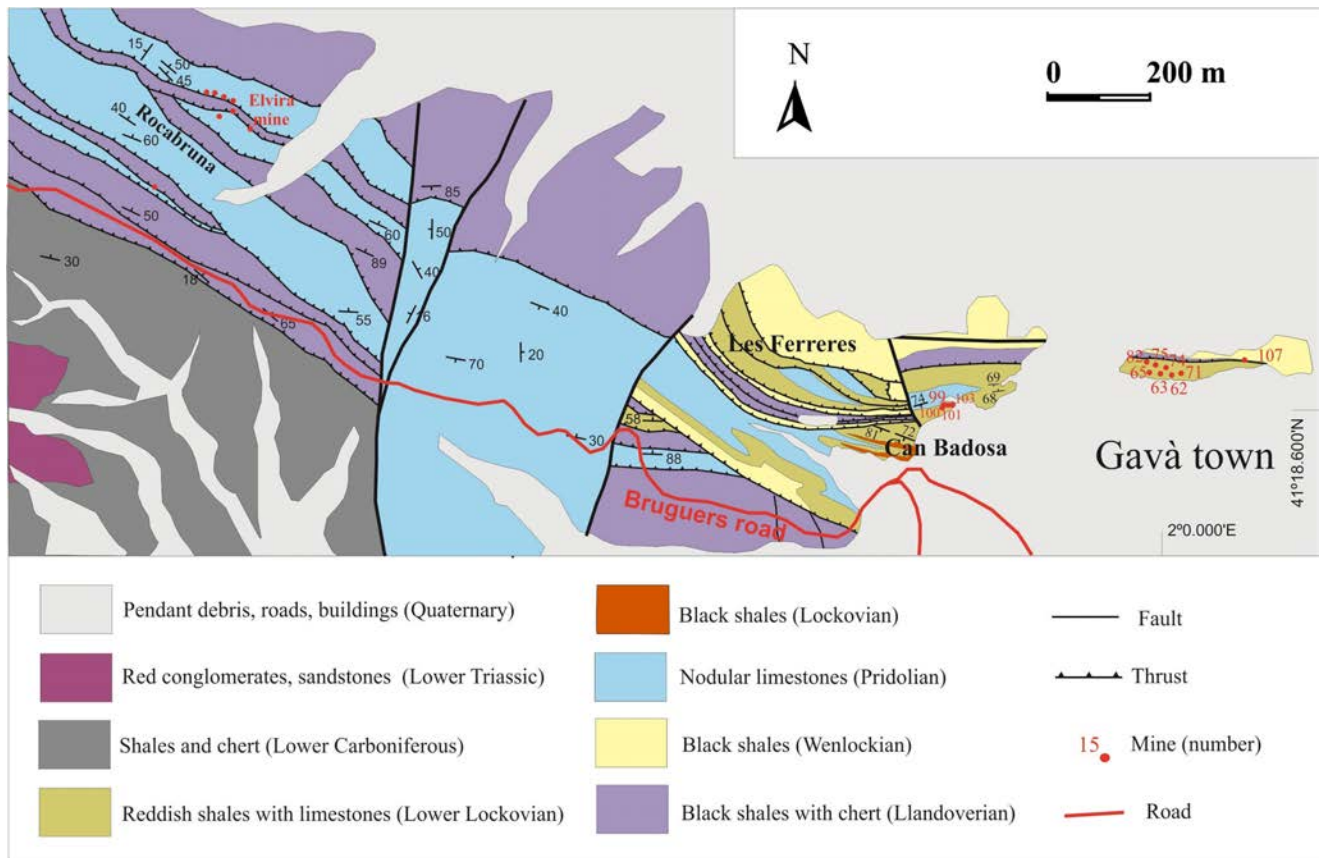


Figure 2 Geological map of the Gavà-Rocabruna area with indication of the iron mines and iron outcrops of this sector.

shales (10-15 m thick, Pragian). The series at the top consists of green marls. The contact with the Carboniferous materials (Figure 2) has not been established in the area because all the contacts are tectonic. However, they are described at the southern part of the study area as black cherts (“lidites”) of Tournaisian age and greenish graywackes of the Viséan (Anadón *et al.*, 1985b).

The Hercynian deformation largely affected the Paleozoic series of the area. It is described in the CCR domain by Julivert and Duran (1990b). A first stage of deformation produced NW–SE tight folds with the axial planes dipping to the NE. These folds have thrusts and retrothrusts on their flanks, and the black shales are the most common detachment level. A second phase of deformation produced folds with similar axial direction but opposite vergence. These folds can also contain detachments in the flanks. The deformation took

place in the epizone, and axial-plane foliation is poorly developed. There is a very low-grade regional metamorphism. Contact metamorphism is absent in the study area, owing to the lack of Hercynian intrusives in this sector of the CCR. However, the Hercynian thrusts were associated with low-temperature hydrothermal circulation, which is more evident in Silurian and Devonian dolomitized-ankeritized limestones. The resulting rocks are yellowish to brownish and consist of ferrous saddle dolomite or ankerite, with crystals up to 2 mm in diameter. In addition, these rocks may contain disseminated pyrite with cubic crystals about 500 μm in size, but in some cases they constitute nodules up to 3 cm in diameter. The sulfide content in these rocks rarely attains $\sim 1\%$ modal. The Paleozoic rocks are unconformably overlain by Triassic sedimentary rocks that dip gently towards the SW (IGME, 1976a, 1976b). The Tri-

assic series starts with a thick (more than 100 m) Early Triassic detrital Buntsandstein facies that starts with conglomerates followed by sandstones and clays (Virgili, 1958). This is followed by about 50 m of limestones and dolomites of the Lower Muschelkalk facies (Calvet and Ramón, 1987), 50 m of red clays and gypsum of the Middle Muschelkalk facies (Morad *et al.*, 1995), and 50 m of limestones, dolostones, and marls of the Upper Muschelkalk facies (Calvet *et al.*, 1987). Towards the SW the materials are covered by thick series of Jurassic and Cretaceous carbonates of the Garraf basin (Salas, 1987; Albrich *et al.*, 2006). Large lull episodes in sedimentation favored the development of hard ground mineralizations along the stratigraphic profiles of the Mesozoic sediments. The Paleozoic rocks are unconformably overlain by the Paleogene series, which in the base start as continental rocks that can be related with the development of karstification and Fe-Mn mineralization in the underlying materials. These were followed by evaporitic and marine series that correspond to the transition with the marine series of the Ebro basin.

The Alpine deformation, as in other regions of the CCR, produced a dense network of Oligocene transpressive faults that strike mainly NE-SW and NW-SE, thus resulting in complex block movements in the area (Guimerà, 1984). Several sets of subvertical joints, related with such faults, are widely distributed and affect all the materials in the area, in particular the dolostones. These joints represent good pathways for fluid circulation. Most transpressive faults were reactivated during the Neogene extension as normal faults, thus producing a compartmentalization of pre-existing blocks into horsts and grabens. The syntectonic sediments associated with this stage are mainly conglomerates due to graben infilling, along with sands and clays. Some Fe-Mn karstic mineralizations can also be associated with this episode. During the early Pleistocene, weathering produced strong changes in the outcropping materials

of the Paleozoic basement. Pyrite-bearing black shales were oxidized, and the resulting acidic and oxidizing fluids leached off the organic matter in the black shales. As a result, these rocks turned pale grayish near the surface, and typical sulfates and phosphates of the alunite supergroup were formed. These minerals were dated at 1.2 and 1.3 Ma (Calabrian/Villafranchian; Camprubí *et al.*, 2003). Weathering also affected Paleozoic Fe-rich carbonates, thus producing karstic iron replacements (Costa *et al.*, 1993) that were favored by jointing in the dolostones.

The Quaternary sediments are more common in the lowest part of the range, near the plain associated with the Llobregat River (Figure 1). Unconsolidated gravels are common in the flanks of the mountains, and sequences of calcretes, sedimentary clay deposits, and breccias can be found near the border between Paleozoic rocks and the graben (*i.e.*, Solé-Benet *et al.*, 1988; Casassas and Riba, 1992). The Llobregat delta plain consists of river terrace and flood plain deposits, and Pleistocene-Holocene paleochannels (Daura *et al.*, 2013). The iron mines in the Gavà area strike NW-SE along a 2 km stretch section, between the Gavà town and the Bruguers chapel, 20 km west of Barcelona in Catalonia (Figure 2). Many of these mines were destroyed during the dense urbanistic operations of the 1960s- decade. However, in recent decades, the municipality of Gavà and the Catalan government enforced the study of all old mines in the area and, in many cases, the preservation of the Neolithic and Iberian mines. In this particular case, the Can Badosa area, which is an urbanistic polygon around an old farm in the Les Ferreres range, at the NW corner of the town of Gavà, comprises both Neolithic variscite mines and Iberian to modern iron mines. The archaeological excavations in recent years allowed the study of many of these mines, but many of the recently discovered Iberian mines are now covered by buildings and no further studies are possible anymore.

3. Methods

Samples were studied using thin polished sections by transmitted and reflected light optical mineralogy, coupled with X-ray powder diffraction (XRD). The XRD measurements were performed using a Bragg-Brentano $\theta/2$ Siemens D-500 diffractometer (radius = 200.5 mm) with Cu K α radiation, selected by means of a secondary graphite monochromator, and a NaI(Tl) scintillation counter. The divergence slit was 1° and the receiving slit 0.05°. The starting and the final 2θ angles were 4 and 70°, respectively. The step size was 0.05° 2θ and the measuring time was 3 seconds per step. The analyses were performed at the Scientific and Technological Centres of the University of Barcelona (CCiTUB).

4. Styles of iron deposits in the Gavà area

Iron deposits in the study area were developed by replacement of three rock ensembles, which control the morphology and volume of the deposit as well as its resulting mineralogy: (a) deposits developed on weathered profiles in carbonates of the La Creu Formation (Pridolian), (b) deposits developed on weathered profiles in carbonates interbedded with shales of the Ludlow-Pridolian transition or within the Olorda Formation (Lockovian-Pragian), and (c) deposits in weathered profiles on carbonates overthrust by Silurian shales.

4.1. DEPOSITS IN WEATHERED PROFILES ON THE LA CREU FORMATION (PRIDOLIAN)

The Pridolian carbonate rocks were strongly dolomitized or even ankeritized (Figure 3A), and easily affected by supergenic processes in their surface exposures. Also, some limestones were rich in pyrite nodules that underwent oxidation (Figure 3B) and produced supergenic acidic fluids. The replacement progresses along any discontinuities, either sedimentary (stratification surfaces, in par-

ticular when the beds are subvertical), or structural (joints, thrusts, faults). In particular, joints were effective in favoring supergenic processes due to their penetrativity in dolomites. Further, dolomite rocks have additional porosity that was associated with the dolomitization processes, which increased the likeliness for these rocks to react with supergenic fluids. The supergenic mineralization is scarcely developed in depth and was confined to the first 3 to 5 m from the paleosurface, nonetheless. The morphology of the contacts between the mineralization and the host carbonates clearly corresponds to replacement processes and are irregularly shaped.

The iron oxide ore bodies occur as lenses, pipes, and pods. In most cases, lenses are developed along joints. The mineralized areas have a roughly lensoidal shape that are only a few centimeters wide on either side of the joints, but rarely up to 3 m wide. The length of these lenses is less than 15 m, generally 2 to 3 m long. The pipes were usually formed along the intersection of two systems of joints or along the intersection of a joint and other types of discontinuity, such as faults or vertical stratification surfaces. Pipes are subvertical and their diameter varies between a few cm and 3 m. Pods are very irregular and are generally located on the surface or in its vicinities. Their formation was probably favored by the intersection of three or more discontinuities in the rock. In fact, non-outcropping bodies appear to occur in the path of pipes or lenses from the surface. The size of pods is highly variable, but always less than 5 m in diameter.

The mineral filling started with a short period of calcite precipitation that could represent speleothems. The next stage may contain breccias, which are cemented by mixtures of cryptocrystalline goethite and hematite with minor amounts of wad. Therefore, the color of the ores may vary among different hues of yellow, brown, red, or black, hence their labeling as “ochres” following the definition of Elias *et al.* (2006). The breccias grade laterally and vertically to massive aggregates of these minerals. These minerals are usually ar-

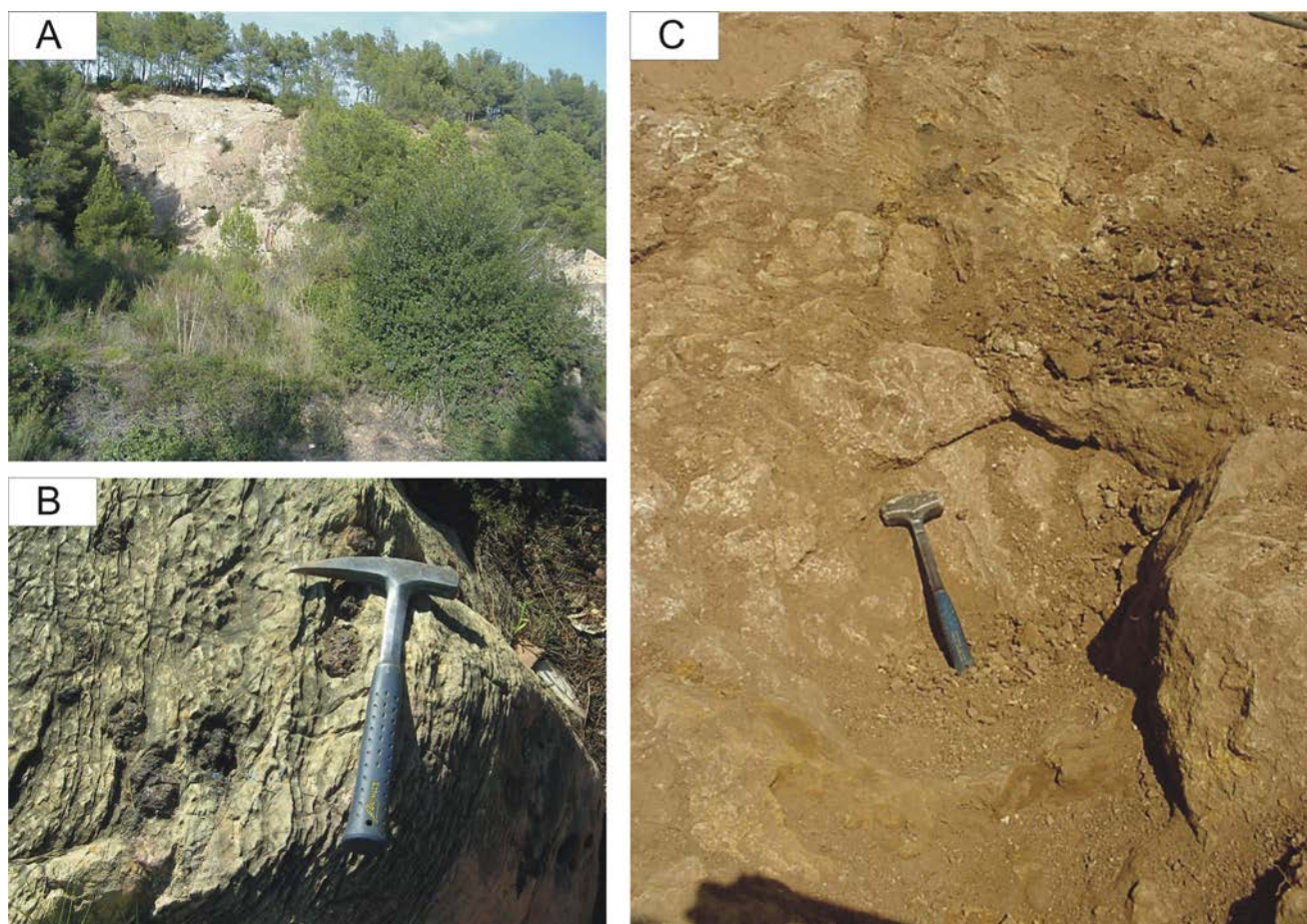


Figure 3 General aspects of the geological context of karst in Pridolian carbonates. (A) Dolostones (pale gray) replaced by ankerite (dark gray) in a quarry, 1 km NW of Gavà. (B) Dolomitized limestones (light gray) with pyrite nodules pseudomorphosed by goethite (dark brown). (C) Detail of the irregular replacement of the ankeritized limestones by iron oxides (black and yellow) near Can Badosa.

ranged in boxwork textures when replacing iron-rich carbonates and the accompanying pyrite, and botryoidal textures are also common in these circumstances. However, in most cases, ore bodies are unconsolidated earthy masses of hydrated amorphous iron oxyhydroxides (“limonite”), mixed with cryptocrystalline goethite, hematite, and jarosite. Sedimentary textures and pisoliths are absent in these deposits. Late calcite veinlets and speleothems may occur in some deposits onto the remaining iron oxide ores left after their exploitation, thus pointing to a very recent formation. Some representative ores of this type were found in the Can Badosa, area when excavating the foun-

dations of a building in the immediate vicinity of the Neolithic mines. This type of iron ores were locally mined (Figure 3C).

4.2. DEPOSITS IN WEATHERED PROFILES ON CARBONATES INTERBEDDED WITH SHALES

As in the previous case, some examples of weathered profiles on carbonates interbedded with shales deposits were found at the foundation of a building in the Can Badosa area (Figure 4). These deposits occur in the Lockovian series but have many similarities with others found in the transition unit between the Ludlovian shales and the

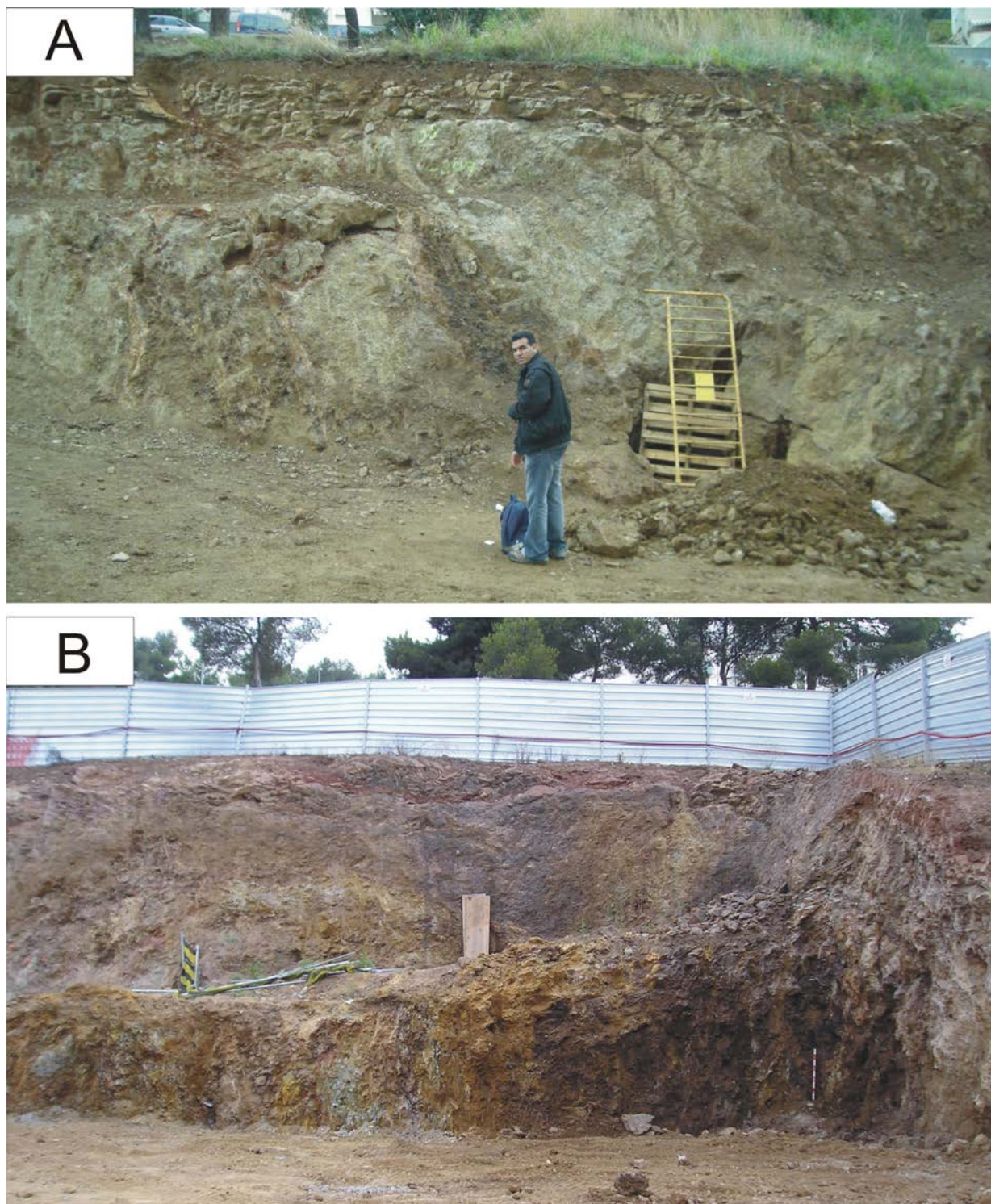


Figure 4 General aspects of the iron ores developed by alteration of carbonates interbedded with shales in the Can Badosa area. (A) Meter-thick altered dolostone beds (pale gray) interbedded with shales (dark). Note the mine at the right-hand side, partly shut. (B) Pervasive replacement of the shale and carbonate rock ensemble by iron oxides (yellowish and dark brown). Note some mine workings on the left-hand side.

Pridolian carbonates. In all cases the host rocks are thin limestone lenses interbedded within pyrite-rich shales, that may be interbedded with phosphate beds as well, made up with cryptocrystalline fluorapatite. Therefore, the altered rock is geochemically more complex than in the previous style and the resulting ores after weathering contain abundant silicates and phosphates. The deposit is mainly controlled by bedding surfaces as the most suitable channels for water infilling but also by joints, thus resulting in pod-shaped ore bodies (Figure 4).

The Lockovian carbonate beds are also replaced by dolomite and ankerite, and weathering produces similar mixtures of oxyhydroxides and cryptocrystalline goethite, hematite, and jarosite as in the Pridolian limestones. However, the shales were enriched in pyrite and the resulting acidic fluids would have reacted with illite from the associated shales, which resulted in iron ores with relatively high silica contents in the form of opal. With higher degrees of replacement of the protoliths, the resulting ores may become massive, up to 10 m in diameter pods with high iron oxides and opal contents. In other cases, the ore bodies are roughly tabular in shape and a few centimeters thick, as they mimic the shape of the replaced carbonates. In the cases where this process occurred in rocks with carbonate/shale ratios above 1, the mineralization became almost massive and consists of a mixture of iron oxides, quartz, and illite or kaolinite. This style of mineralization occurs in the form of cryptocrystalline or even earthy aggregates, and consists mainly of goethite and “limonite”-type mineral mixtures.

4.3. DEPOSITS IN WEATHERED PROFILES ON CARBONATES OVERTHRUST BY SILURIAN SHALES

A significant example of this style is represented by the deposits in the Rocabruna area (2 km NW of Gavà; Figure 1) in which large volumes of iron oxyhydroxides were formed. The Pridolian limestones were overthrust by Silurian shales and supergenic alteration processes affected both lithologies (Figure 5A). This scenario resulted in

a higher mineralogical and structural complexity than in the above mineralization styles. The main reason for this is that large volumes of carbonate rocks were fully replaced in the proximity of thrust surfaces. The resulting oxyhydroxide deposits are massive and irregularly shaped, and their size is on the order of hectometers in all directions. The distribution of massive ores is basically restricted to replaced carbonates, but minor enrichments are found in altered shales.

The oxyhydroxide ores in this style of deposits are rich in different types of phosphates (Costa *et al.*, 1993), in particular Fe-Ca phosphates as white botryoidal hydroxylapatite $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$, greenish microcrystalline calcioferrite $[\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, yellowish cryptocrystalline tincite $[\text{Fe}^{3+}_{5.34}(\text{PO}_4)_{3.62}(\text{VO})_{0.38}(\text{OH})_4 \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}]$ (Bareche and Viñals, 1994; Camprubí *et al.*, 1994; Melgarejo *et al.*, 1988; Rius *et al.*, 2000; Diez and Rosell, 2013), and reddish cryptocrystalline dufrénite $\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tritlla, 1987). These phosphates formed in a late stage and occur either as nodules or veinlets filling small cracks across the goethite bodies, mainly along 2 m below the contact with the Silurian shales (Figure 5B). Moreover, jarosite is a common mineral in the contact between the thrust shales and the ore bodies, and is found forming yellowish or greenish cryptocrystalline massive aggregates (Figure 5C) that can be associated with calcioferrite, tincite and dufrénite. Alunite is also found as white, earthy cryptocrystalline masses along the thrust contact (Figure 5D; Camprubí *et al.*, 2003). The oxide ores are the same as those described in the Can Badosa mines and show the same textures. The occurrence of carbonate minerals is less common in this style of mineralization than in the previous two.

4.4. DISTRIBUTION OF IRON MINING OPERATIONS IN THE GAVÀ AREA

The geological mapping of the area combined with bibliographic research and archeological studies performed during the urban developments in the last 30 years allow the identification of more

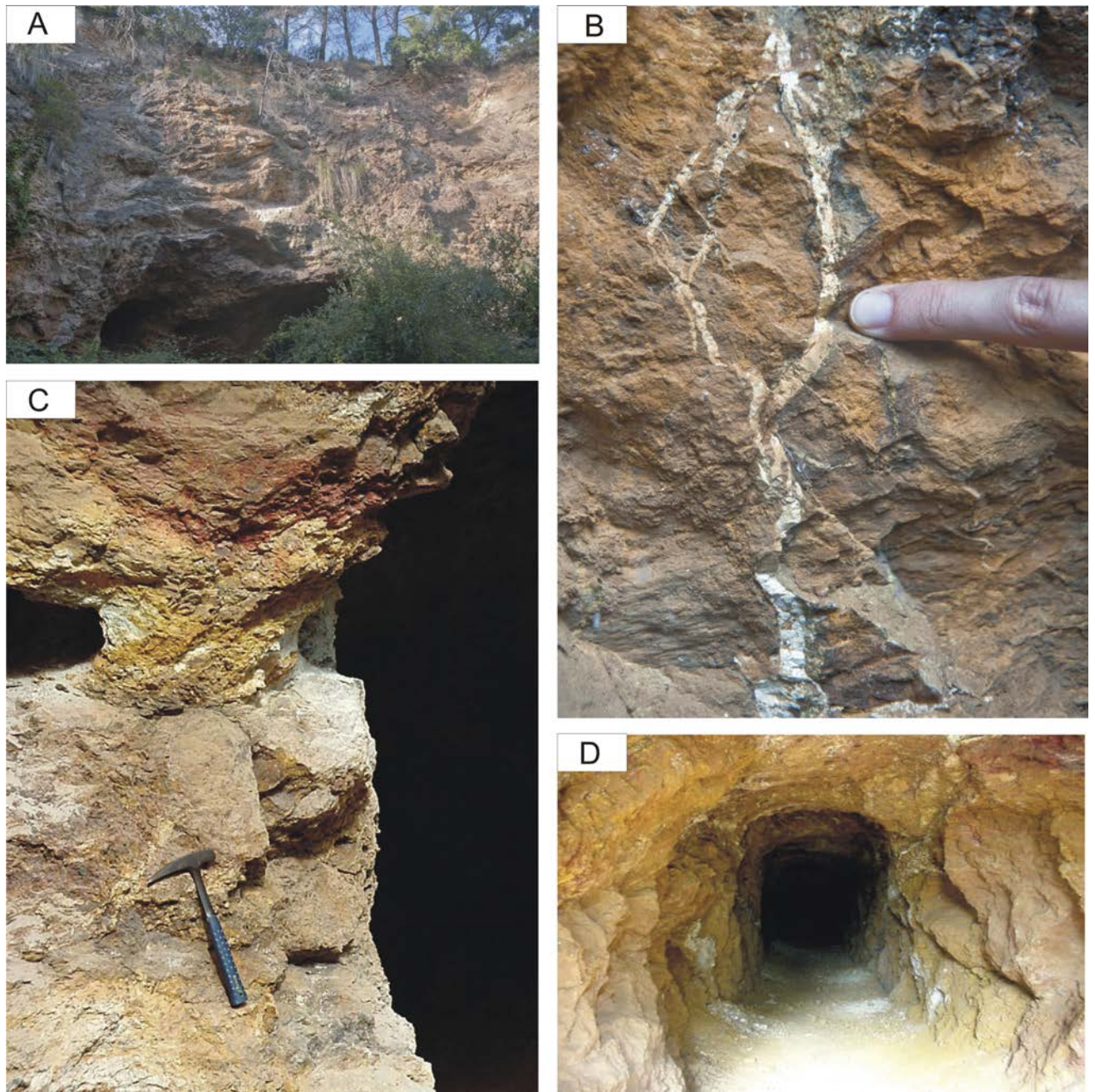


Figure 5 Field aspect of the massive iron ores developed on Pridolian carbonates overthrust by pyrite-rich Silurian black shales at the Rocabruna mines, Gavà. (A) Top of the Rocabruna quarry, with the overthrust altered shales, enriched in iron ores. (B) Tinticite veins (yellow) cutting massive goethite bodies produced by replacement of ankeritized Pridolian limestones. (C) Subhorizontal contact between the overthrust shales (strongly replaced by goethite, upper half of the image) and the Pridolian carbonates replaced by goethite (dark brown, lower half of the image). (D) Alunite intergrowths (white coloured) crystallized over the thrust surface that roughly follows the top of the mining gallery. The lower part of the image shows entirely massive iron oxides.

than 50 old iron mines in the Gavà municipality. The mines occur within a 2 km long and 0.5 km wide belt between Gavà and Bruguers, NW of Gavà (Figure 2). There are two main mining areas concentrated at the Les Ferreres range (the “Ironworks” range) and the Rocabruna area (the “Brownish Rock” area). This toponym is related to

the brownish color of iron-rich rocks and is typically used for areas with iron mines in Catalonia since the Middle Ages.

The geological study of most of the iron mines was performed as the archeological excavations progressed. This aspect was important in order to discriminate between the Neolithic variscite mines

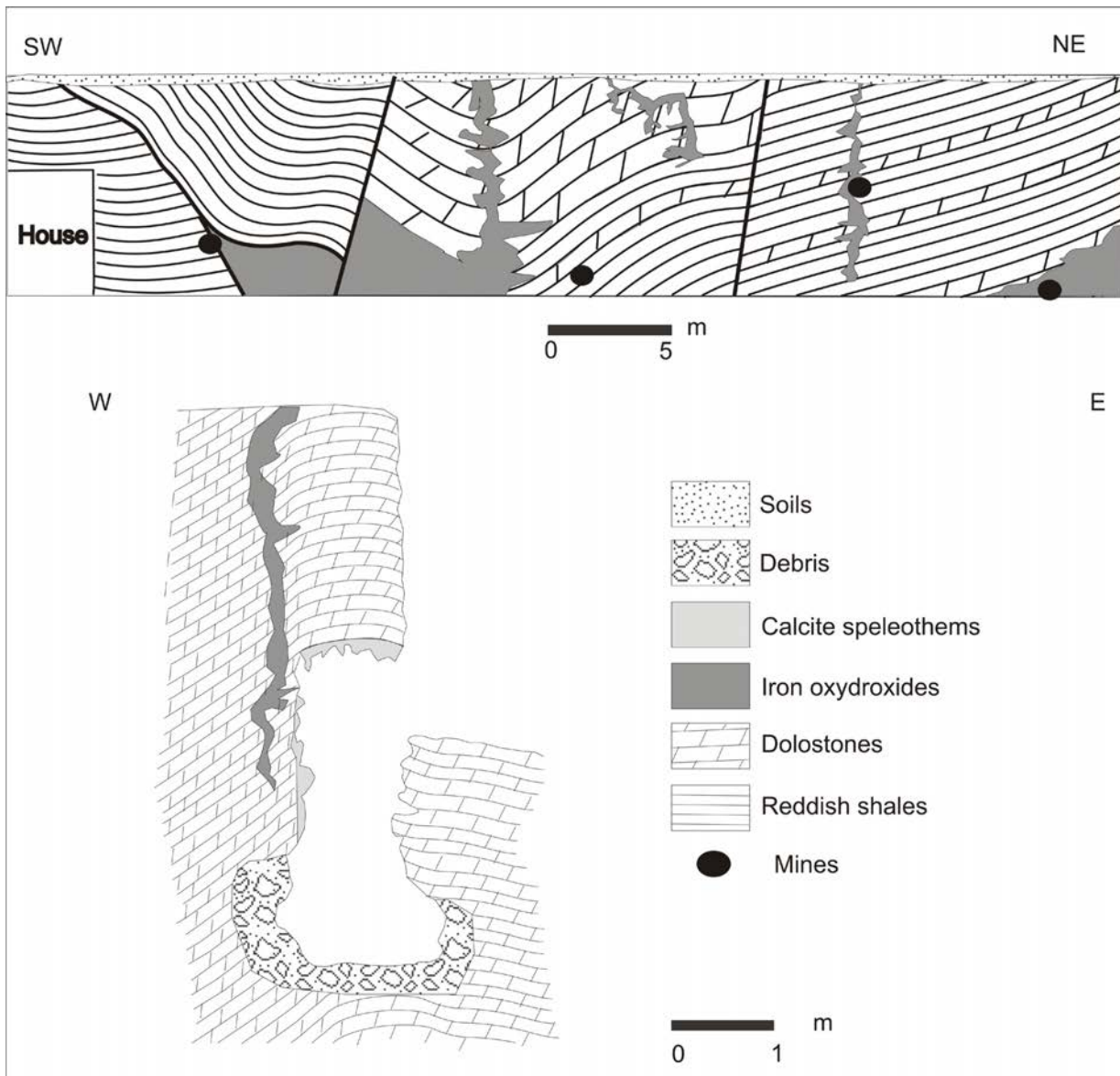


Figure 6 Top: Geological section along the foundation of a building on Pompeu Fabra Avenue in Gavà showing the location of the iron mines. Bottom: Geological section of an iron mine in the same area.

(see Díaz-Acha *et al.*, 2019) and more recent iron mines, especially where both types of mines occur nearby each other. Both artisanal and industrial mineral operations can be recognized in Gavà. It is not clear, however, whether industrial mines were developed in areas that were previously mined in an artisanal manner. All the exploitations were developed on altered carbonate-bearing rocks (Figures 4 to 6).

5. Description of the mining operations

5.1. ARTISANAL MINING IN THE CAN BADOSA AREA

One of the first Iberian mining operations, discovered in Gavà, was mine 65 (Figure 2 and 7), which was mined during the rule of the Roman emperor Trajan. This mine has been dated between the

I and II centuries AD based on a coin found inside the mine. (Arenas *et al.*, 1989; Álvarez *et al.*, 1991). This mine consists of a large trench (16.5 m long and 5.3 m wide). A small prospecting pit (mine 63, interpreted as older than mine 65) was found in its proximity. Similar open pits were found thereafter during archeological excavations (*i.e.*, mine 82; Estrada and Bosch, 1997), and some of the outcrops of the southern part of Can Badosa represent this style of mine operations (Figure 3C).

A large number of small artisanal operations (mines 97–101, 103–105) were found when constructing the foundations of a building near Pompeu Fabra Avenue on the outskirts of Gavà. Many small karstic cavities were found in the study area, but they do not show credible evidence for historical mining operations. Most of the artisanal mines were developed as vertical pits and, therefore, are filled with natural debris. Although many of the



Figure 7 Archeological excavation on the Iberian or Iberian-Roman trench mine 65 in Gavà.

mines have not been completely excavated, they have been sealed and protected in order to facilitate future archeological research. These mines consist of small pits (1 to 3 m deep) that were dug directly on outcropping ore bodies (*i.e.*, mine 105 in Figure 6). These pits can give access to short galleries, less than 3 m long. The galleries and pits section tends to be rounded and it is less than 1.5 m in diameter. However, galleries are generally irregular because the miners carefully extracted as much as possible the iron ores. Therefore, the extraction of ores and the general work inside these mines was complicated, and the geometric characteristics of some of the mines suggest that they were probably exploited by children. After the extraction of iron ore, some mines experienced water infiltration that produced the development of calcite speleothems (Figure 6).

5.2. ARTISANAL TO INDUSTRIAL MINING IN THE ROCABRUNA MINES

Campmany *et al.* (2004) describe historical documents about the mining activity and the ore processing by the Catalan forge system in the area during the Middle Ages. The forges were located both in Gavà and Bruguers; hence, the forges were most likely fed by material extracted from the Rocabruna mines. The oldest activity registered in the area corresponds to the year 1068. At that time the area was near the frontier between the county of Barcelona and Al-Andalus, and was considered a territory in conflict. Therefore, the products of the iron mines and the associated forges could have had a strategic importance in war. The mining and forge activities continued at least during the twelfth and thirteenth centuries, and ceased at the

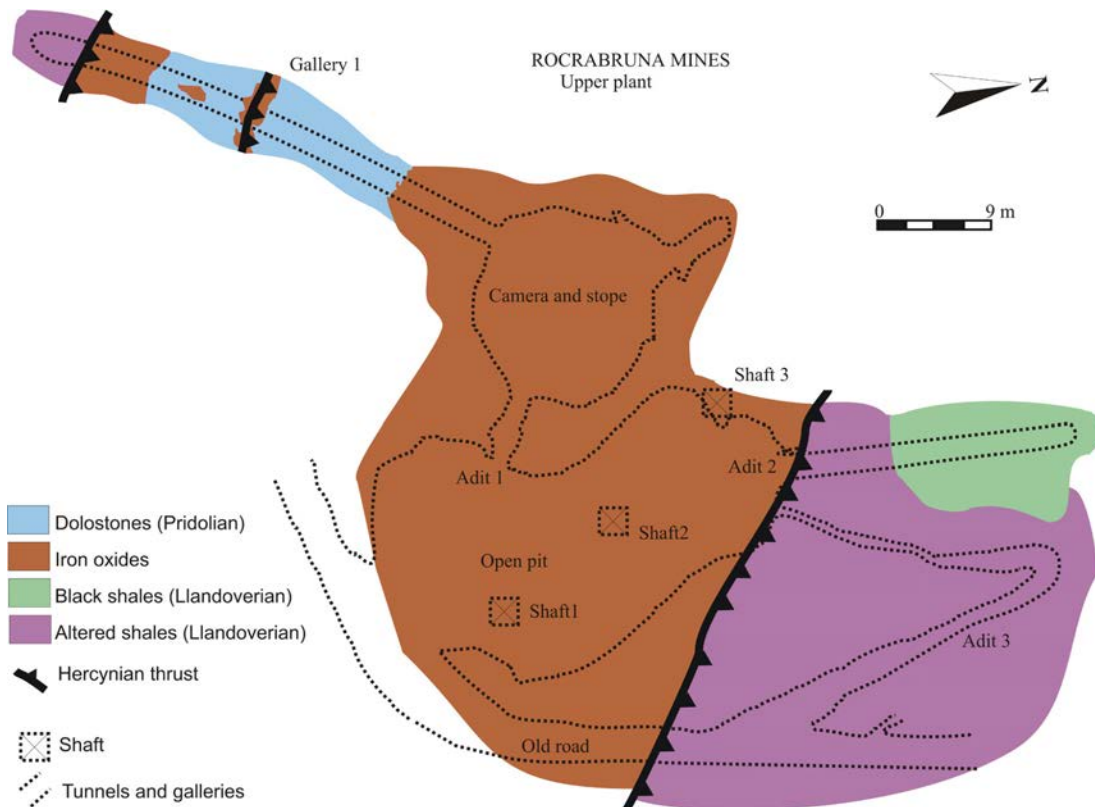


Figure 8 Open pit of the nineteenth century, and upper levels of the 1940s mining works, at the Rocabruna mines. Notice the control on the location of ores exerted by Hercynian thrusts.

end of the Middle Ages (Campmany *et al.*, 2004). The Rocabruna mines were reopened in 1770 and ceased again shortly thereafter (Campmany *et al.*, 2004). There is no data about the exploitation system during this period, but the ore bodies were probably exploited by means of trenches.

During the period 1860–1861 the mines were reopened to furnish iron mineral to a forge at Sants (Bauzá, 1861), today a district of Barcelona. During this period the mines were exploited by open pits of reduced dimensions (less than 50 m in diameter, Figure 5A), but the mining company went bankrupt and mining ceased (Bauzá, 1861). New operations using small open pits were per-

formed in other iron outcrops of the area during the period 1876–1878. The mines were exploited once more following the same system during the period 1888–1908 and at that time the mineral was exported to be processed in France (Maureta and Thos, 1881). However, the dimensions of the mines exploited between the nineteenth century and the beginning of the twentieth century allows estimating a production of less than 50000 tons in total.

The last and more important period of activity of these mines was during the autarchy period of the Francoist dictatorship, during the 1940s and 1950s, at the end of this period mining ceased

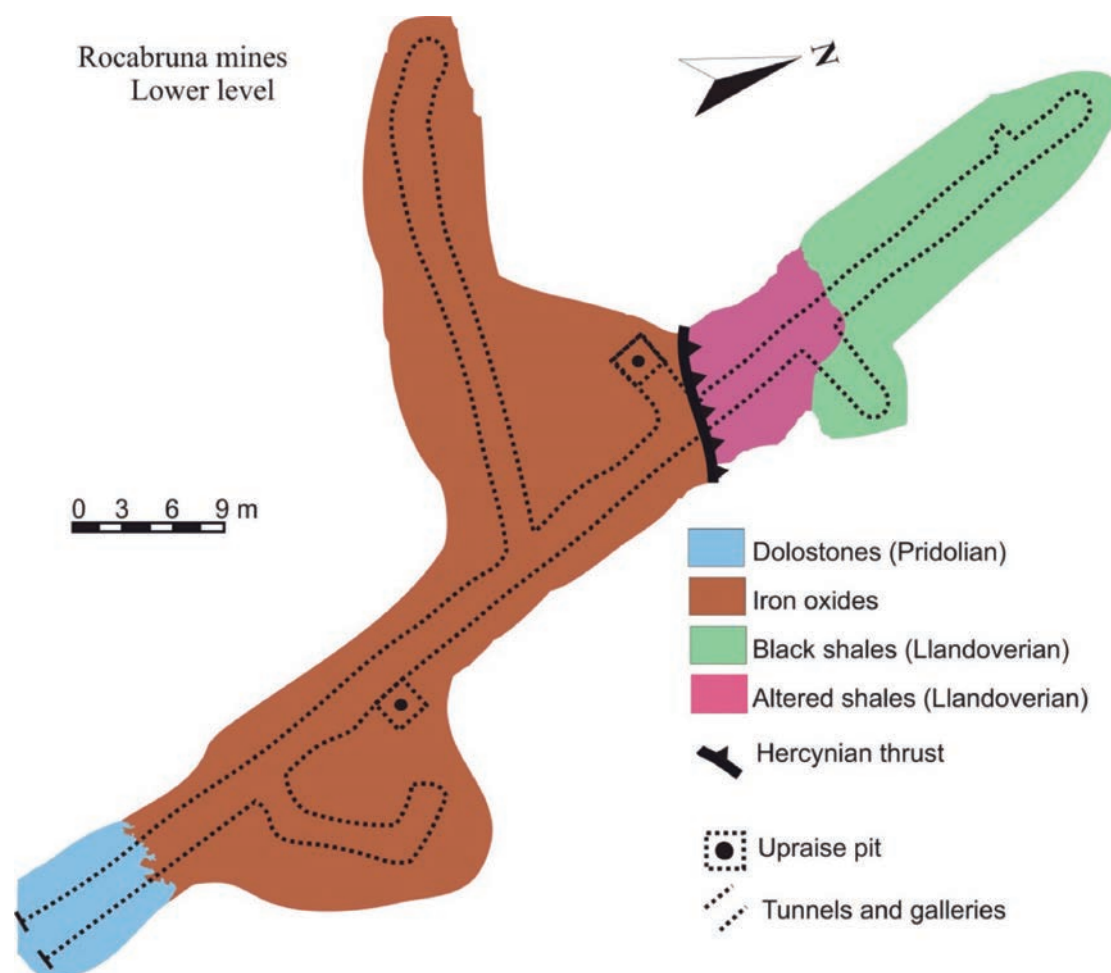


Figure 9 Open pit of the nineteenth century, and upper levels of the 1940s mining works, at the Rocabruna mines. Notice the control on the location of ores exerted by Hercynian thrusts.

definitively in the area (Campmany *et al.*, 2004). During this period some horizontal tunnels were built starting from the bottom of the open pit (Figure 8). One of the tunnels gave service to a large stope to exploit the iron ores. A gallery of reconnaissance started from the stope (gallery 1 in Figure 8) and found small irregular pods of ore replacing dolostones at the contact with Hercynian thrusts, but the replacement of carbonate rocks was only partial and therefore the distribution of the ore was very irregular, and the gallery was subsequently closed. Other exploratory galleries were planned without geological criteria. For instance, the gallery starting at the adit 2 (Figure 8) also found ore, but the exploitation did not continue entered the black shales.

The mineral obtained from these galleries was sent through shafts to a lower plant mainly used for mineral evacuation. This lower plant consisted of an access tunnel with some lateral galleries for ore reconnaissance (Figure 9). The continuity at depth of the ore bodies was demonstrated in these galleries but they never were exploited at this level. The mineral was extracted through the adit of this mine and sent to the processing plant.

6. Discussion

6.1. FORMATION OF IRON ORES IN THE GAVÀ AREA

The iron ores in the Can Badosa–Les Ferreres range area are essentially hosted by Pridolian massive limestones, which are the main guides for finding old iron mines in the Gavà region (Costa *et al.*, 1993). Also, some artisanal works were established on minor deposits that are hosted by dolostones interbedded with shales of the Silurian-Devonian transition. The outcrops of the carbonate rocks are not continuous and the Paleozoic tectonic structure in the area is complex. The limestones are segmented because of thrusting and Alpine faults, factors that limit the development of large deposits.

The morphology of the iron ores at Can Badosa corresponds to vertical karstic shafts and small chamber rooms, following the terminology of Loucks (1999). These deposits were formed by replacement of the carbonate rocks within the vadose zone near the Quaternary paleosurface. This domain is not able to produce large cavities in the karstic realms (Loucks, 1999). The volume of individual iron ore bodies in the study area is limited in most cases due to the small thickness of carbonate beds or by the low amount of available iron in these rocks. Therefore, these deposits do not meet the current economic criteria for industrial mining operations, but their mining would have been feasible by artisanal exploitations, as shown by those mines active during the Iberian and Roman times, and during the Middle Ages.

All the iron oxyhydroxide deposits in the study area are karstic in origin (common around Barcelona), similar to those described in many locations along the CCR (Mata-Perelló and Montoriol-Pous, 1975; Mata-Perelló, 1990). These type of iron mines were exploited in industrial times without significant profit. Other iron deposits, also developed on weathered limestones, are found in the vicinity of El Vendrell (60 km SW of Gavà). These deposits also have reduced dimensions and were also exploited during the pre-Roman Iberian epoch (Morer and Rigo, 1999).

The formation model for iron deposits along the CCR is variable. A sedex-type origin was proposed for the Malgrat iron mines near the Catalan coast (Carmona and Viladevall, 1983, 1985) and an epithermal origin was suggested for the Celrà iron mines in NE Catalonia (Ferrer-Modolell, 1991). However, the irregular morphology produced by replacement, the botryoidal and earthy textures, and the poorly crystalline character of most iron ores of the CCR suggest that these deposits were produced by edaphic processes, in part coupled with karstic development. The controls of the ores are lithologic (availability of iron-rich carbonates), paleogeographic (proximity of the Quaternary paleosurface, less than 5 m deep), and structural

(presence of discontinuities as joints and faults).

The Can Badosa karstic deposits could be classified as immature, as the karst was developed by fluids, circulating vertically by gravity, within the vadose zone (as described by Loucks, 1999). The Can Badosa and Rocabrúna deposits exhibit significant mineralogical differences between them, such as the occurrence of minerals of the alunite supergroup and iron phosphates in Rocabrúna, which are absent in Can Badosa. Also, the deposits are much larger in the Rocabrúna than in the Can Badosa group of deposits.

The occurrence of large amounts of alunite and jarosite in the Rocabrúna deposits is a key factor to recognize the effects of acidic fluids involved in the genesis of the deposit and to explain its size and grade. A hydrothermal origin is not an exclusive source for acidic and oxidizing fluids, and such solutions can be produced by weathering below paleosurfaces of sulfide-rich rocks (Melgarejo *et al.*, 1997; Borrúel-Abadía *et al.*, 2016), a role that is played effectively by the overthrusting Silurian shales in the study area. Weathering processes may develop economic deposits of alunite-group minerals, such as those developed on similar Silurian black shales in central Spain (Caballero *et al.*, 1974; Cañada, 1974). Such processes may also produce economic iron oxyhydroxide deposits on the surface, as is the case of the Riaza deposits in central Spain (Leal-Meca and Lillo-Ramos, 2009). Therefore, the acidic oxidizing fluids that result from the oxidation of pyrite are able to transport leached iron towards deeper parts of the weathering profile where, in the case of the studied deposits, Pridolian carbonates were found. The neutralization of the acidic fluids when reacting with the carbonates would have produced (1) the precipitation of sulfates of the alunite group at the contact between the shales and the carbonate rocks, and (2) the replacement of iron-rich carbonates and precipitation of iron oxyhydroxides at higher pH and below the contact. Therefore, the sources of iron at the Rocabrúna deposit could be both the iron coming from the dissolution of Fe-rich dolostones and the iron transported by the descending super-

genic acidic fluids, whereas the likeliest source of iron in the Can Badosa deposits would be the dissolution of Fe-rich dolostones alone. Consequently, the downward incorporation of acidic fluids helped to produce larger deposits at Rocabrúna than in Can Badosa by increasing the replaced volume and supplying additional Fe. Moreover, the dissolution of apatite in the overthrusting Silurian shales by acidic fluids is responsible for the formation of descending H_3PO_4 -enriched fluids, which would have reacted with Ca-Fe carbonates and oxyhydroxides to form iron-rich phosphates.

The existence of deep weathering profiles suggests that these deposits were formed under a humid climate. Dating of the alunite associated with supergenic ores in the Gavà area yielded Calabrian-Villafranchian ages (late Pliocene; Camprubí *et al.*, 2003). These ages are in accordance with palynological studies in sediments from other areas of Catalonia, which suggest that the climate during the early to middle Pleistocene was warm and humid (Postigo Mijarra *et al.*, 2007).

Iron ore deposits in paleokarsts have been intensively mined worldwide between prehistoric times and the nineteenth century because they were highly suitable for metallurgical extraction of iron (Bárdossy *et al.*, 2015). In some cases, as in Belgium, the richest deposits occur in deposits similar to Rocabrúna; that is, limestones overthrust by shales (Denayer, 2016). In fact, pre-existing concentrations of iron ores are considered necessary to produce large iron deposits by supergenic processes, as proposed to explain the iron enrichments in the large mines of Marquesado, Alquifes and Las Piletas near Granada, southern Spain (Torres-Ruiz, 1983).

6.2. CONDITIONS FOR EARLY IRON MINING IN THE GAVÀ AREA

The morphology and mineralogy of the deposits are crucial factors that control the feasibility of exploitations through history. The existence of relatively soft oxyhydroxide ores, similar in texture and mineralogy to those classically known as “bog

ore”, could have favored artisanal mining between the Iberian and Roman historical periods. Such is the case of many other locations in Europe during pre-Roman times (*i.e.*, Thelemann *et al.*, 2017). The porous nature of the ores could have favored reducing reactions (Tylecote, 1992) as such as ores were suitable for iron reduction in bloomery (*i.e.*, Sauder and Williams, 2002).

The studied iron mines were near populated centers since the Iberian period. Despite the reduced dimensions of the mined ore deposits, these could have been large enough to feed the local demand within a subsistence economic scheme. Therefore, such ores would have supported the sort of mining operations that could be developed during the Iberian or Iberian-Roman periods, and such a possible age for the earliest iron mining in the region is also supported by archeological evidence (Arenas *et al.*, 1989; Álvarez *et al.*, 1991). Also, the forges that would have been fed by mining activities in these ores were active during the Middle Ages, as documented by Campmany *et al.* (2004).

Some of the oldest mines in Europe were opened to exploit iron ochres for pigments, such as a mine in Greece that was dated at 2,000 BP (Levato, 2016). The studied iron mines share the same geological context and mineralized areas with the Neolithic variscite mines of Gavà, which makes a strong case for both types of mines to be exploited simultaneously, although there is no convincing evidence for mining of iron ores in the Gavà area earlier than the Iberian period.

The Can Badosa iron ores are silica-poor in the Pridolian carbonates, but silica-rich in the Lockovian carbonates. The silica-rich ores would have hindered the Iberian period metallurgy by generating large volumes of slag. The Rocabrúna ores, with high contents in phosphates, could have produced lower quality metal objects that would have been harder than P-poor objects but slightly more brittle (Sarabia, 1994).

7. Conclusions

The iron ores of the Gavà domain were formed by karstic processes developed during the late Pliocene and the Quaternary on Fe-rich dolostone units of Silurian-Devonian age. The dimensions of these deposits are quite reduced owing to the scarce thickness of the Paleozoic carbonates and the compartmentalization of the outcrops by their structural arrangement.

The ore grade decreases with increasing silicate content in the protolith (Lockovian or Ludlovian) due to interbedding between carbonate rocks and shales. Also, the ore size and grade ores increase, and the mineralization become massive, when carbonates were replaced by acidic fluids due to the oxidation of pyrite in overthrusting pyrite-rich shales.

Karstic ores consist mainly of cryptocrystalline goethite and hematite, often as unconsolidated aggregates. Such textures and mineralogy favored artisanal mining of these ores during antiquity.

Archeological evidence indicates that all the styles of iron ores in the Gavà area have been exploited at least since the Iberian historical period. Iron mining has been intermittently active in this area through history, essentially during the Roman epoch, the Middle Ages, and the industrial period. For the latter two cases, historical documental records are available. The earliest artisanal iron ore exploitations were designed using trenches, pits, or shafts along all the available outcrops and all the styles of mineralization. Iron mining during the Neolithic cannot be ruled out.

Between the nineteenth and twentieth centuries the development of industrial mining was restricted to the largest deposits by means of open pits. In these cases, it is likely that any evidence for earlier mining activities has been destroyed.

Acknowledgements

This paper is a contribution to the projects 2014 SGR 1661 and 2014/100820 of the Government of Catalonia (Generalitat de Catalunya), which provided the necessary funds. The Municipality of Gavà and the Gavà Museum helped in the study of the archeological sites and Elisenda Miquel of the Gavà Environmental Department helped to allow access to many areas of the municipality for geological mapping. Some of the samples used in this study were provided by the Mineralogy Collection of the University of Barcelona and by the Natural Sciences Museum of Barcelona. The authors acknowledge the revisions by the referees Dr. María del Sol Hernández Bernal and Dr. Giovanni Sosa Cevallos.

References

- Albrich, S., Bernaus, J.M., Boix, C., Caus, E., Martín-Closas, C., Salas, R., Vicedo, V., Villalonga, R., 2006, Caracterización bioestratigráfica y paleoambiental del Cretácico inferior (Berriasiense-Barremiense) del Macizo de Garraf (Cadena Costera Catalana): *Revista Española de Micropaleontología*, 38, 429–452.
- Alonso, M., Edo, M., Gordo, L., Millán, M., Villalba, M.J., 1978, Explotación minera neolítica en Can Tintoré (Gavà, Barcelona): *Pyrenae*, 13–14, 7–14.
- Álvarez, R., Estrada, A., 2009, L'explotació de ferro en el complex miner de Gavà. La mina n.º 65: *La nostra gent*, 5, 141–160.
- Álvarez, R., Blasco, M., Burjachs, F., Estrada, A.I., Sintas, E., 1991, Memòria de l'excavació al solar situat al carrer de Roger de Flor de Gavà (Baix Llobregat): Gavà, Catalonia, Museu de Gavà, Unpublished Report.
- Anadón, P., Colombo, F., Esteban, M., Marzo, M., Robles, S., Santanach, P., Solé Sugrañés, L., 1979, Evolución tectonoestratigráfica de los Catalánides: *Acta Geologica Hispanica*, 14, 242–270.
- Anadón, P., Cabrera, L., Guimerà, J., Santanach, P., 1985a, Paleogene strike-slip deformation and sedimentation along the Southeastern margin of the Ebro basin, in Biddle, K.T., Christie-Blick, N., (eds.), *Strike-slip deformation, basin formation and sedimentation: Oklahoma, USA*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication, 37, 303–318.
- Anadón, P., Julivert, M., Sáez, A., 1985b, Aportación al conocimiento del Carbonífero de las Cadenas Costeras Catalanas (abstract), in *Compte rendu X Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère*, 1983: Madrid, Spain, Instituto Geológico y Minero de España, 1, 99–106.
- Arenas, J., Cebrià, A., Estany, I., 1989, Memòria de la prospecció i excavació d'urgència a la U.A.-1 de Can Tintorer, Gavà (Baix Llobregat); mines 62 i 65 i punts 63 i 64: Barcelona, Spain, Servei d'Arqueologia, Generalitat de Catalunya, Unpublished Memory.
- Asensio, D., Ferrer, C., Morer, J., Pou, J., Sabaté, G., 1996, El poblament ibèric al Vendrell. Estat de la qüestió: *Miscel·lània Penedesenca*, 24, 57–69.
- Bárdossy, G., Fuchs, Y., Glazek, J., 2015, Iron ore deposits in paleokarst, in Bosák, P., Ford, D., Glazek, J., Horáček, I. (eds.), *Paleokarst. A systematic and regional view*: Amsterdam, the Netherlands, Elsevier, 419–430.
- Bareche, E., Viñals, J., 1994, Els fosfats a Bruguers (Baix Llobregat, Catalunya) : *Mineralogistes de Catalunya*, 6, 3–5.
- Bauzá, F., 1861, Informe de la visita verificada al distrito minero de Barcelona: *Revista Minera, Periódico científico e industrial*, 12, 401–485.
- Belarte, M.C., Pou, J., Sanmartí, J., Santacana, J., 2001, Tècniques constructives d'època ibèrica i experimentació arquitectònica a la

- Mediterrània (abstract): Barcelona, Spain, Universitat de Barcelona, Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia, Actes de la I Reunió Internacional d'Arqueologia de Calafell, 27-41.
- Blasco, A., Edo, M., Villalba, M.J., 1991, Les perles en Callais du Sud de la France proviennent-elles des Mines de Can Tintorer?: Montpellier, France, Conseil Général de l'Hérault, Le Chalcolithique en Languedoc, ses relations extra-regionales (Saint Mathieu de Tréviers, 1990), Archéologie en Languedoc, Colloque International Hommage au Dr. Jean Arnal, 279-289.
- Bordas, A., Molinas, R., Saa, M., 2009, La mineria del ferro a Gavà. Darreres intervencions arqueològiques a la serra de les Ferreres: La nostra gent, 5, 161-176.
- Bordas, A., Molinas, R., Saa, M., Melgarejo, J.C., Lehib, S., 2010, Les mines històriques al sector de la serra de Les Ferreres: darreres aportacions a l'estudi de la mineria del ferro a Gavà: Rubricatum, 4, 247-262.
- Borrell, F., Estrada, A., 2009, Elements ornamentals neolítics de variscita trobats a les mines 83 i 85 de Gavà, in Bosch, J., Borrell, F. (eds.): Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres), Anys 1998-2009, De la variscita al ferro: neolític i antiguitat: Rubricatum, 4, 171-181.
- Borrueal-Abadía, V., Barrenechea, J.F., Galán-Abellán, A.B., Alonso-Azcárate, J., De la Horra, R., Luque, F.J., López-Gómez, J., 2016, Quantifying aluminium phosphate-sulphate minerals as markers of acidic conditions during the Permian-Triassic transition in the Iberian Ranges, E Spain: Chemical Geology, 429, 10-20.
- Bosch, J., Estrada, A., 1994, La Venus de Gavà (Barcelona). Una aportación fundamental para el estudio de la religión neolítica del suroeste europeo: Trabajos de Prehistoria, 51, 149-58.
- Bosch, J., Estrada, A., Noain, M.J., 1996, Minería neolítica en Gavà (Baix Llobregat, Barcelona): Trabajos de Prehistoria 53, 59-71.
- Burjachs, F., Álvarez, R., Blasco, M., Estrada, A., Sintas, E., 1991, Las minas de hierro en época ibérica tardía de Gavà (Barcelona), in Actas XXI Congreso Nacional de Arqueología: Zaragoza, Spain, Diputación General de Aragón, Departamento de Educación y Cultura, 825-836.
- Caballero, A., Meléndez del Valle, E., Martín-Vivaldi, J.L., 1974, Yacimientos españoles de bauxitas y alunitas: Boletín Geológico y Minero, 85, 32-42.
- Calvet, F., Ramón, X., 1987, Estratigrafía, sedimentología y diagénesis del Muschelkalk inferior de los Catalánides: Cuadernos de Geología Ibérica, 11, 141-169.
- Calvet, F., March, M., Pedrosa, A., 1987, Estratigrafía, sedimentología y diagénesis del Muschelkalk superior de los Catalánides: Cuadernos de Geología Ibérica, 11, 171-197.
- Campmany, J., Albaigés, M., Cano, R., Cociña, P., Santmartín, A., 2004, Les Mines de Ferro de Rocabrúna (Gavà): Materials del Baix Llobregat, 10, 71-77.
- Camprubí, A., Costa, F., Melgarejo, J.C., 1994, Mineralizaciones de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Catalunya): tipología: Boletín Geológico y Minero, 105, 444-453.
- Camprubí, A., Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Costa, F., Bosch, J., Estrada, A., Borrell, F., Yushkin, N.P., Andreichev, V.L., 2003, Mining and geological knowledge during the Neolithic: a geological study on the variscite mines at Gavà, Catalonia: Episodes, 268, 295-301.
- Cañada, F., 1974, El yacimiento de alunita de Negrodo (Segovia). Consideraciones sobre su génesis: Boletín Geológico y Minero, 85, 430-435.

- Carmona, J.M., Viladevall, M., 1983, Estudio geológico del sector oriental del macizo paleozoico del Montnegre (provincia de Barcelona): *Revista de Investigaciones Geológicas*, 36, 83–96.
- Carmona, J.M., Viladevall, M., 1985, Morfología y mineralogénesis de las concentraciones de hierro del macizo paleozoico del Montnegre, Malgrat-Calella (provincia de Barcelona): *Revista de Investigaciones Geológicas*, 40, 65–86.
- Casassas, L., Riba, O., 1992, Morfologia de la Rambla barcelonina: *Treballs de la Societat Catalana de Geografia*, 7, 9–27.
- Coll, J.M., Molina, J.A., Roig, J., 1993, El poblament protohistòric de la conca alta del riu Ripoll: de l'Edat del Ferro a la fi del món ibèric: *Limes*, 3, 41–52.
- Costa, F., Camprubí, A., Salvany, M.C., Sáez, G., Arcas, A., Melgarejo, J.C., 1993, The phosphate mineralizations from Gavà, Catalonia, Spain, in Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J., Gervilla, F. (eds.), *Current research in geology applied to ore deposits, Proceedings of the 2nd SGA Biennial Meeting: Granada, Spain, Universidad de Granada*, 715–718.
- Costa, F., Camprubí, A., Melgarejo, J.C., 1994, Aproximación geológica a las minas de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Cataluña): *Boletín Geológico y Minero* 105, 18–25.
- Daura, J., Sanz, M., García, N., Allué, E., Vaquero, M., Fierro, E., Carrión, J.S., López-García, J.M., Blain, H.A., Sánchez-Marco, A., Valls, C., Albert, R.M., Fornós, J.J., Julià, R., Fullola, J.M., Zilhão, J., 2013, Terraces of the Riera dels Canyars (Gavà, Barcelona): the landscape of Heinrich Stadial 4 north of the “Ebro frontier” and implications for modern human dispersal into Iberia: *Quaternary Science Reviews*, 60, 26–48.
- Denayer, J., 2016, Iron ores from Southern Belgium: much more than hematite: *Anthropologica et Praehistorica*, 126, 39–49.
- Díaz-Acha, Y., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Andreazini, A., Pastor, M., Pujol-Solà, N., Campeny, M., Torró, L., Villanova-de-Benavent, C., Castillo-Oliver, M., Lehib, S., Camprubí, A., Proenza, J.A., 2019, The Neolithic variscite mines of Gavà, Catalonia: criteria for mineral exploration and exploitation in the Prehistory: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 71(2), 295–319.
- Diez, C., Rosell, J., 2013, La montgomeryita de les mines de Rocabrúna, Bruguers, Gavà. Algunes consideracions sobre minerals de Bruguers: *Infominer*, 56, 56–57.
- Elias, M., Chartier, C., Prévot, G., Garay, H., Vignaud, C., 2006, The colour of ochres explained by their composition: *Materials Science and Engineering*, 127B, 70–80.
- Estrada, A., Bosch, J., 1997, Memòria de l'excavació arqueològica d'urgència al solar situat al C/ Roger de Flor / Avgda. Eramprunyà de Gavà, Baix Llobregat: Gavà, Spain, 3 Associats S.L., Unpublished Memory.
- Ferrer-Modolell, A.E., 1991, Procesos hidrotermales asociados a la mineralización ferrífera de Celrá: *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 16, 75–83.
- García-López, S., Julivert, M., Soldevila, J., Truyols-Massoni, M., Zamarreño, I., 1990, Bioestratigrafía y facies de la sucesión carbonatada del Silúrico Superior y Devónico Inferior de Santa Creu d'Olorda (Cadenas Costero Catalanas): *Acta Geologica Hispanica*, 25, 141–168.
- García-López, S., Rodríguez-Cañero, R., Sanz-López, J., Sarmiento, G., Valenzuela-Ríos, J.I., 1996, Conodontos y episodios carbonatados en el Silúrico de la Cadena Hercínica

- meridional y del Dominio Sahariano: Revista Española de Paleontología, extraordinary issue, 33–57.
- Guimerà, J., 1984, Paleogene evolution of deformation in the north-eastern Iberian peninsula: Geological Magazine, 121, 413–420.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME), 1976a, Explicación del Mapa Geológico de España, a escala 1:50.000 (2ª Serie). Hoja 420 (Hospitalet de Llobregat): Madrid, Spain, Instituto Geológico y Minero de España. Ministerio de Industria.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME), 1976b, Explicación del Mapa Geológico de España, a escala 1:50.000 (2ª Serie). Hoja nº 448 (Gavà): Madrid, Spain, Instituto Geológico y Minero de España. Ministerio de Industria.
- Jové, F., 1981, Toponimia de Les Borges del Camp i del seu terme municipal, Reus: Reus, Catalonia, Associació d'Estudis Reusencs, 171 p.
- Julivert, M., Duran, H., 1990a, Paleozoic stratigraphy of the Central and Northern part of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain): Acta Geologica Hispanica, 25, 3–12.
- Julivert, M., Duran, H., 1990b, The Hercynian structure of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain): Acta Geologica Hispanica, 25, 13–21.
- Julivert, M., Duran, H., Rickards, R.B., Chapman, A.J., 1985, Siluro-Devonian graptolite stratigraphy of the Catalan Coastal Ranges: Acta Geologica Hispanica, 20, 199–207.
- Leal-Meca, M., Lillo-Ramos, J., 2009, Los yacimientos de hierro, alunita y jarosita de la zona de Riaza como posible origen del arsénico en las aguas subterráneas: Boletín Geológico y Minero, 120, 7–16.
- Levato, C., 2016, Iron oxides prehistoric mines: an European overview: Anthropologica et Præhistorica, 126, 9–23.
- Loucks, R.G., 1999, Paleocave carbonate reservoirs: origins, burial-depth modifications, spatial complexity, and reservoir implications: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 83, 1795–1834.
- Maluquer, S., 1905, Minerals de ferro i manganès a Gavà: Butlletí de l'Institut Catalana d'Història Natural, 5, 1–8.
- Mata-Perelló, J.M., 1990, Els minerals de Catalunya: Barcelona, Spain, Memòries de l'Institut d'Estudis Catalans, 13, 441 p.
- Mata-Perelló, J.M., Montoriol-Pous, J., 1975, Nota referente a la bibliografia sobre los óxidos de Cataluña: Acta Geologica Hispanica, 3, 89–100.
- Maureta, J., Thos, S., 1881, Descripción física, geológica y minera de la provincia de Barcelona: Madrid, Spain, Memorias Comisión Mapa Geológico de España, 487 p.
- Melgarejo, J.C., Galí, S., Ayora, C., 1988, Tinticite: new structural and chemical data: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 446–453.
- Melgarejo, J.C., Fontan, F., Alfonso, P., Camprubí, A., Costa, E., Salvany, M., Sáez, G., Arcas, A., 1997, Asociaciones minerales de rocas fosfatadas sedimentarias y sus derivados meteóricos y metamórficos, in Melgarejo, J.C. (ed.), Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada: Barcelona, Spain, Edicions de la Universitat de Barcelona, 323–332.
- Molinàs, R., 2007, Serra de les Ferreres, Mines 97, 98, 99, 100, 101 i 103. C/ Clara Campoamor amb Rambla Pompeu Fabra, Gavà (Baix Llobregat): Barcelona, Spain, Departament de Cultura i Mitjans de Comunicació, Generalitat de Catalunya, Biblioteca del Patrimoni Cultural, Direcció General del Patrimoni Cultural, Servei d'Arqueologia i Paleontologia, 59 p.
- Morad, S., Al-Aasm, I.S., Longstaffe, F., Marfil, R., De Ros, L.F., Johansen, H., Marzo, M., 1995, Diagenesis of a mixed siliciclastic/evaporitic

- sequence of the Middle Muschelkalk (Middle Triassic), the Catalan Coastal Range, NE Spain: *Sedimentology*, 42, 749–768.
- Morer, J., Rigo, A., 1999, Ferro i ferrers en el món ibèric. El poblat de les Guàrdies (El Vendrell): Barcelona, Spain, AUCAT, Autopistes de Catalunya S.A., Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya, 63 p.
- Planas, E., Portolés, A., 1995, Castellar del Vallès. Recull Històric: Castellar del Vallès, Spain, Ajuntament de Castellar del Vallès, 223 p.
- Postigo-Mijarra, J.M., Burjachs, F., Gómez-Manzanque, F., Morla, C., 2007, A palaeoecological interpretation of the lower–middle Pleistocene Cal Guardiola site (Terrassa, Barcelona, NE Spain) from the comparative study of wood and pollen samples: *Review of Palaeobotany and Palynology*, 146, 247–264.
- Rius, J., Louer, D., Louer, M., Galí, S., Melgarejo, J.C., 2000, Structure solution from powder data of the phosphate hydrate tincite: *European Journal of Mineralogy*, 12, 581–588.
- Salas, R., 1987, El Malmí el Cretaci inferior entre el Massís de Garraf i la Serra d'Espadà. Anàlisi de conca: Barcelona, Spain, Universitat de Barcelona, Unpublished PhD Dissertation, 3 vols., 345 p.
- Sanmartí, J., 2014, L'estat del coneixement sobre la cultura ibèrica a Catalunya: *Butlletí de la Societat Catalana d'Estudis Històrics*, 25, 227–260.
- Sarabia, F.J., 1994, Aproximación teórica y metalográfica a la reducción de hierro en la Prehistoria partiendo del trabajo experimental: *Trabajos de Prehistoria*, 51, 95–109.
- Sauder, L., Williams, S., 2002, A practical treatise on the smelting and smithing of bloomery iron: *Historical Metallurgy*, 36, 122–131.
- Solé-Benet, A., Julià-Brugués, R., Ballbé-Llonch, E., 1988, Micromorfología y Mineralogía de un paleosuelo pleistoceno del Pla de Barcelona: *Acta Geologica Hispanica*, 23, 197–207.
- Thelemann, M., Bebermeier, W., Hoelzmann, P., Lehnhardt, E., 2017, Bog iron ore as a resource for prehistoric iron production in Central Europe. A case study of the Widawa catchment area in eastern Silesia, Poland: *Catena*, 149, 474–490.
- Torres-Ruiz, J., 1983, Genesis and Evolution of the Marquesado and Adjacent Iron Ore Deposits, Granada, Spain: *Economic Geology*, 78, 1657–1673.
- Tritlla, J., 1987, Sobre la presencia de dufrenita en las minas de Bruguers (Prov. de Barcelona): *Mineralogistes de Catalunya*, 2, 208–209.
- Tylecote, R.F., 1992, The history of metallurgy, II Edition: London, UK, The Institute of Materials, Maney Publishers, 205 p.
- Villalba, M.J., 2002, Le gîte de variscite de Can Tintorer: Production, transformation, et circulation du minéral vert, in Guilaine, J. (ed.), *Matériaux, productions, circulations du Néolithique à l'âge du bronze*: Paris, France, Éditions Errance, 115–129.
- Villalba, M.J., Alonso, M., 1984, Informe sobre les excavacions d'urgència realitzades en el jaciment arqueològic de Can Tintorer, Gavà (Baix Llobregat), 1982-1983: Barcelona, Spain, Servei d'Arqueologia, Generalitat de Catalunya, Unpublished Report.
- Villalba, M.J., Bañolas, L., Arenas, J., Alonso, M., 1986, Les mines neolítiques de can Tintorer. Gavà. Excavacions 1978-1980: Barcelona, Spain, Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya, Excavacions Arqueològiques a Catalunya, 6, 203 p.
- Villalba, M.J., Blasco, A., Edo, M., Bañolas, L., Arenas, J., 1989, Minería neolítica: Can Tintorer, una aportación fundamental: *Revista de Arqueología*, 96, 13–24.
- Villalba, M.J., Bañolas, L., Arenas, J., 1990, Can Tintorer (Gavà, Catalunya): une exploitation néolithique de phosphates et silicates: *Cahiers du Quaternaire*, 17, 275–285.
- Virgili, C., 1958, El Triásico de los Catalánides: Madrid, Spain, *Boletín del Instituto Geológico y Minero de España*, 69, 858 p.

W

Anexo 2

Artículo 2

Díaz-Acha, Y., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Andreazini, A., Pástor, M., Pujol-Solà, N., Campeny, M., Torró, L., Villanova-De Benavent, C., Castillo-Oliver, M., Lehbib, S., Camprubí, A., Proenza, J.A., 2019: The Neolithic variscite mines of Gavà, Catalonia, NE Iberian Peninsula: criteria for mineral exploration and exploitation in the Prehistory. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 2019: 71(2), 321-342.

The Neolithic variscite mines of Gavà, Catalonia: criteria for mineral exploration and exploitation in the Prehistory

Yael Díaz-Acha, Joan Carles Melgarejo, Josep Bosch, Aleu Andreazini, Míriam Pastor, Núria Pujol-Solà, Marc Campeny, Lisard Torró, Cristina Villanova-de-Benavent, Montgarri Castillo-Oliver, Saleh Lehbib, Antoni Camprubí, Joaquín A. Proenza

Yael Díaz-Acha

ydiaz@ben.cat

Marc Campeny

Museu de Ciències Naturals de Barcelona. Parc de la Ciutadella s/n, 08003 Barcelona, Spain.

Joan Carles Melgarejo

Aleu Andreazini

Míriam Pastor

Núria Pujol-Solà

Joaquín A. Proenza

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.

Josep Bosch

Museu de Gavà. Plaça de Dolors Clua, 13, 08850 Gavà, Barcelona, Spain.

Lisard Torró

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.

Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona. Edifici Cs, 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Spain.

Departamento de Ingeniería de Minas, Pontificia Universidad Católica de Perú. Avenida Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Peru.

Cristina Villanova-de-Benavent

School of Environment and Technology, University of Brighton. Mithras House, Lewes Rd., Brighton BN2 4AT, United Kingdom.

Montgarri Castillo-Oliver

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.

ARC Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems and GEMOC, Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, NSW 2109, Australia.

Saleh Lehbib

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.

Ministry of Water and the Environment, Sahrawi Arab Democratic Republic.

Antoni Camprubí

Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, Mexico.

BOL. SOC. GEOL. MEX. 2019

VOL. 71 NO. 2

P. 295 – 319

http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2019v71n2a5

Manuscript received: January 15, 2018.

Corrected manuscript received: April 25, 2018.

Manuscript accepted: May 8, 2018.

ABSTRACT

The Gavà Neolithic Mining Complex (GNMC) located in Catalonia was devoted to the exploitation of green variscite used in the crafting of ornaments. Archaeological works in more than 100 mines indicated that this mining activity was carried out ~5800 years before present. GNMC constitutes (1) one of the earliest known examples of underground mining in Europe, (2) the earliest example of large-scale mining for ornamental use, and (3) the earliest of the application of complex geological and mining concepts. In the GNMC variscite is found as two distinct styles: (1) replacement of thin fluorapatite beds, which are interbedded with pyritic organic-rich black shales of Silurian age; and (2) veinlets crosscutting these materials. This set of geological materials is unconformably covered locally by Quaternary calcretes. Variscite formed as a result of Quaternary supergene processes, which oxidized the pyrite and produced acidic, oxidized solutions. The resulting fluids mobilized phosphate from apatite and leached Al and organic matter out of Silurian shales, thus leading to the precipitation of the Al-rich phosphates as vein infillings and strata-bound replacements after apatite. The formation of variscite is restricted to the extent of the oxidizing front, and variscite of both mineralization styles changes in color from yellowish green near the surface to deep green in depth. The study area contains two mining fields: Can Tintorer and Can Badosa-Les Ferreres range. The presence of abundant subvertical variscite veins in Can Tintorer allowed a complex development of galleries at different exploitation levels communicated by shafts and ramps, achieving 15 meters depth. The exploitation by Neolithic miners was by overhand and underhand stoping; they also used pillars and refilling of older exploitations to avoid the mine collapsing. These mines were opened in many cases by shafts that were dug directly through hard Quaternary calcretes, favoring the galleries' stability and revealing that miners understood that mineralization continues underneath the calcrete cover. Geological mapping reveals that exploitations in the Can Badosa-Les Ferreres area are simple, showing a single entrance to simple galleries or ramps attaining less than 5 m in depth and directly excavated on phosphate outcrops. Contrastingly, the mines in the Can Tintorer area have several entrances that consist of vertical shafts through a Quaternary cover, presenting an intricate geometry with many large and communicated galleries at different depths with a system of cameras and pillars. Although the development of both mining areas was essentially contemporaneous, the Can Badosa-Les Ferreres area can only be considered an exploration area. In addition, mining was carried out on minerals adjacent to variscite, not directly on variscite veins themselves, thus indicating that the miners were effectively using a wealth of geological knowledge that was previously acquired in the complex operations in the Can Tintorer mines.

Keywords: variscite, veinlets, replacement, supergene, Quaternary, stoping, Neolithic, mine, protohistoric mining.

RESUMEN

El Complejo Minero Neolítico de Gavà (CMNG) ubicado en Cataluña tuvo como objeto la explotación de la variscita verde utilizada para la elaboración de adornos y joyería. Los trabajos arqueológicos en más de 100 minas indican que la minería en este complejo se llevó a cabo ~5800 años antes del presente. CMNG constituye (A) uno de los primeros ejemplos conocidos de minería subterránea en Europa, (B) posiblemente el ejemplo más antiguo de minería a gran escala para uso ornamental y (C) el ejemplo más antiguo de aplicación de conceptos geológicos y mineros complejos. En el CMNG, la variscita se encuentra en dos estilos distintos: (1) reemplazamientos de láminas delgadas de fluorapatito intercaladas con pizarras negras ricas en minerales orgánicos de edad silúrica y (2) vetillas que cortan transversalmente estos materiales. El conjunto está cubierto discordantemente y localmente por caliches del Cuaternario. La variscita se formó como resultado de procesos supergénicos cuaternarios que oxidaron la pirita produciendo soluciones ácidas y oxidadas. Los fluidos resultantes movilizaron fosfato de apatito y lixiviaron Al y materia orgánica de las pizarras, lo cual condujo a la precipitación de los fosfatos ricos en Al como rellenos de venas y de reemplazamientos estratoligados de apatito. La formación de variscita se restringió a la extensión del frente de oxidación, y la variscita de ambos estilos de mineralización varía de color verde amarillento, en superficie, hasta verde profundo, en profundidad. El área de estudio contiene dos campos mineros: Can Tintorer y Can Badosa-Les Ferreres. La presencia de abundantes vetas subverticales de variscita en Can Tintorer permitió un complejo desarrollo de galerías en diferentes niveles de explotación comunicadas por pozos y rampas, logrando 15 metros de profundidad. La explotación empleada por los mineros neolíticos fue mediante realce ascendente y descendente; también usaron pilares y rellenos de explotaciones más antiguas para evitar el colapso de la mina. Estas minas fueron abiertas en muchos casos por pozos que fueron cavados directamente en duros caliches cuaternarios, favoreciendo la estabilidad de las galerías y revelando que los mineros comprendían la continuidad de la mineralización por debajo de la cubierta de caliches. El mapeo geológico revela que las explotaciones en el área de Can Badosa-Les Ferreres son simples, mostrando una entrada única a galerías simples o rampas que alcanzan menos de 5 m de profundidad y excavadas directamente en afloramientos de fosfatos. En contraste, las minas en el área de Can Tintorer tienen varias entradas y consisten en pozos verticales a través de una cubierta cuaternaria, presentando una intrincada geometría con muchas galerías grandes y comunicadas a diferentes profundidades con un sistema de cámaras y pilares. Aunque el desarrollo de ambas áreas mineras fue esencialmente contemporáneo, Can Badosa-Les Ferreres puede considerarse como un área de exploración. Además, la minería se llevó a cabo en minerales adyacentes a la variscita, no directamente en las venas de variscita, lo cual indica que los mineros usaron de forma efectiva un caudal de conocimiento geológico que se adquirió previamente a las complejas operaciones en las minas de Can Tintorer.

Palabras clave: variscita, vetillas, reemplazamiento, supergénico, Cuaternario, explotación por realce, Neolítico, mina, minería protohistórica.

1. Introduction

Variscite is a hydrated aluminum phosphate ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) normally formed by supergene processes on phosphate-rich aluminous rocks. This mineral can be generated in soils and caves, as well as in lateritic surfaces or as a weathering product of sedimentary phosphates (Melgarejo *et al.*, 1997). Variscite develops colorless, reddish or apple-green, small orthorhombic crystals. However, the most famous variscite varieties (also known as callaite or utahlite, among other names; Manutchehr-Danai, 2000), used for thousands of years to produce ornaments, are cryptocrystalline, with a typical pale bluish-green to yellowish-green hue.

The use of variscite for ornament crafting has been historically recorded since Neolithic times in many Western European countries, where the corresponding mining sites have been found. Significant examples have been reported in northern Portugal (Meireles *et al.*, 1987), France (Herbaut and Querré, 2004), and in southwestern (Odriozola *et al.*, 2010, 2013) or western Spain (Fernández-Turiel *et al.*, 1995; Villalobos and Odriozola, 2016). Also, variscite has had an ornamental use by the indigenous populations of North America (*e.g.*, Pueblo Bonito in New Mexico; Ball, 1941), and South America (*e.g.*, Taironas in Colombia; Acevedo *et al.*, 2016).

Variscite ornaments were relevant subjects for trade in prehistoric societies. Consequently, most archaeological studies have been focused on constraining the sources for variscite in order to establish the extension of the trade networks (*i.e.*, Edo *et al.*, 1990; Fernández-Turiel *et al.*, 1990; Domínguez-Bella, 2004; Borrell and Bosch, 2012). Variscite exploitations may additionally provide valuable information on mining procedure and geological knowledge during Neolithic times (Costa *et al.*, 1994; Camprubí *et al.*, 2003).

Variscite outcrops are common in the Catalan Coastal Ranges. Nevertheless, only the Gavà mines are recognized as a source of material during the Neolithic. The extensive mining devel-

oped in the Gavà area accounts for over 100 mining operations so far discovered by archaeological endeavors, including galleries, shafts, and trenches as old as 5800–5700 BP (or 3800–3700 BC; Alonso *et al.*, 1978; Villalba *et al.*, 1986, 1989, 1990; Blasco *et al.*, 1991, 1992; Bosch *et al.*, 1987, 1996; Villalba, 2002; Borrell *et al.*, 2009, 2015; Borrell and Bosch, 2012). Therefore, the Gavà mines are a valuable source of information and are counted amongst the oldest known underground mines in the world (Camprubí *et al.*, 2003). In fact, these are the oldest known underground mines in Europe that used galleries at different levels of exploitation (Blasco *et al.*, 2000). Many of these mines were also used as graves during the Neolithic (Borrell *et al.*, 2005), and many artifacts were found in them. Among these are a fertility goddess figure (the Gavà Venus; Bosch and Estrada, 1994), silex tools (Borrell, 2009), complete variscite beads (Figure 1; Borrell and Estrada, 2009), obsidian tools (Bosch *et al.*, 2009), and pottery (Borrell and Orri, 2009; Bosch and Gómez, 2009). After their archaeological excavation, some of these mines have been



Figure 1 Necklace made from variscite beads of different colors from the grave goods of the burial at the Neolithic 83 mine, Gavà.

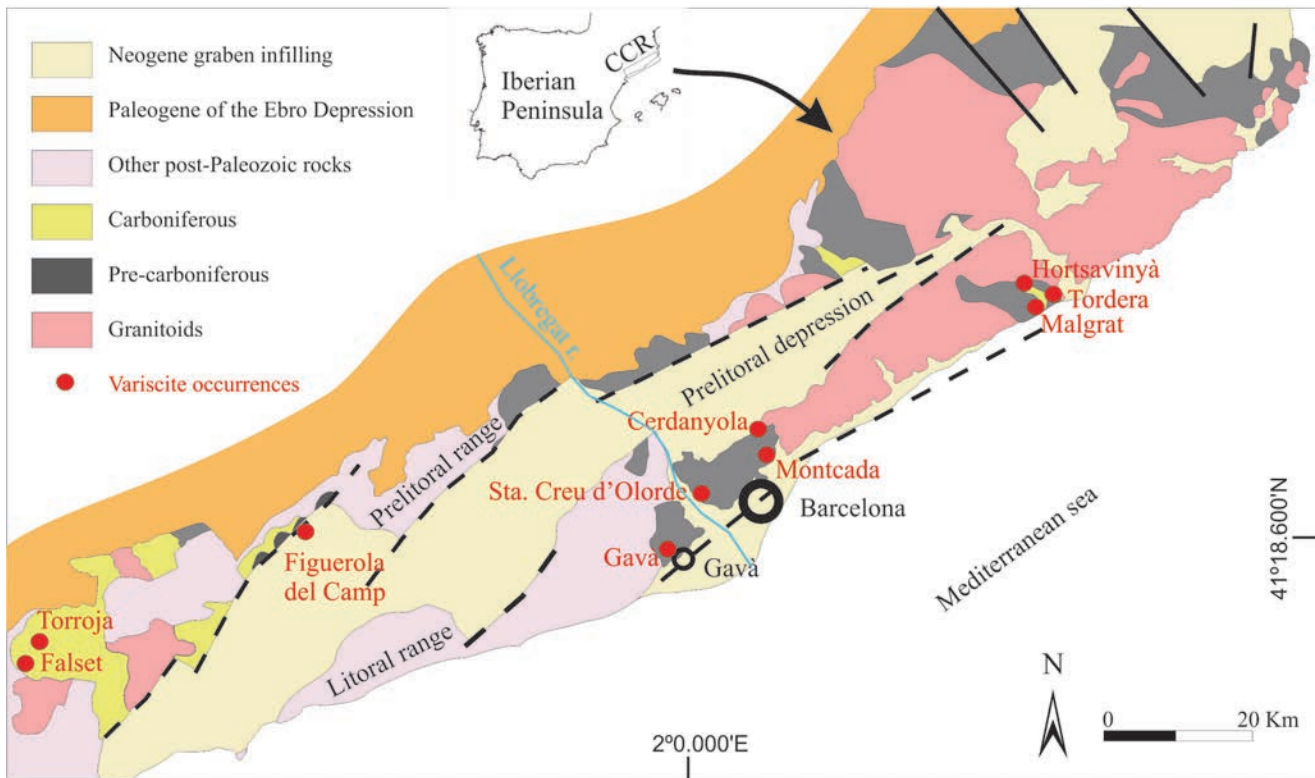


Figure 2 Simplified geological map of the Catalan Coastal Ranges (CCR) and location of variscite occurrences.

adapted and opened to the public as the on-site Archaeological Museum of the Gavà Mines (Blasco *et al.*, 2000).

Geological mapping of the Gavà Neolithic mines (Costa *et al.*, 1994; Camprubí *et al.*, 2003) demonstrated that miners learned about the tridimensional arrangement of the variscite mineralizations, provided they organized the galleries accordingly. Ongoing archeological excavations during the last 15 years have uncovered hundreds of meters of galleries and shafts. During that time, complex systems of galleries up to 15 m deep have been mapped and characterized. Accordingly, the aim of this study is to provide new information on the geology of the Gavà Neolithic Mining Complex, in order to deduce the criteria used by the ancient miners to explore and exploit variscite resources, and also their wealth of knowledge of the regional geology.

2. Geological background

The Gavà Neolithic Mining Complex (GNMC) consists of many underground mines that are clustered in the town and vicinities of Gavà, 20 km southwest of Barcelona (Catalonia). During the 1960s, urban growth covered many of the mining areas, but, fortunately, the Municipality of Gavà and the Catalan Government have made efforts to protect these archaeological sites, and many mines have been preserved for research.

The Gavà area is located in the Littoral Range (Figure 2), one of the tectonic and morphological units that constitute the Catalan Coastal Ranges (CCR). The CCR roughly consist of two ranges (Prelittoral and Littoral) that strike NE–SW, are approximately parallel to the coastline, and are separated by the Prelittoral Depression (Anadón *et al.*, 1979). The main geological units in these

ranges are (1) a Paleozoic basement, deformed and metamorphosed during the Hercynian orogeny; and (2) Mesozoic sedimentary rocks, which unconformably cover the Paleozoic basement. The CCR generally shows regional and contact metamorphism associated with the intrusion of calc-alkaline plutons (Enrique, 1990), both metamorphisms are related with the Hercynian orogeny. The later Alpine orogeny is responsible for the reactivation of the ranges. An early compressive stage during the Paleogene produced NE–SW- and NNW–SSE-trending strike-slip faults. The later reactivation of these fractures as normal faults during the Neogene shaped the current system of horsts and grabens (Anadón *et al.*, 1985). One of the grabens is the Prelittoral Depression and it was subsequently filled by Neogene detrital series. The variscite deposits are found in the

Paleozoic basement in several localities along the CCR (*e.g.*, Gavà, Montcada i Reixac, Santa Creu d'Olorda, Malgrat de Mar; see Figure 2), although consistent evidence for ancient variscite mining has been found only in Gavà.

The characteristic geological units that constitute the CCR are found in the Gavà area (Figure 3): a Paleozoic metamorphic basement; an unconformable cover of Mesozoic sedimentary rocks; and a regional extensional fault, which occurs at the SE limit of the basement, partly covered by Quaternary sediments and calcrete (Costa *et al.*, 1994). The Paleozoic series is poorly defined in the mining area due to strong faulting and thrusting. However, it can be reconstructed by correlation with the well-established series in the neighboring Collserola range (Julivert and Duran, 1990; García-López *et al.*, 1990, 1996). It consists of sulfide-rich

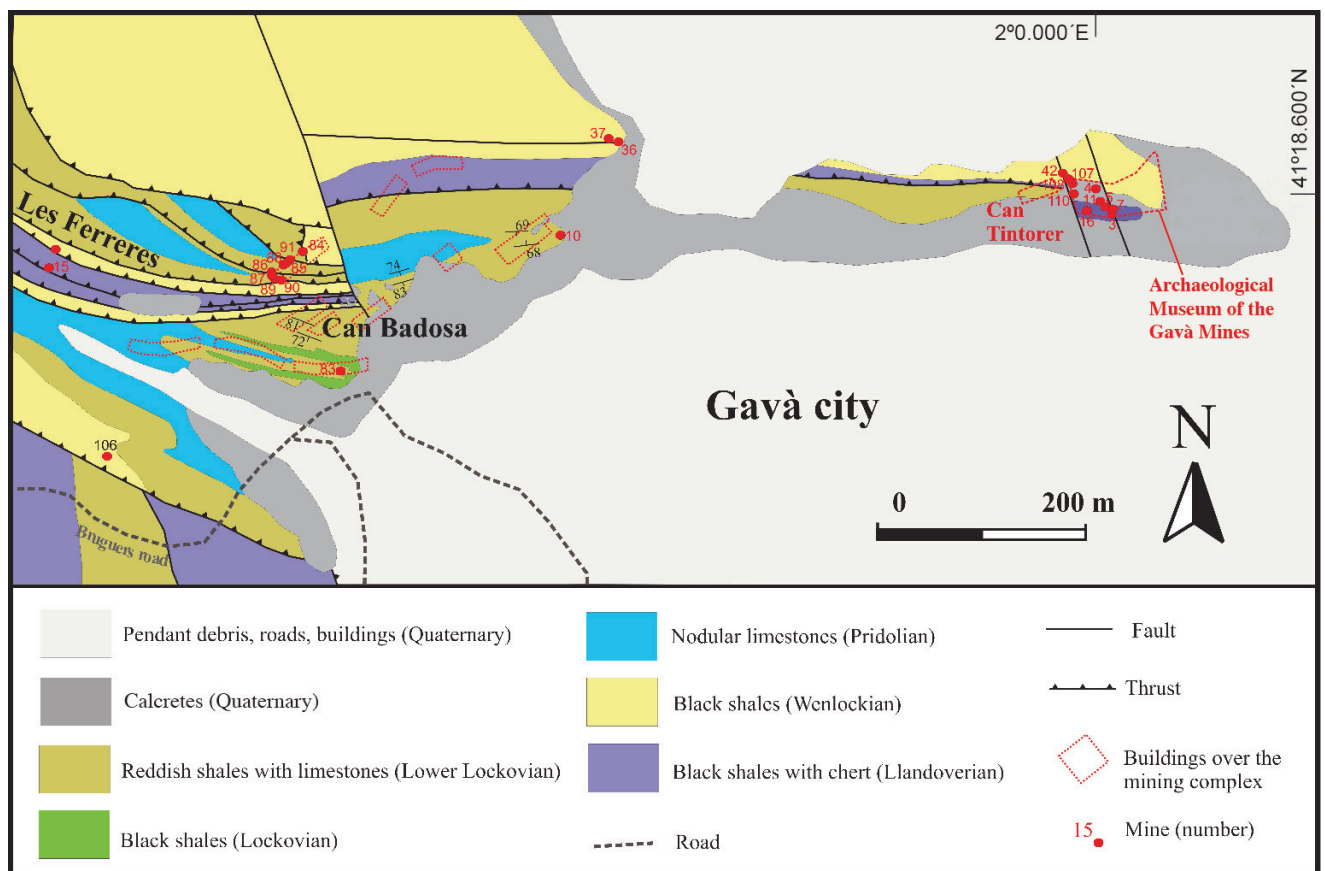


Figure 3 Geological map of the study area, with the distribution of Neolithic mines.

black shales of Llandoveryan age (nearly 100 m thick), interbedded with volcanic rocks and chert-rich beds that can be locally up to 3 m thick. A Wenlockian unit consists of nearly 50 m of black shales with interbedded thin quartzite layers, and is overlain by 50 m of black shales of Ludlowian age that include some interbedded lenses of limestones towards the top. Thin layers of fluorapatite (from 1 mm to 10 cm thick) can be found within all the Silurian units, and pyrite is also commonly widespread as disseminated crystals. The series continues upward with a thick (30–40 m) unit of nodular limestones of Pridolian age, partially dolomitized or ankeritized (La Creu Formation; Julivert *et al.*, 1985). The overlying Olorda unit consists of a thin (2–3 m thick, lower Lochkovian) layer of black schists overlain by interbedded limestones and reddish shales (middle Lochkovian), green to bluish marls with carbonate nodules (15–20 m thick, upper Lochkovian), limestones alternating with marls (10–15 m, Pragian), and green marls at the top. Carboniferous materials are poorly represented in the Gavà area, and consist of some dark bedded radiolarites (“lydites”), greenish shales, and greywackes that might correspond to the Tournaisian and Viséan (Anadón *et al.*, 1983).

The Paleozoic series has been affected by two stages of Hercynian deformation with (1) NW–SE folds with opposite vergence, and (2) SW-dipping axial surface folds. Both fold generations have associated thrusts in their flanks, and the Silurian black shales act as the detachment level for these thrusts. The Hercynian deformation was accompanied by very low-grade metamorphism. Intrusive igneous rocks are absent in the study area. Hydrothermal circulation along the Hercynian thrusts and associated structures produced a general dolomitization and ankeritization of the Silurian–Devonian limestones.

Towards the SW part of the study area, the deformed Paleozoic series is unconformably covered by a thick sequence (more than 100 m) of Early Triassic Buntsandstein red conglomerates and sandstones (Virgili, 1958). The Triassic series

continues with an ensemble of lower Muschelkalk transgressive limestones and dolomites (Calvet and Ramon, 1987), overlain by regressive red clays and gypsum (middle Muschelkalk facies; Morad *et al.*, 1995) and finally by limestones, dolostones, and marls of the upper Muschelkalk facies (Calvet *et al.*, 1987). The Jurassic and Cretaceous sedimentation are represented by the thick limestone series of the Garraf basin (Salas, 1987; Albrich *et al.*, 2006).

The basement-cover ensemble is crosscut by NE–SW- and NW–SE-striking fault systems that were generated during the Alpine orogeny and have associated fault breccias and fault gauges (Guimera, 1984). These faults define also the horst and the late Neogene–early Quaternary coastline and, later, the contact with the Pleistocene–Holocene deltaic materials of the Llobregat River plain.

The Pleistocene–Holocene erosion shaped a landscape that is characterized by smooth hills with Paleozoic rocks (Gaspar-Escribano *et al.*, 2004). There is evidence of a weathering period during the lower Pleistocene, which produced strong changes in the outcropping basement. First, the pyrite-bearing black shales were oxidized; the resulting acidic and oxidizing fluids interacted with the shales and removed the organic matter. This process generated the discoloration of Silurian black shales, which became pale grey, as well as the development of sulfates like jarosite and alunite. Dating of such alunite from Gavà yielded aK–Ar age at 1.20 ± 0.05 Ma, and alunite in a similar assemblage from Montcada i Reixac yielded aK–Ar age at 1.33 ± 0.05 Ma (Calabrian; Camprubí *et al.*, 2003). These ages correspond to the formation of variscite, closely associated with the alunite. The weathered domain extends up to 10–20 meters below the unconformity between the Silurian shales and the Quaternary cover. In addition, this alteration led to the development of karstic ferruginous ores on the Silurian–Devonian ankeritized limestones (Costa *et al.*, 1993).

The Paleozoic materials in the lowest part of these hills are unconformably covered by Quaternary sediments. The Quaternary cover generally starts

at the bottom by creamy calcretes, up to 2 m thick, that may grade vertically to reddish clays with carbonate nodules (up to 2 m thick), unconsolidated breccias with a red clay matrix (up to 3 m thick), brownish paleosoils (up to 2 m thick), and finally reddish-brown clays (up to 2 m thick), which used to be covered by anthropogenic sediments. This sequence is similar to that found in many areas of the Quaternary of the Barcelona-Llobregat domain, the so called “tricycle,” which corresponds to humid and warm edaphic episodes (*i.e.*, Solé Benet *et al.*, 1988; Casassas and Riba, 1992; Riba and Colombo, 2009). To the SE, the Llobregat delta plain consists of deposits of river terraces, flood plain facies, and Pleistocene–Holocene paleochannels (Daura *et al.*, 2013).

3. Styles of phosphate mineralization in the Gavà Neolithic Mining Complex

Variscite, other phosphates, and minerals of the alunite supergroup (APS) occur only in the Paleozoic basement (Mata-Perelló *et al.*, 1983; Gimeno *et al.*, 1995). The following types of phosphate mineralization have been distinguished (Costa *et al.*, 1993; Camprubí *et al.*, 1994, 2003):

a) Primary synsedimentary fluorapatite thin beds (1 mm to 2 cm thick) or nodules (spherical or flattened bodies of 1–3 cm in diameter, occasionally produced by boudinage of the apatite beds in the flanks of Hercynian folds). Fluorapatite occurs as grayish to black cryptocrystalline radial groups. These phosphates are interbedded within the Silurian black shales and therefore were affected by all the deformation episodes described above.

b) Strata-bound variscite and APS phosphates that replace the above primary stratiform deposits. This replacement occurs only in the weathered profile domain (grayish shales), and may be complete or only partial along the border of the beds or neighboring cracks. Black phosphosiderite, dark reddish strengite or yellowish aluminian strengite accompanied with jarosite and alunite are the dominant phosphates in the uppermost weather-

ing profile domain (up to 4 m in depth), yellowish green ferrian variscite is common at intermediate depths (4–8 m) and gemmy green variscite occurs mainly at the bottom of the weathering profile (8–15 m).

c) Subvertical variscite and APS phosphate veinlets. They are restricted to the weathered part of the profile. These are generally thin (1 mm to 2 cm) and occur as joint linings. There is a vertical zoning of the infilling minerals, similar to the one observed in the replaced synsedimentary phosphates: in the upper domain (up to 4 m in depth) alunite or jarosite, aluminian strengite and cuprian crandallite are found; yellowish green ferrian variscite is typically found at the intermediate domain (4–8 m), whereas the apple green to bluish variscite is found at the lower domains. The unweathered black shales do not contain phosphate veinlets.

d) Strata-bound Ca- and Fe-rich phosphates such as tenticite, montgomeryite, calcioferrite, hydroxylapatite, and dufrenite occur in veinlets or nodules. They are commonly associated with goethite, alunite, jarosite, and secondary carbonates. These “secondary” phosphates are probably generated when the weathering affects the ankeritized or dolomitized limestones, and marls overthrust by the phosphate-bearing black shales.

The deposits of “secondary” phosphates are usually unconformably covered by Quaternary calcretes, rarely by red clays, or maybe eventually found in surface exposures.

Pe-Piper and Dolansky (2005) suggested that the occurrence of APS minerals is a good proxy to the existence of acidic and oxidizing solutions in association with APS minerals precipitation. Therefore, the genesis of the variscite mineralization in the Gavà area and in similar deposits along the CCR can be explained as a result of the weathering of the phosphate layers interbedded within the Silurian pyrite-rich black shales. The resulting acidic fluids leached phosphate and aluminum from the host rocks, necessary to produce secondary Al-rich minerals such as variscite, crandallite, alunite, and jarosite. The Al-phosphates were

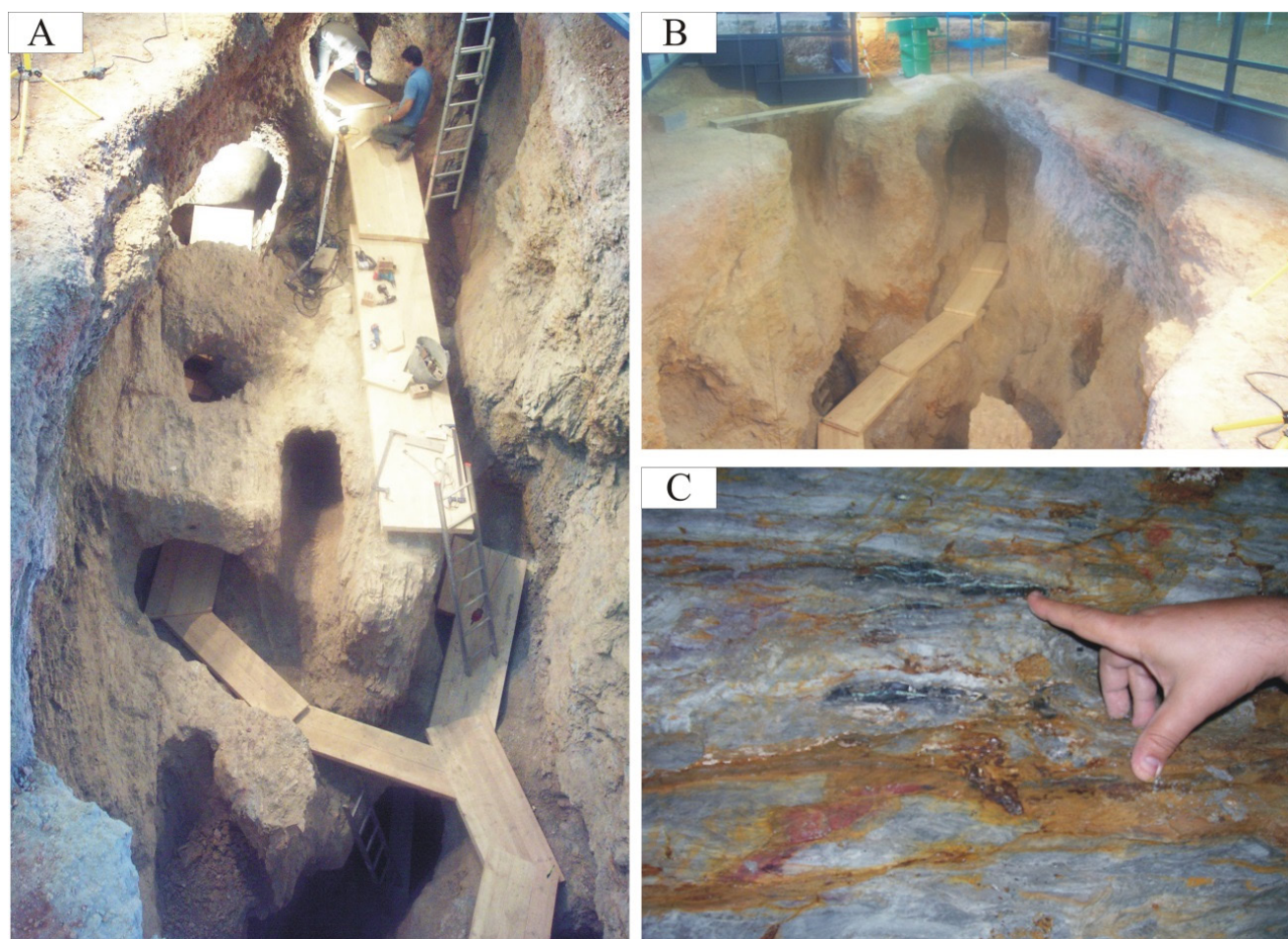


Figure 4 (A) General view of the central cavity of the ensemble of mines 3, 5, 7, and 11, from the surface towards the WNW. (B) View of the mine complex from the opposite side of the cavity, towards the ESE. (C) Detail of variscite veinlets (green) within phosphosiderite layers (black) hosted by weathered Silurian shales (gray).

formed by direct replacement of the apatite beds or by precipitation in veins along the weathering profile. Similar processes have been invoked to explain the genesis of APS concentrations in recent paleosurfaces in Sudan (Dill *et al.*, 1991) or in the basement below the Permo-Triassic weathering profile in the Iberian Ranges (Borrueal-Abadía *et al.*, 2016). In addition, APS minerals were also formed by diagenetic processes in the Triassic cover (Galán-Abellán *et al.*, 2013). Thus, when the P-rich acidic fluids reached the Silurian-Devonian carbonates they produced Ca- and Fe-rich phosphates, such as apatite, strengite, dufrenite, tentic-

ite, and calcioferrite (Costa *et al.*, 1993), and were accompanied by the formation of large amounts of “secondary” Fe oxides and hydroxides.

4. Distribution of mining operations in the Gavà area

The archaeological excavations in the study area, which were indirectly (and unintentionally) helped by the urban development in the last decades of the 20th century, have unraveled more than 100 old mines in the area. The archaeological excava-

tions in most of these mines were followed by their geological mapping, which led to the identification of the extracted material and the host rocks. Two different main types of mining operations can be recognized in the area: (1) iron mines, which correspond initially to the Iberian and Roman period and were intermittently exploited until the 20th century (Díaz-Acha *et al.*, 2019), and (2) variscite mines, Neolithic in age, and several are found near each other.

The Neolithic mines consist of shafts with variable complexity, trenches, or tunnels dug into the Silurian gray shales and crosscutting, in many cases, the overlying Quaternary sediments. Fifty-four Neolithic mining operations of this type have been discovered (Figure 3). However, most of the preserved mines are found in a 30000 m² area around Can Tintorer, which is by far the largest known Neolithic mining complex in the Gavà area (Figure 3). The Can Tintorer area is located on a plain near the foot of Les Ferreres range, where the Quaternary cover may achieve several meters in thickness, covering Paleozoic outcrops. Another significant group of mines is located in the Can Badosa–Les Ferreres area, in the middle part of the Les Ferreres range. In the latter there is no Quaternary cover on the Paleozoic rocks, and, consequently, variscite and other phosphate occurrences are found in surface exposures.

5. Description of the mining operations

The geology of mines 1, 2, and 8 was already described in detail by Costa *et al.* (1994) and Camprubí *et al.* (2003). Therefore, the present work is focused on more recent archaeological excavations of the Neolithic mines. The mines have been developed in two different stages: (a) completion of the excavation of the galleries discovered in the 1970s, and (b) exploring new galleries that were discovered during new housing development in the Can Badosa–Les Ferreres area.

5.1. MINES 3, 5, 7, AND 11 (CAN TINTORER AREA)

The excavation of mines 3, 5, 7, and 11, which were initially considered to be individual mines, showed that they were in fact connected at depth and can consequently be considered a single mine. These are the most complex excavated mines in the Gavà area, and their continuity at depth could be even greater, as some of the internal galleries collapsed and others have not yet been excavated. The excavated exploitations consist of a large cavity connected to a complex system of galleries and mine shafts (figures 4A and 4B). All the mining operations were developed into the Ludlowian grey shales and the overlying Quaternary calcretes. Variscite is visible *in situ* in most of the galleries and pits (Figure 4C).

The large central cavity (labeled A in Figure 5) has an elliptical shape, is oriented roughly E–W, and is limited by vertical walls (3–5 m deep with respect to the present-day surface). The original surface of the cavity walls was clearly covered by Quaternary calcrete. Some walls show evidence of having been developed after older vertical shafts. This cavity is connected to several shafts open in the vicinity by tunnels underground; however, most of the galleries, trenches, and shafts appear to be developed from the cavity A.

Up to eight levels of exploitation have been recognized in this mine. Their vertical spacing generally ranges between 0.5 and 3 m, and it can be less than 25 cm. The levels of exploitation were generally connected by shafts and exceptionally by ramps. Most of the galleries are horizontal, and most of the galleries and shafts are excavated following the variscite mineralization and associated minerals. Yet, some tunnel slack such mineralization, such as tunnel B (see Figure 5). This mine is the deepest one in the mining complex, which allows visualization of the vertical zoning in the variscite mineralized structures; the variscite with the brightest colors have been found at the deepest levels of the mine. Variscite is notably abundant

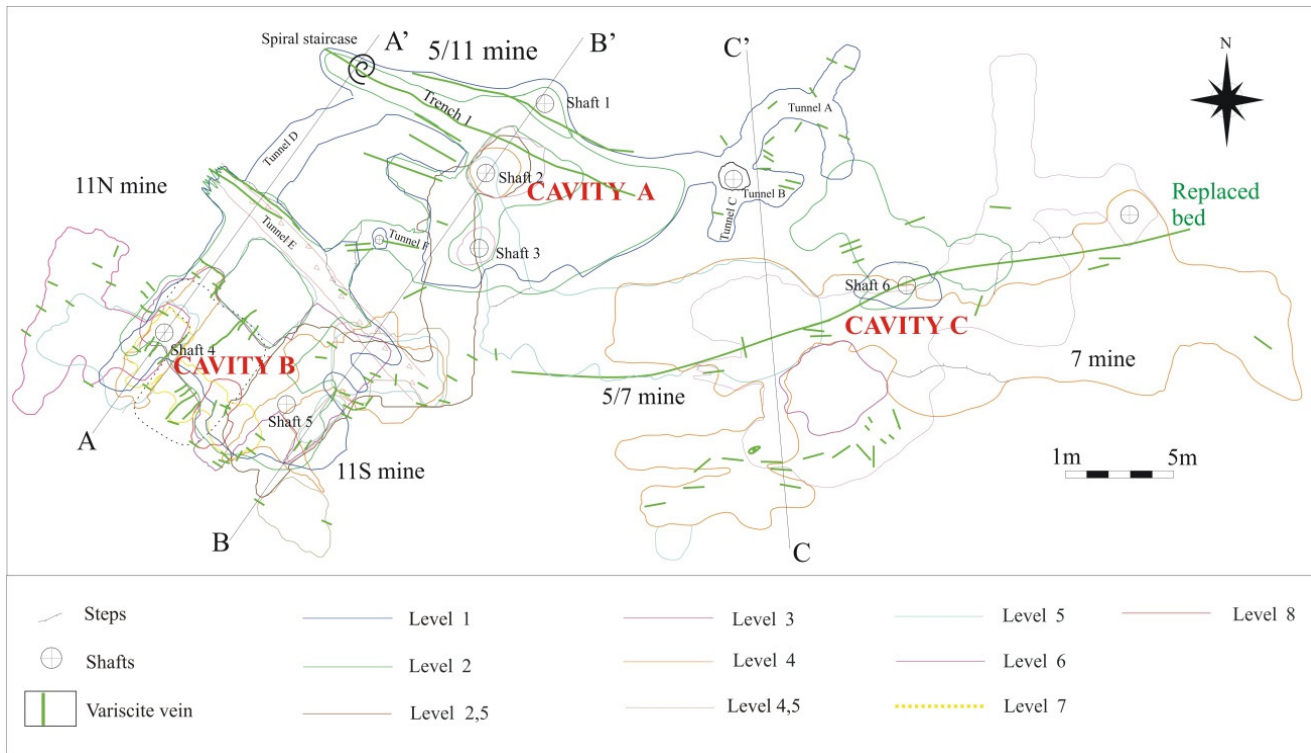


Figure 5 General map of the works in the complex formed by mines 3, 11, 5, and 7, with the indication of some variscite veins. The position of the sections shown in figures 6 to 8 is also indicated.

in most of the galleries and pits, as can be seen in end cuts, tops and bottoms of the stopes, pits and galleries used for exploitation, as well as many pillars. The mineralization occurs mainly as variscite or strengite veins, although some strata-bound variscite is also found.

In order to better describe the system of exploitation, we have divided the mine in different cavities (Figure 5). Cavity A contains high-quality greenish-blue variscite in vertical veinlets that roughly strike E–W. The distribution pattern of the veinlets rules the exploitations geometry. The variscite veinlets usually range between 2 mm and 1 cm, and can be up to 3 cm thick, which provide large enough fragments to be crafted as beads. Relatively thick and continuous veins occur in trench 1 and in some shaft walls, especially the shaft 1, which is crosscut by the main cavity. Some of these veins were tracked by galleries and stopes in the underlying levels and are accessed through 1.5 to 3 m long vertical shafts. In addition, some short

exploration tunnels start from the main cavity and follow thin vertical green variscite veinlets, as in the case of the tunnels A, B, C, and D (Figure 5). Tunnel A constitutes the uppermost level in the mine, but it would be unlikely older than cavity A. In tunnel A, it is possible to distinguish associated exploration galleries crossing in different directions and aiming at several vertical veins containing greenish clay minerals that resemble variscite. However, such clay minerals are too soft to be used to produce ornaments and therefore these galleries were abandoned.

Also, the miners dug stope D (Figure 6) through barren shales that connect with an exploration gallery (E) that follows greenish clays and small variscite veinlets. Gallery E continues a few meters towards the SE, and has a NW branch that has not been completely excavated. These galleries follow a fault breccia that strikes NW–SE, probably associated with the Alpine orogeny. The target material in this gallery was mainly greenish clay

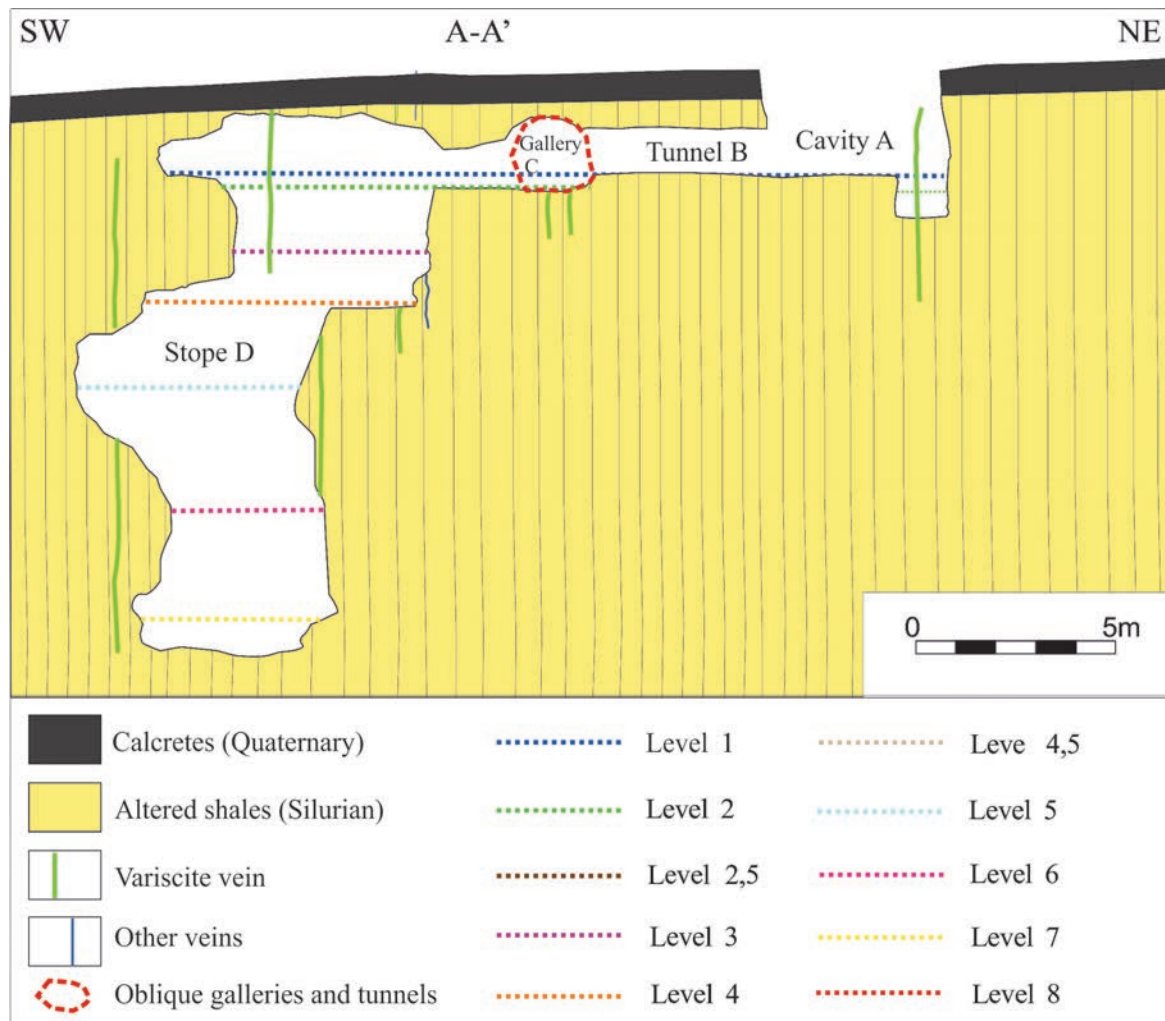


Figure 6 Geological section along A-A' in Figure 5, with Neolithic mining works and mineralized veins indicated therein. The position of the mining levels is also indicated.

minerals, similar to those found in gallery A, in the form of numerous mm-wide subvertical veinlets. Finally, this gallery communicates with cavity A by means of gallery F, which was used for the extraction of variscite from veinlets.

The prolongation of gallery D towards the SW changes slightly in direction following stengite and ochreous jarosite veins and then gives access to a large closed tunnel (labeled B in Figure 6). This cavity achieves the deepest point in the mine (15 m). It follows numerous subvertical variscite veinlets that strike E-W and N-S, being the top of the cavities about 2 to 3 m above stope D entrance

(Figure 6). The veins follow all types of discontinuities, mainly the foliation of tight folds and joints, but in some cases the variscite mineralization can be strata-bound. Hence, there is a large density of phosphate veins in this sector, which are continuous for several meters. This arrangement allowed the miners to exploit these veins by an ensemble of parallel and perpendicular stopes separated by rock pillars (Figure 5). The B-B' section (Figure 7), which is located in sector A, also shows types of exploitation that follow mineralized veins. At the NE part of this sector some galleries and pits were communicated only by small holes (10–20

cm in diameter), a space clearly unable to permit the passage of the miners. Some of the galleries were separated from other levels only by a few centimeters of rock, thus resulting in a high risk of collapse.

Cavities A and C are communicated at depth by another complex system of galleries, all of them exploited following the network of variscite veinlets. Large stopes are found again in areas E and F, and remnants of subvertical variscite veins up to 1 cm thick can be observed in the fronts of these stopes (Figure 8).

Inside the mine, many different archaeological remains were found, even though burials were absent in this case. The mine 7 was dated at 2360 BC using ¹⁴C from charcoal (Villalba *et al.*, 1986).

5.2. MINE 16 (CAN TINTORER AREA)

Mine 16 has not been completely excavated and, therefore, its possible links with other mines is not yet established. Its provisional mapping suggests that it cannot be connected with the neighboring mines 7 and 11. Mine 16 starts with a shaft plunging 50/030 that first passes across 2.5 m of a slightly dipping reddish Quaternary calcrete and continues 3.5 m on subvertical lower Silurian grayish chert and shales that are widely altered (Figure 9). Then the plunging changes to 45/290 in the same folded Paleozoic rock assemblage. A 5 m long gallery, not completely excavated by modern archeologists, is located at the bottom of this shaft and plunges 10/024. This gallery follows thin

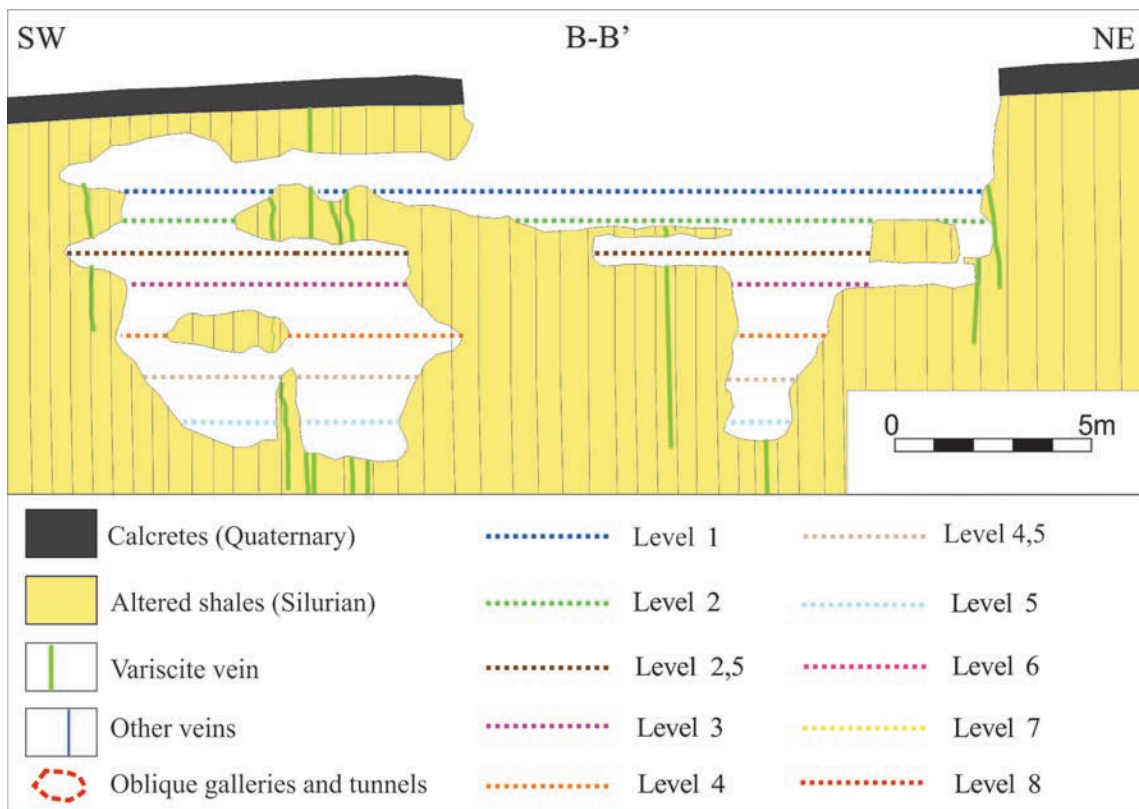


Figure 7 Geological section along B-B' in Figure 5, with Neolithic mining works and mineralized veins indicated therein. The position of the levels is also indicated.

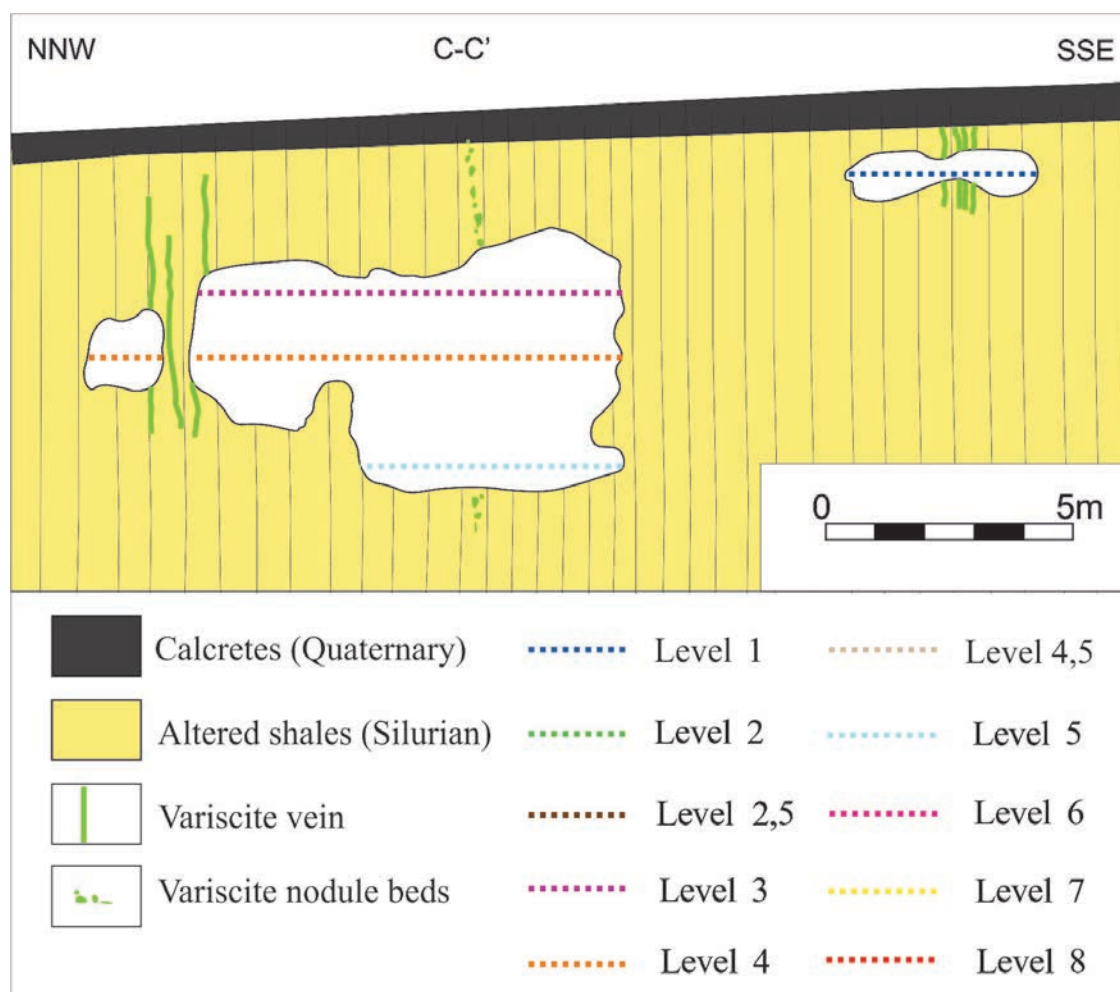


Figure 8 Geological section along C-C' in Figure 5, with Neolithic mining works and mineralized veins and layers or nodules indicated therein. The position of the mining levels is also indicated.

subvertical greenish variscite and reddish strengite veinlets, and cuts some small fluorapatite levels replaced by variscite. The mine was filled with detrital sediments and contained many archaeological artifacts, among which stands out the well-known Gavà Venus (Bosch, 2010). The mine was dated as 5190 ± 40 B Pusing ^{14}C from charcoal (Bosch, 2010).

5.3. MINE 42 (CAN TINTORER AREA)

Mine 42 is located at the NW corner of the Archaeological Museum of the Gavà Mines building, and the gallery roof was partially removed during

the placement of the building foundations. Also, the mine entrance is not conserved and there are only some remnants of the bottom of the mine. The galleries were very superficial, less than 1.5 m deep, as indicated by joints lined by calcrete. This also suggests that this mine was originally excavated in calcrete. The preserved part of the mine follows an E-W direction, is about 5 m long, and is completely hosted by Ludlovian folded gray shales. There are thin brownish strengite veinlets with the same orientation as the mine, thus indicating that the gallery was excavated following such veins. No archaeological material was found inside this mine and no chronological information is available.

5.4. MINE 110 (CAN TINTORER AREA)

Mine 110 is near the NW corner of the Museum building, and the upper half of the galleries was destroyed when preparing the foundations of this building. The deep part of the mine is not completely excavated and may be connected with mine 2. A reconstruction of the preserved galleries suggests that after the entrance (probably by a short shaft, less than 2 m in depth) a gallery with a round section and about 1.5 m in diameter has a SW direction for 3 m, and then has a SE direction for 3 m more. After that, the gallery branches out towards the SW (for 2 m) and towards the S (not excavated). These two last galleries follow thin subvertical yellowish green variscite veinlets. The ensemble of galleries plunges 10°SSE. No archaeological material was found inside this mine and no chronological information is available.

5.5. MINE 83 (CAN BADOSA-LES FERRERES AREA)

Mine 83 is located at the foot of the Les Ferreres Range, NW of Gavà. It was discovered during the excavation for the foundations of a nearby building. Unfortunately, the mine roof was destroyed but it has been possible to reconstruct the morphology of the mine (Figure 10). The mining development can be easily established considering that this mine has a sole entrance, by means of a 2 m-long pit. This entrance was dug in an outcrop of weathered phosphate beds (up to 10 cm thick) interbedded with Lochkovian grayish shales, near the contact with alternating reddish shales and limestones of the middle Lochkovian. The phosphate beds consist of black cryptocrystalline phosphosiderite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a mineral of the metavariscite group). This set of geological materials is strongly affected by Hercynian chevron-style folding of the second phase of deformation (Melgarejo *et al.*, 2009). From its entrance the mine continues to follow the phosphosiderite bed along two horizontal galleries: one towards the SE (2 m long), and the other towards the N (3 m long) that after a short step bifurcates into two galleries, one towards the

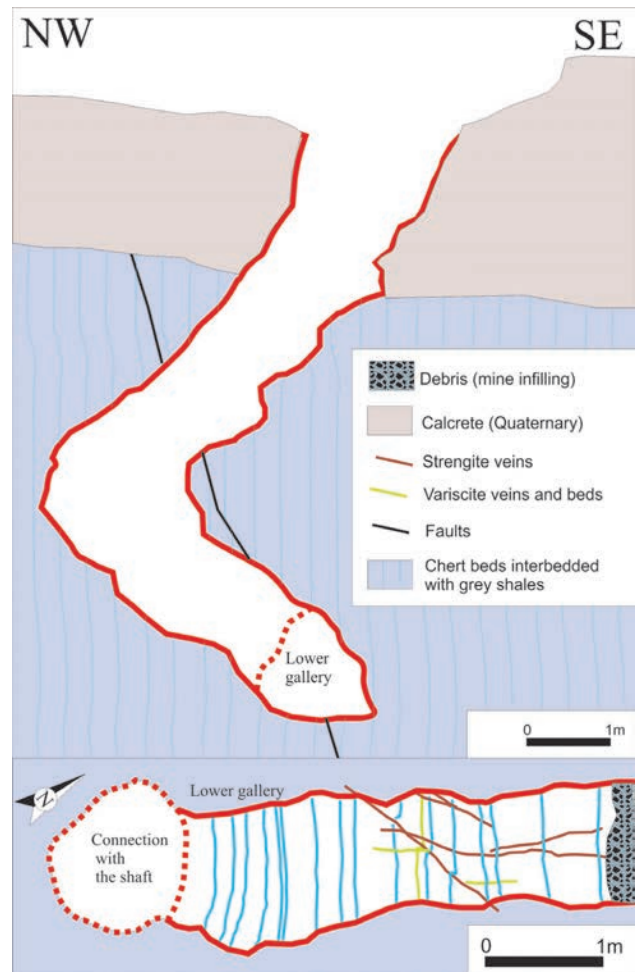


Figure 9 Top: Geological profile along the shaft of mine 16, with Neolithic mining works indicated in red. Bottom: Floor plan of the lower gallery, showing phosphate veins and levels.

W (4 m long) and the other towards the NE (3m long). The mine does not contain variscite, but white apatite occurs in some vertical thin veinlets (less than 2 mm thick). The mine was recycled as a grave and a large conglomerate stone was used to seal the entrance. The burial site contained archaeological material (Bosch *et al.*, 2009). The mine is dated at 5220 ± 110 BP using radiocarbon in coal (Borrell *et al.*, 2009).

5.6. MINE 84 (CAN BADOSA-LES FERRERES DOMAIN)

The site of mine 84 is at the Can Badosa neighborhood at the lower part of the Les Ferreres range,

NW of Gavà. The mine has a relatively simple structure and consists of an exploration gallery (labeled gallery A in Figure 11) and an exploitation gallery (gallery B in Figure 11). The only entrance is a NE–SW ramp dipping around 25° following an outcrop of black phosphosiderite that replaces 1 cm thick apatite beds (Figure 12). After 10 m, gallery A finds a back thrust in the Lochkovian red shales with limestones. At this point the mine has two steps of about 1 m each towards the SW that follow the gray shales, probably because the miners recognized that multicolored shales and dolostones were devoid of phosphates, and started two new galleries (2A and 2B in Figure 11) towards the NW and SE (10 m long each) that follow small NW–SE striking variscite veinlets. These veins occur close to phosphosiderite beds and opal nodules (figures 11 and 12). These veins were thin (less than 4 mm thick) and therefore the mine probably failed to supply good quality variscite and was consequently closed and recycled as a sepulchral camera whose entrance was sealed with a large block of Pridolian limestone. The mine is dated at 4960±40 BP by means of radiocarbon from coal (Borrell *et al.*, 2009).

5.7. MINE 90 (CAN BADOSA–LES FERRERES DOMAIN)

Mine 90 was open in the Can Badosa neighborhood in the Les Ferreres range, but the access was destroyed by excavation for the foundations of a modern building. However, the position and the direction of the final section of the gallery of the mine (less than 1.5 m) suggests that it would have consisted of a short shaft (less than 3 m long) and a short gallery (less than 3 m long). The mine follows a 60° dipping thin veinlet (less than 2 mm) of dark reddish strengite (Melgarejo *et al.*, 2009). Abundant similar strengite veinlets cropped out at the bottom of the foundations of the building nearby and probably occurred in surface exposures because no Quaternary cover is found in this area. These veinlets were probably recognized in mines 86, 87, 88, 89, and 91. Those mines were unfortu-

nately destroyed during building operations. Mine 90 is dated at 5000±40 BP by means of radiocarbon in coal (Borrell *et al.*, 2009).

5.8. MINE 15 (CAN BADOSA–LES FERRERES DOMAIN)

Mine 15 consists of a short tunnel (less than 5 m long) opened in the flank of the Les Ferreres range, NW of Gavà. The tunnel is horizontal and has an approximate circular section, around 1.5 m in diameter, and follows small outcrops of yellowish ferrous variscite (up to 1 cm thick). The variscite is accompanied by thin veinlets (less than 2 mm thick) of pale greenish cryptocrystalline crusts of secondary phosphates such as montgomeryite $[\text{Ca}_4\text{MgAl}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, calcioferrite $[\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, and white hydroxylapatite $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ that are hosted by weathered Silurian grayish shales in the vicinity of the Silurian-Devonian limestones. These phosphate veins are visible in the adit. The tunnel was not refilled with sediments. No archaeological material was found inside this mine and no chronological information exists.

6. Discussion

The available data suggest that the Neolithic mines were generally opened in the weathered Silurian gray shales. In consequence, shafts and tunnels might have been unstable because Silurian rocks were intensely cleaved and weathered and have enhancee gallery collapse, especially during rainy seasons.

However, in some cases, mines were also initiated in the unconformably overlying calcretes, those are harder and more compact than the Silurian shales. The shafts opened in calcretes would have protected the intricate mine works and also would have stabilized the mine entrance.

In addition, shafts and ramps that were dug on the hard Quaternary cover suggest that some of the mines were opened just following a mineral-

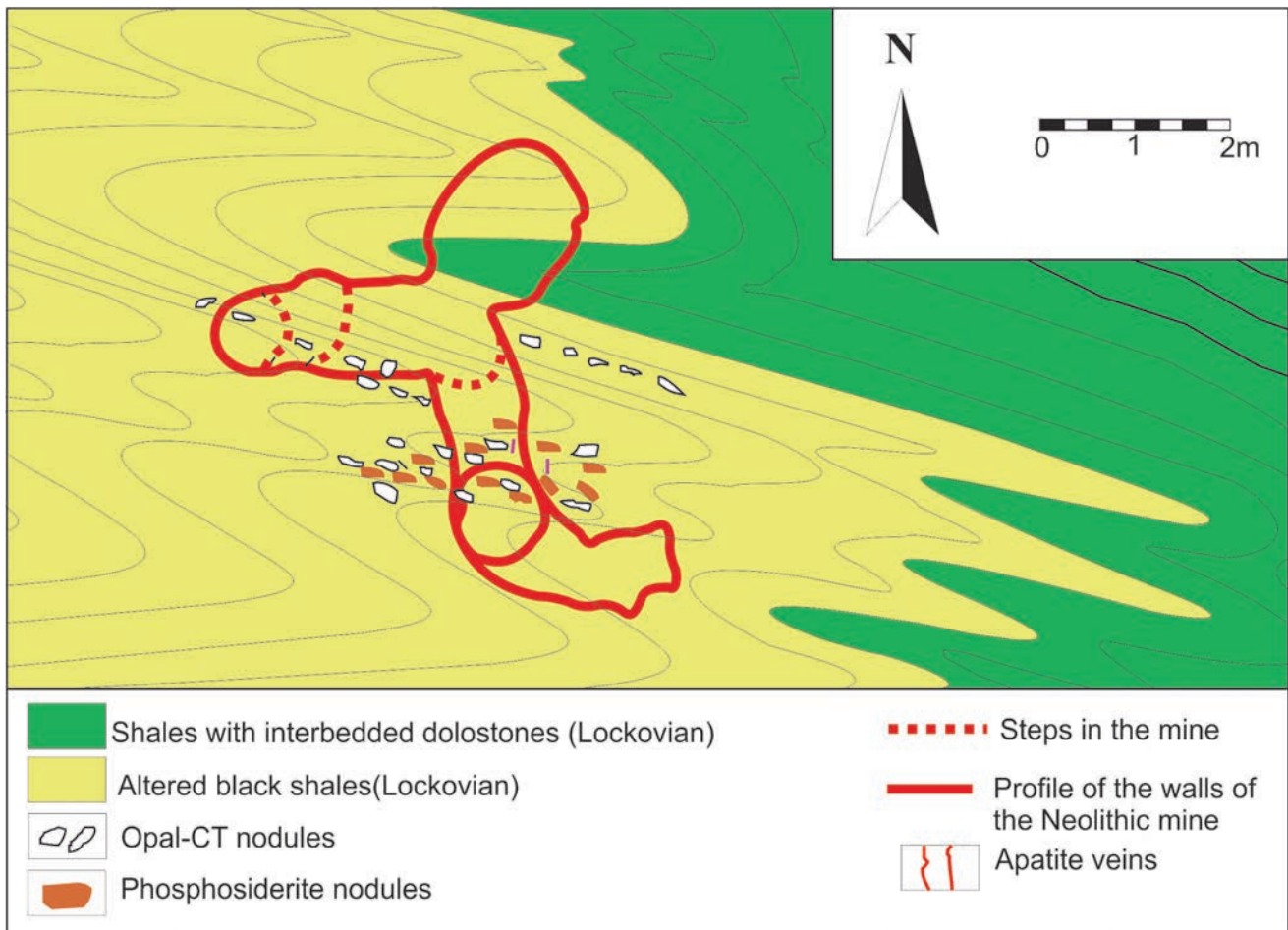


Figure 10 Topography and geological map of mine 83, showing the distribution of the mineralized units. Modified after Melgarejo *et al.* (2009).

ized outcrop. A possible explanation for such features, especially in complex mines that have not been completely excavated so far, could be that their original access entrance has not yet been discovered. According to this hypothesis, the original entrance could have been opened following a variscite outcrop, and the shafts would have been opened from the inside of the mine to the outside in order to create a ventilation system or emergency exit, or for fast transfer to the surface of extracted material. Nevertheless, some shafts have no communication whatsoever with any galleries, as is the case of mines 4 and 16. Consequently, it

is likely that the Neolithic miners eventually understood that veins occur underneath the barren calcrete.

The mineral exploration systems seem to be diverse. Mine 11 could have been dug following variscite subvertical veins, as perhaps happened in shaft 1 at cavity A (Figure 5). Also, mine 84 can be interpreted as a result of reconnaissance survey following the phosphosiderite units, as it consists of an access shaft that follows an outcropping subvertical mineralized layer and two exploration galleries follow the phosphate beds. The hypothesis of this mine being used as a reconnaissance survey

stems from the fact that phosphosiderite has not been found in Neolithic beads, and therefore this mine did not actually produce any valuable material. A similar interpretation can be made for mine 84. It would then turn out that the Neolithic miners would have recognized that phosphosiderite and variscite were found in the same mineralized structures and that one could eventually lead to the other. In other words, it encapsulates the concept of mineral association. The use of such concept for exploratory purposes could be extended to other minerals besides phosphosiderite, a practice that could have been turned into a routine in exploration and that is still successfully used today. The entrance to mines may be through (1) a vertical shaft, as in mines 7, 11, and 16; (2) a ramp, as in mine 84; or (3) a tunnel, as in mine 15. The type of access depends on the orientation of variscite mineralization in outcrops and the existing relief conditions. Ramps were developed directly on outcrops of slightly dipping phosphate beds, as in mine 83 where the mine follows a replaced phosphate bed dipping to the SW. However, in the outcrop variscite is absent and the ramp clearly follows strata-bound phosphosiderite mineralization as replacements after apatite beds.

There is no evidence for exploitation of any minerals other than variscite. Significant mining operations were not carried out on opal-CT nodule horizons, not even when mining operations crossed such layers. However, at least in mine 84, there is evidence that the miners excavated small pits on such nodules, probably to produce tools for exploitation of the mine.

The mines in the Can Badosa–Les Ferreres area consist of a single access (shafts, ramps, or tunnels) and galleries of exploitation were developed once the mineral was found, which is a relatively simple method. However, the mining and exploration techniques in the Can Tintorer area are much more complex than that. The occurrence of tunnels and galleries, with or without variscite in them, suggests that some of them were used as

exploration galleries, as is the case of gallery B. Once a mineralized vein was found, as is the case of tunnel C, the galleries progressed following the vein or, in some cases, the vein was exploited intensively, thus producing large stopes. In the case of stope B, at least its upper part was exploited by the system of overhand stoping, because the top of the stope is up to 3 m higher than the access galleries (very close to the surface), and there is no other access. Similarly to cavity A, the present day risk that the top of stope B may collapse, suggests that cavity A was produced by partial collapse of old mines after their intensive exploitation. Also, stope B is found below the topographic level of gallery B, which suggests that such mine works could have been carried out by underhand stoping. These mines make probably the oldest case for such systems of exploitation.

The stability of such complex mining structures relies in the remaining pillars, and the existence of unexploited mineralization in most of the pillars demonstrates that the Neolithic miners were aware of this need. In some cases, the galleries situated at different levels are communicated by small holes (too small to allow the passage of a person) that could have been used for ventilation. The archaeo-anthropological analyses performed on the human bones found in the burial sites in mines 84 and 90 revealed injuries and malformations. This could be the result of the hard work conditions inside these mines (Casas and Majó, 2009) and that the persons buried in them could have been miners themselves. These burial sites contain variscite beads, which would imply that the miners were buried with ornaments that were crafted with the very same material that they extracted in life.

The tools used for the exploitation were very rudimentary: rocks were crushed with hornfels hammers and bone chisels, and mine walls would have been expanded by lighting fire on the surface and then inducing their quick cooling (Villalba and Edo, 1991). The variscite fragments were trimmed



Figure 11 Topography and geological map of mine 84 at Can Badosa, showing the distribution of the mineralized units and the location of sections shown in Figure 12. Modified after Melgarejo *et al.* (2009).

and polished up to the desired barrel shape and finally pierced using a drill (Edo *et al.*, 1995; Noain, 1996).

In general, a typical operating mine consists on an extraction area, a processing plant where ore and gangue are separated, and an area to throw the rejected undesired material (dumps). In the case of Gavà the processing areas and the dumps have not been found, probably due to the erosion processes active during more than 5000 years. However, some concentrations of unprocessed variscite fragments were found near the entrance of mine 84, suggesting the existence of a processing area nearby (Borrell *et al.*, 2005). Further, a large amount of pieces partly elaborated or rejected were found in the inner part of mine 85 (Borrell and Estrada, 2009; Borrell and Bosch, 2012; Borrell *et al.*, 2015), suggesting that at least part of the elaboration of the beads could have been performed, in certain periods, inside this mine.

7. Conclusions

The aim for exploitation in the Gavà Neolithic Mining Complex was variscite that was formed during the Calabrian in a lateritic context by replacement of Silurian apatite beds, and by precipitation in fractures and veins due to the remobilization of phosphate and Al from the host rocks. Other minerals associated with variscite were not profited, but the occurrence of accompanying phosphates were used in the Les Ferreres sector as a criterion of exploration for new variscite deposits, as indicated by shafts and galleries opened in phosphosiderite mineralization. Therefore, the Les Ferreres mines were opened on the basis of previous mining operations that provided the necessary observations to infer mineralogical and geological criteria for exploration in other areas. Many of these operations were unsuccessful due to the complex tectonics of the area, which

made the understanding of the continuity of mineralized structures very difficult. The common presence of mines that were initiated on the barren Quaternary calcrete deposits (instead of the weathered Silurian shales that host the mineralization) in all the sectors means that miners did not always start the mines following an outcropping deposit, and demonstrates that the Neolithic miners had some geometrical and practical understanding of the unconformity concept.

Most mineral operations in the Gavà area did not achieve more than 40 m in total length and consist of trenches or a combination of galleries, ramps, and shafts with only one underground level. These works do not contain variscite, or contain variscite of poor quality (too-thin veinlets or unappealing coloration), and therefore these mines can be interpreted as unsuccessful exploration works.

The successful mineral exploitations had more than 200 m in total length and reached up to 15 m in depth, and were abandoned once they were unable to produce material that met the desired quality. The mines are restricted to the weathered part of the host weathered Silurian shales and the water table at the time of Neolithic mining did not correspond with the deepest evidence for mining. The occurrence of different mineralization styles (strongly folded strata-bound NW-SE and subvertical veins - with various strikes) forced the Neolithic miners to build a complex system of galleries. Further, provided that the variscite with deeper green color (the highest quality material) tends to occur in the deepest part of the profile, the mines reached greater depths by means of steps, ramps, or shafts.

As mining progressed deeper and the network of galleries became more complex, the risk of collapse increased, the daylight dimmed, and the ventilation worsened. The first problem was addressed by means of the excavation of shafts on Quaternary calcrete, the exploitation by the systems of overhand and underhand stoping sus-

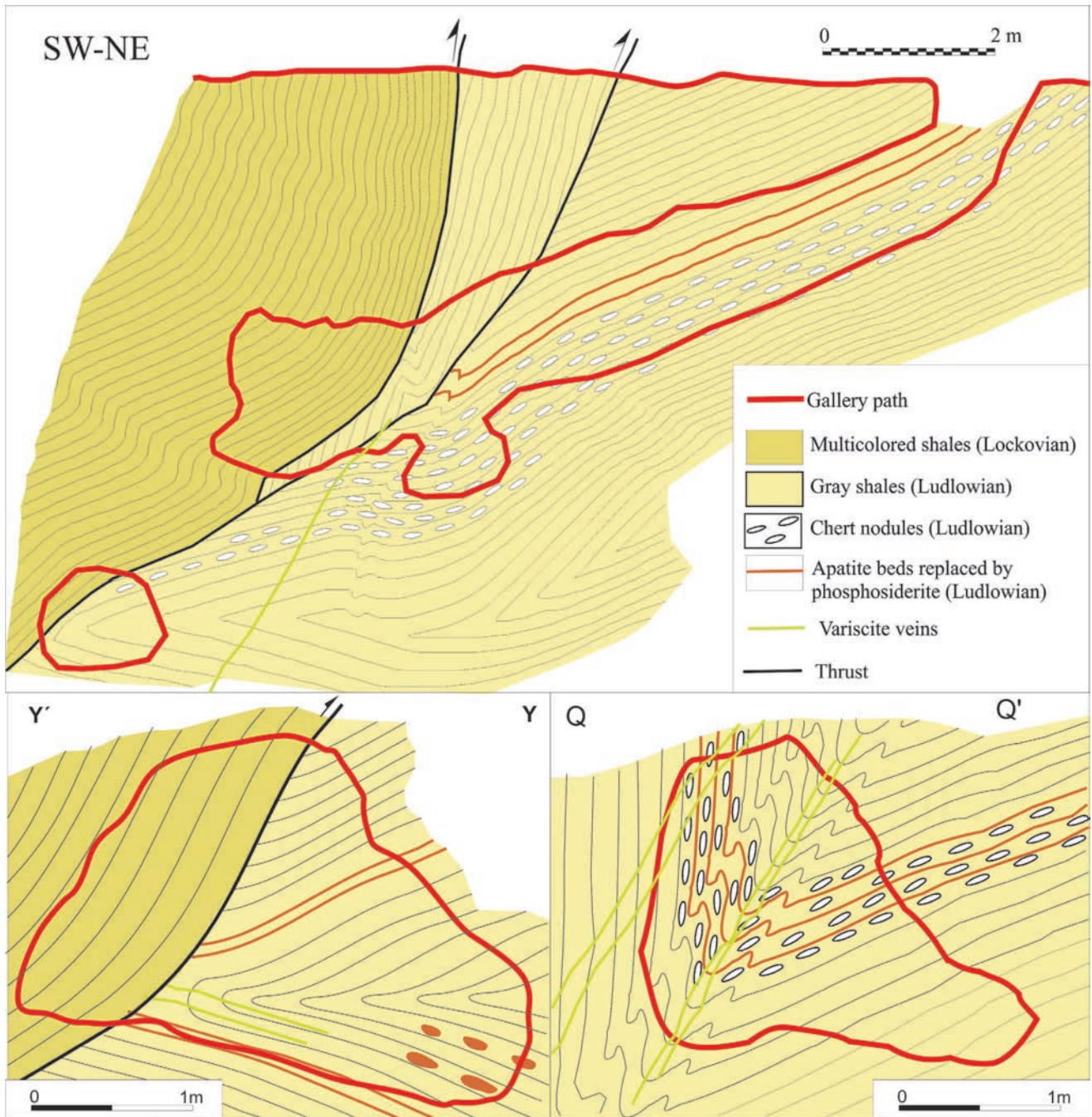


Figure 12 Geological sections of mine 84 at Can Badosa, showing the distribution of the mineralized areas. Modified after Melgarejo *et al.* (2009). The location of these sections is indicated in Figure 11.

tained by pillars (probably the oldest example of this type of exploitation in history), and the refilling of the exploited galleries with rubble coming from other galleries and shafts. The use of some kind of lamps would be necessary to light up working fronts, but no evidence of light systems has been found. General ventilation in the mines was favored by opening new shafts or connecting different mining works. Some small holes that connect galleries at different levels are interpreted to have been dug with the purpose to improving air circulation.

Therefore, the Neolithic miners were not only able to construct complex stable galleries up to 15 m deep, but also to understand the geometric controls for mineralization, and designed their exploitation accordingly. This complex activity suggests a high degree of specialization for miners.

Deeper-colored variscite is still abundant in many fronts of the preserved mines. Therefore, the mines were not closed because they were exhausted, but other reasons must be found to explain why most active mines, as those of the Can Tintorer sector, were abandoned. Future archaeological works, together with geological studies, may be able to provide such valuable information.

Acknowledgements

This paper is a contribution to the projects 2014 SGR 1661 and 2014/100820 of the Generalitat de Catalunya, which provided the necessary funds. The Municipality of Gavà and the Gavà Museum helped in the study of the archaeological sites and the Environmental Department (in particular through Elisenda Miquel) helped with access to many areas in the municipality. Some of the samples used in this study were provided by the Mineralogy Collection of the University of Barcelona and by the Natural Sciences Museum of Barcelona. The authors acknowledge the revisions by the referee Dr. Oriol Oms Llobet and by the anonymous reviewers as well.

References

- Acevedo, N., Weber, M., García-Casco, A., Proenza, J.A., Sáenz, J., Cardona, A., 2016, A first report of variscite in Tairona (A.D. 1100–1600) from the Sierra Nevada de Santa Marta, Colombia, and its implications for Precolumbian exchange networks in the region: *Latin American Antiquity*, 27(4), 549–560.
- Albrich, S., Bernaus, J.M., Boix, C., Caus, E., Martín-Closas, C., Salas, R., Vicedo, V., Villalonga, R., 2006, Caracterización bioestratigráfica y paleoambiental del Cretácico inferior (Berriasiense-Barremiense) del Macizo de Garraf (Cadena Costera Catalana): *Revista Española de Micropaleontología*, 38(2-3), 429–452.
- Alonso, M., Edo, M., Gordo, L., Millán, M., Villalba, M.J., 1978, Explotación minera neolítica en Can Tintoré (Gavà, Barcelona): *Pyrenae*, 13–14, 7–14.
- Anadón, P., Colombo, F., Esteban, M., Marzo, M., Robles, S., Santanach, P., Solé Sugrañés, L., 1979, Evolución tectonoestratigráfica de los Catalánides: *Acta Geologica Hispanica*, 14, 242–270.
- Anadón, P., Cabrera, L., Guimerà, J., Santanach, P., 1985, Paleogene strike-slip deformation and sedimentation along the Southeastern margin of the Ebro basin, in Biddle, K.T., Christie-Blick, N., (eds.), *Strike-slip deformation, basin formation and sedimentation: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Society for Sedimentary Geology, Special Publication*, 37, 303–318.
- Anadón, P., Julivert, M., Sáez, A., 1983, Aportación al conocimiento del Carbonífero de las Cadenas Costeras Catalanas: Madrid, Spain, Instituto Geológico y Minero de España, in: *Compte rendu X Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère (Madrid, 1983)*, 1, 99–106.

- Ball, S.H., 1941, *The Mining of Gems and Ornamental Stones by American Indians*: Washington D.C., U.S.A., Smithsonian Institution, Bureau of American Ethnology Bulletin, 128(13), 77 p.
- Blasco, A., Edo, M., Villalba, M.J., 1991, Les perles en Callaïs du Sud de la France proviennent-elles des Mines de Can Tintorer?, *in* Ambert, P (ed.), *Le Chalcolithique en Languedoc, ses relations extra-regionales*: Montpellier, France, Conseil Général de l'Hérault, Federation Archeologique de L'Herault, 279–289.
- Blasco, A., Villalba, M.J., Edo, M., 1992, Cronologia del complex miner de Can Tintorer. Aportacions a la periodització del Neolític mitjà Català, *in* 9è Col·loqui Internacional d'Arqueologia de Puigcerdà: Puigcerdà, Catalonia, Institut d'Estudis Ceretans, 215–219.
- Blasco, M., Borrell, M., Bosch, J., 2000, Las minas prehistóricas de Gavà (Barcelona): un ejemplo de estudio, conservación y presentación pública de un yacimiento arqueológico: *Trabajos de Prehistoria*, 57(2), 77–87
- Borrell, F., 2009, La indústria lítica neolítica tallada en sílex de les mines 83, 84, 85 i 90 (Gavà, Baix Llobregat): morfologia i tecnologia, *in* Bosch, J., Borrell, F. (eds.): *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres)*, Anys 1998-2009, *De la variscita al ferro: neolític i antiguitat*: Rubricatum, 4, 109–124.
- Borrell, F., Bosch, J., 2012, Las mines de variscita de Gavà (Barcelona) y las redes de circulación en el Neolítico: *Rubricatum*, 5, 315–322.
- Borrell, F., Estrada, A., 2009, Elements ornamentals neolítics de variscita trobats a les mines 83 i 85 de Gavà, *in* Bosch, J., Borrell, F. (eds.), *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres, Anys 1998-2009, De la variscita al ferro: neolític i antiguitat*: Rubricatum, 4, 165–174.
- Borrell, F., Orri, E., 2009, Excavacions arqueològiques a la serra de les Ferreres, Mines Prehistòriques de Gavà, *in* L'Arqueologia a Gavà. Homenatge a Alicia Estrada: Gavà, Catalonia, Ajuntament de Gavà, Amics del Museu de Gavà, Col·lecció La Nostra Gent, 5, 67–86.
- Borrell, F., Estrada, A., Bosch, J., Orri, E., 2005, Excavaciones recientes en las minas neolíticas de Gavà –sector sierra de las Ferreres– (Baix Llobregat, Barcelona): nuevos datos para el conocimiento de los rituales funerarios, *in* Arias, P., Ontañón, R., García-Moncó, C. (eds.), *III Congreso del Neolítico en la Península Ibérica*: Santander, Spain, Universidad de Cantabria, 635–642.
- Borrell, F., Bosch, J., Vicente, O., 2009, Datacions per radiocarboni a les mines neolítiques de La Serra de Les Ferreres de Gavà: *Rubricatum*, 4, 241–246.
- Borrell, F., Bosch, J., Majó, T., 2015, Life and death in the Neolithic variscite mines at Gavà (Barcelona, Spain): *Antiquity*, 89(343), 72–90.
- Borrueal-Abadía, V., Barrenechea, J.F., Galán-Abellán, A.B., Alonso-Azcárate, J., De la Horra, R., Luque, F.J., López-Gómez, J., 2016, Quantifying aluminium phosphate-sulphate minerals as markers of acidic conditions during the Permian–Triassic transition in the Iberian Ranges, E Spain: *Chemical Geology*, 429, 10–20.
- Bosch, J., 2010, Representaciones antropomorfas muebles del Neolítico en Cataluña: primeros ídolos oculados, *in* Cacho, C., Maicas, R., Galán, E., Martos, J.A. (eds.), *Ojos que nunca se cierran, ídolos en las primeras sociedades campesinas*: Madrid, Spain, Museo Arqueológico Nacional, 13–38.

- Bosch, J., Estrada, A., 1994, La Venus de Gavà (Barcelona). Una aportación fundamental para el estudio de la religión neolítica del suroeste europeo: *Trabajos de Prehistoria*, 51(2), 149–158.
- Bosch, J., Gómez, A., 2009, Estudi de les ceràmiques neolítiques procedents de les mines 83, 84, 85 i 90 de Gavà, *in* Bosch, J., Borrell, F. (eds.): *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres), Anys 1998-2009, De la variscita al ferro: neolític i antiguitat: Rubricatum*, 4, 63-83.
- Bosch, J., Cuesta, F., Arenas, J., 1987, Memòria de les excavacions arqueològiques al jaciment de can Tintorer-carrer Roger de Flor (Gavà-Baix Llobregat). 1985-1986: Barcelona, Catalonia, Generalitat de Catalunya, Direcció General del Patrimoni Cultural, 363, 6 p.
- Bosch, J., Estrada, A., Noain, M.J., 1996, Minería neolítica en Gavà (Baix Llobregat, Barcelona): *Trabajos de Prehistoria* 53(1), 59–71.
- Bosch, J., Gibaja, J.F., Gratuze, B., 2009, Estudi d'una peça neolítica d'obsidiana procedent de la mina 83 de Gavà: tipologia, funcionalitat i petrologia, *in* Bosch, J., Borrell, F. (eds.): *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres), Anys 1998-2009, De la variscita al ferro: neolític i antiguitat: Rubricatum*, 4, 133–137.
- Calvet, F., Ramón, X., 1987, Estratigrafia, sedimentología y diagénesis del Muschelkalk inferior de los Catalánides: *Cuadernos de Geología Ibérica*, 11, 141–169.
- Calvet, F., March, M., Pedrosa, A., 1987, Estratigrafia, sedimentología y diagénesis del Muschelkalk superior de los Catalánides: *Cuadernos de Geología Ibérica*, 11, 171–198.
- Camprubí, A., Costa, F., Melgarejo, J.C., 1994, Mineralizaciones de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Catalunya): *tipología: Boletín Geológico y Minero*, 105(5), 444–453.
- Camprubí, A., Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Costa, F., Bosch, J., Estrada, A., Borrell, F., Yushkin, N.P., Andreichev, V.L., 2003, Mining and geological knowledge during the Neolithic: a geological study on the variscite mines at Gavà, Catalonia: *Episodes, Journal of International Geoscience*, 26, 295–301.
- Casas, A., Majó, T., 2009, Estudi arqueoantropològic de les restes humanes neolítiques de les mines 84 i 90 de Gavà (Baix Llobregat), *in* Bosch, J., Borrell, F. (eds.), *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres), Anys 1998–2009, De la variscita al ferro: neolític i antiguitat: Rubricatum*, 4, 209–223.
- Casassas, L., Riba, O., 1992, Morfologia de la Rambla barcelonina: *Treballs de la Societat Catalana de Geografia*, 7(33-34), 9–27.
- Costa, F., Camprubí, A., Salvany, M.C., Sáez, G., Arcas, A., Melgarejo, J.C., 1993, The phosphate mineralizations from Gavà, Catalonia, Spain, *in* Gervilla, F., Fenoll, P., Torres, J. (eds.), *Current research in geology applied to ore deposits, Proceedings of the 2nd SGA Biennial Meeting: Granada, Spain, Universidad de Granada*, 715–718.
- Costa, F., Camprubí, A., Melgarejo, J.C., 1994, Aproximación geológica a las minas neolíticas de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Cataluña): *Boletín Geológico y Minero*, 105(5), 436-443.
- Daura, J., Sanz, M., García, N., Allué, E., Vaquero, M., Fierro, E., Carrión, J.S., López-García, J.M., Blain, H.A., Sánchez-Marco, A., Valls, C., Albert, R.M., Fornós, J.J., Julià, R., Fullola, J.M., Zilhão, J., 2013, Terraces of the Riera dels Canyars (Gavà, Barcelona): the landscape of Heinrich Stadial 4 north of the “Ebro frontier” and implications for modern human dispersal into Iberia: *Quaternary Science Reviews*, 60, 26–48.

- Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Lehib, S., Torró, L., Proenza, J.A., Castillo-Oliver, M., Camprubí, A., Villanova-de-Benavent, C., Andreazini, A., Pastor, M., Pujol-Solà, N., Amores, S., Xu, J., Farré, J., 2019, Geological context and origin of the mineralization of the historic and prehistoric iron mines in the Gavà area, Catalonia: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 71(2), 321–342.
- Dill, H.G., Busch, K., Blum, N., 1991, Chemistry and origin of vein-like phosphate mineralization, Nuba Mts. (Sudan): *Ore Geology Reviews*, 6(1), 9–24.
- Domínguez-Bella, S., 2004, Variscite, a prestige mineral in the Neolithic-Aeneolithic Europe. Raw material sources and possible distribution routes: *Slovak Geological Magazine*, 10(1-2), 147–152.
- Edo, M., Blasco, A., Villalba, M.J., 1990, Approche de la carte de distribution de la variscite des Mines de Can Tintorer, Gavà (Catalogne): *Cahiers du Quaternaire*, 17, 287–298.
- Edo, M., Villalba, M.J., Blasco, A., 1995, La calaíta en al Península Ibérica: *Trabalhos de Antropología e Etnología*, 35(2), 127–167.
- Enrique, P., 1990, The Hercynian intrusive rocks of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain): *Acta Geologica Hispanica*, 25(1-2), 39–64.
- Fernández-Turiel, J.L., Jimeno, D., Plana, F., Blasco, A., Edo, M., Villalba, M.J., 1990, Estudio de las mineralizaciones fosfáticas del complejo minero de Can Tintorer (Gavà, Barcelona) y comparación con las cuentas procedentes de ajuares arqueológicos: *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 13(1), 86–87.
- Fernández-Turiel, J.L., Blanco Majado, J., López Alonso, M., Edo, M., 1995, Estudio analítico de determinación mineralógica y de composición química de las cuentas de collar de calíta y otras materias primas del yacimiento de Las Peñas (Quiruelas de Vidriales, Zamora): *Rubricatum*, 1, 227–237.
- Galán-Abellán, B., Alonso-Azcárate, J., Newton, R.J., Bottrell, S.H., Barrenechea, J.F., Benito, M.I., De La Horra, R., López-Gómez, J., Luque, J., 2013, Sources of Sr and S in aluminum-phosphate-sulfate minerals in early-middle Triassic sandstones (Iberian Ranges, Spain) and paleoenvironmental implications for the west Tethys: *Journal of Sedimentary Research*, 83(5), 406–426.
- García-López, S., Julivert, M., Soldevila, J., Truyols-Massoni, M., Zamarreño, I., 1990, Bioestratigrafía y facies de la sucesión carbonatada del Silúrico Superior y Devónico Inferior de Santa Creu d'Olorda (Cadenas Costero Catalanas, NE de España): *Acta Geologica Hispanica*, 25(1-2), 141–168.
- García-López, S., Rodríguez-Cañero, R., Sanz-López, J., Sarmiento, G., Valenzuela-Ríos, J.I., 1996, Conodontos y episodios carbonatados en el Silúrico de la Cadena Hercínica meridional y del Dominio Sahariano: *Revista Española de Paleontología*, extraordinary issue, 33–57.
- Gaspar-Escribano, J. M., Garcia-Castellanos, D., Roca, E., Cloetingh, S., 2004, Cenozoic vertical motions of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain): The role of tectonics, isostasy, and surface transport: *Tectonics*, 23, TC1004.
- Gimeno, D., Fernández-Turiel, J.L., Villalba, M.J., Edo, M., Blasco, A., 1995, Complejo minero de Can Tintorer, Gavà: Geología y técnicas de explotación en el IV milenio: *Rubricatum*, 1, 259–263.
- Guimerà, J., 1984, Palaeogene evolution of deformation in the north-eastern Iberian peninsula: *Geological Magazine*, 121(5), 413–420.

- Herbaut, F., Querré, G., 2004, La parure néolithique en variscite dans le sud de l'Armorique: Bulletin de la Société Préhistorique Française, 101(3), 497–520.
- Julivert, M., Duran, H., 1990, Paleozoic stratigraphy of the Central and Northern part of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain): Acta Geologica Hispanica, 25(1-2), 3–12.
- Julivert, M., Duran, H., Rickards, R.B., Chapman, A.J., 1985, Siluro-Devonian graptolite stratigraphy of the Catalan Coastal Ranges: Acta Geologica Hispanica, 20(3-4), 199–207.
- Manutchehr-Danai, M., 2000, Dictionary of gems and gemology: Berlin, Germany, Springer-Verlag, 564 p.
- Mata-Perelló, J.M., Plana, F., Travería, A., 1983, Estudio mineralógico del yacimiento de fosfatos de Gavà: Boletín Sociedad Española de Mineralogía, 7, 257–258.
- Meireles, C., Ferreira, N., Reis, M.L., 1987, Variscite Occurrences in Silurian Formations from Northern Portugal: Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 73, 21–27.
- Melgarejo, J.C., Fontan, F., Alfonso, P., Camprubí, A., Costa, E., Salvany, M., Sáez, G., Arcas, A., 1997, Asociaciones minerales de rocas fosfatadas sedimentarias y sus derivados meteóricos y metamórficos, in Melgarejo, J.C. (ed.), Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada: Barcelona, Catalonia, Edicions de la Universitat de Barcelona, 323–332.
- Melgarejo, J.C., Cirera, M.C., Proenza, J., 2009, Estudi geològic i mineralògic de mines de l'època neolítica a la Serra de Les Ferreres (Mines de Gavà): Rubricatum, 4, 47–61.
- Morad, S., Al-Aasm, I.S., Longstaffe, F., Marfil, R., De Ros, L.F., Johansen, H., Marzo, M., 1995, Diagenesis of a mixed siliciclastic/evaporitic sequence of the Middle Muschelkalk (Middle Triassic), the Catalan Coastal Range, NE Spain: Sedimentology, 42(5), 749–768.
- Noain, M.J., 1996, Las cuentas de collar en variscita de las minas prehistóricas de Gavà (Can Tintorer): bases para un estudio experimental: Cuadernos de Prehistoria y Arqueología, 23, 37–86.
- Odrizola, C.P., Linares-Catela, J.A., Hurtado Pérez, V., 2010, Variscite source and source analysis: testing assumptions at Pico Centeno (Encinasola, Spain): Journal of Archaeological Science, 37(12), 3146–3157.
- Odrizola, C.P., Linares-Catela, J.A., Hurtado-Pérez, V.M., 2013, Provenancing variscite beads: Pico Centeno (Encinasola, Spain) outcrop case study: Open Journal of Archaeometry, 1:e17, 80–84.
- Pe-Piper, G., Dolansky, L.M., 2005, Early diagenetic origin of Al phosphate-sulphate minerals (woodhouseite and crandallite series) in terrestrial sandstones, Nova Scotia, Canada: American Mineralogist, 90(8-9), 1434–1441.
- Riba, O., Colombo, F., 2009, Barcelona: la Ciutat Vella i el Poble Nou. Assaig de Geologia urbana: Barcelona, Catalonia, Institut d'Estudis Catalans, Reial Acadèmia de les Ciències i les Arts de Barcelona, 278 p.
- Salas, R., 1987, El Malm i el Cretaci inferior entre el Massís de Garraf i la Serra d'Espadà. Anàlisi de conca: Barcelona, Catalonia, Universitat de Barcelona, Departament de Geoquímica, Petrologia I Prospecció Geològica, PhD Dissertation, 345 p.
- Solé Benet, A., Julià Brugués, R., Ballbé Llonch, E., 1988, Micromorfología y Mineralogía de un paleosuelo pleistoceno del Pla de Barcelona: Acta Geologica Hispanica, 23(3), 197–207.
- Villalba, M.J., 2002, Le gîte de variscite de Can Tintorer: Production, transformation, et circulation du minéral vert, in Guilaine, J. (ed.), Matériaux, productions, circulations du Néolithique à l'âge du bronze: Paris, France, Éditions Errance, 115–129.

- Villalba, M.J., Edo, M., 1991, Aspectes sobre la mineria subterrània i la tecnologia aplicada als sistemes d'exploració: Puigcerdà, Catalonia, Institut d'Estudis Ceretans, 9è Col·loqui Internacional d'Arqueologia de Puigcerdà, Estat de la investigació sobre el Neolític a Catalunya, 195–199.
- Villalba, M.J., Bañolas, L., Arenas, J., Alonso, M., 1986, Les mines neolítiques de Can Tintorer (Gavà): excavacions 1978-1980: Barcelona, Catalonia, Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya, Excavacions Arqueològiques a Catalunya, 6, 203 p.
- Villalba, M.J., Blasco, A., Edo, M., Arenas, J., Bañolas, L., 1989, Minería neolítica: Can Tintorer, una aportación fundamental: *Revista de Arqueología*, 96, 13–24.
- Villalba, M.J., Bañolas, L., Arenas, J., 1990, Can Tintorer (Gavà, Catalunya): une exploitation néolithique de phosphates et silicates: *Cahiers du Quaternaire*, 17, 275–285.
- Villalobos, R., Odriozola, C.P., 2016, Organizing the production of variscite personal ornaments in later Prehistoric Iberia: the mines of aliste and the production sites of Quiruelas de Vidriales (Zamora, Spain): *European Journal of Archaeology*, 19(4), 631–651.
- Virgili, C., 1958, El Triásico de los Catalánides: *Boletín del Instituto Geológico y Minero de España*, 69, 858 p.







Anexo 3

Artículo 3

Díaz-Acha, Y.; Campeny, M.; Tauler, E.; Bosch, J.; Melgarejo, J.C.; Camprubí, A.; Villanova-de-Benavent, C.; Jorge-Villar, S.E.; Díaz-Ontiveros, I.; Fernández-Lluch, D.; Proenza, J.A.; Andreazini, A.; Pastor, M. 2020: Critical Elements in Supergene Phosphates: The Example of the Weathering Profile at the Gavà Neolithic Mines, Catalonia, Spain. *Minerals*, 2020: 10, 3.

Article

Critical Elements in Supergene Phosphates: The Example of the Weathering Profile at the Gavà Neolithic Mines, Catalonia, Spain

Yael Díaz-Acha ¹, Marc Campeny ^{1,2,*} , Esperança Tauler ² , Josep Bosch ³,
Joan Carles Melgarejo ² , Antoni Camprubí ⁴, Cristina Villanova-de-Benavent ² ,
Susana E. Jorge-Villar ^{5,6} , Iria Díaz-Ontiveros ¹, David Fernández-Lluch ¹,
Joaquín A. Proenza ² , Aleu Andreazini ² and Míriam Pastor ²

¹ Museu de Ciències Naturals de Barcelona, Parc de la Ciutadella s/n, 08003 Barcelona, Spain; ydiaz@bcn.cat (Y.D.-A.); idiazont@gmail.com (I.D.-O.); davife@gmail.com (D.F.-L.)

² Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain; esperancatauler@ub.edu (E.T.); joan.carles.melgarejo.draper@ub.edu (J.C.M.); c.villanova-de-benavent@brighton.ac.uk (C.V.-d.-B.); japroenza@ub.edu (J.A.P.); aleuan@gmail.com (A.A.); mpaol22@gmail.com (M.P.)

³ Museu de Gavà, Plaça de Dolors Clua 13, 08850 Gavà, Spain; jbosch@gava.cat

⁴ Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, CDMX, Mexico; camprubitag@gmail.com

⁵ Department of Civil Engineering, University of Burgos, Calle Complutense 2, 09001 Burgos, Spain; susanajorgevillar@hotmail.com

⁶ Facultad de Educación, Universidad de Burgos, C/Villadiego 1, 09001 Burgos, Spain

* Correspondence: mcampeny@bcn.cat; Tel.: +34-93-256-2188

Received: 22 October 2019; Accepted: 13 December 2019; Published: 18 December 2019



Abstract: The essential role of Critical Elements (CE) in 21st century economy has led to an increasing demand of these metals and promotes the exploration of non-conventional deposits such as weathering profiles. The present work is focused on the study of a weathering profile located at the Archaeological Park of the Gavà Neolithic Mines, Barcelona, Catalonia, Spain. In the Gavà deposit, acid and oxidising meteoric fluids generated intense weathering during the early Pleistocene, affecting series of Llandoveryan black shales and associated syn-sedimentary phosphates. The circulation of these acid fluids at deeper levels of the profile generated supergene vein-like mineralisations comprised of secondary phosphates (e.g., variscite, perhamite, crandallite, phosphosiderite) and sulphates (e.g., jarosite, alunite). This supergene mineralisation is significantly enriched in certain CE (e.g., Ga, Sc, REE, In, Co and Sb) that were mobilised from host rock components and later hosted in the crystal lattice of supergene minerals. Weathering processes and corresponding supergene enrichment of CE at the Gavà deposit could be used as an example to determine exploration guidelines of CE in weathering profiles and associated supergene phosphates worldwide.

Keywords: critical elements; weathering; supergene mineralisation; phosphates; Gavà

1. Introduction

In 2017, the European Commission assessed a list of 61 raw materials (including metallic ores, biogenic products and industrial minerals) on their criticality for the EU. These critical elements (CE) were selected considering their economic relevance for the European industry and their relative supply risk. A group of 27 raw materials was determined as critical for the EU according to these two criteria [1].

The essential role of CE in the development of 21st century industry (e.g., electric cars, green energy production, LED lamps, optical fibre, etc.) led to an increasing demand of these metals in the last few years that will probably continue in the near future [2–6].

In this context, European governments promote the exploration of new resources of CE with special interest in the study of non-conventional mineral deposits that include secondary sedimentary formations such as weathering profiles [7], among others.

The exploration of CE in this type of geological environments is mainly focused on the study of laterites in which significant concentrations of critical elements such as rare earth elements (REE), Sc, or platinum group elements (PGE) have recently been reported in different localities worldwide [8–16]. Indeed, weathering processes such as lateritisation alter bedrock minerals and lead to significant changes in the geochemical distribution of several elements.

The study of CE distribution in weathering profiles is essential to understanding their solubility, mobility, and fractionation [17], and thus to determine the conditions required to generate a potential CE deposit. In addition, new constrains on CE distribution and fractionation will enhance current knowledge of the geochemical behaviour of some of these elements in order to trace edaphic and weathering processes [18,19].

In this study, the evolution and mobility of CE have been investigated across a Neogene weathering profile located in Gavà (near Barcelona, Catalonia, Spain) (Figure 1). The studied 20-metre thick profile developed from the alteration of Llandoveryian black shales that contain interbedded primary syn-sedimentary phosphate nodules and layers. Oxidation weathering and associated percolating fluids produced secondary phosphate veins that were exploited as lapidary material by means of underground mining during the Neolithic age [20–25]. Nearly 90 mines with their corresponding galleries, shafts and trenches dated from 5800–5700 BP have been exposed by archaeological excavations in Gavà [26–36]. These mines are amongst the oldest underground mining works in the world and provide essential information about mining techniques used during prehistoric times [21]. The Gavà Neolithic mines were dug out in the weathering profile and consist of pits and tunnels at different levels achieving up to 15 m in depth [30]. Thus, these mines provide an excellent opportunity to study the chemical variations according to depth occurring in phosphate mineralisation as well as in host rocks.

Some of these mining galleries are open to the public on the site of the Archaeological Park of the Gavà Neolithic Mines (APGNM) [37]. Further weathering-derived rocks in the Gavà area were also mined for iron since the Iberian-Roman period [38].

The textural, mineralogical, and geochemical study of the Gavà weathered sequence and associated supergene vein-like mineralisation may provide relevant information about the mobility and redistribution of CE during weathering in phosphate-rich environments. This understanding will eventually be useful in the exploration of non-conventional deposits of CE associated with weathering profiles related to primary phosphates.

2. Geological Setting

The study area is located in the city of Gavà, 20 km SE of Barcelona, in the NE of the Iberian Peninsula (Figure 1). The Gavà area is included in the Catalan Coastal Range (CCR), a NE–SW mountain chain flanked by the Mediterranean Sea to the south and the Ebro Basin to the north, and divided into two different mountain systems (Littoral and Pre-littoral), separated by the Pre-littoral Depression [39,40] (Figure 1). The present relief of the CCR was formed in the late Eocene during the Alpine orogeny. However, outcropping materials are part of the Palaeozoic basement that was metamorphosed and deformed during the Hercynian and Alpine orogenies [41] (Figure 1).

Although Mesozoic sediments are found in the NW area of Gavà, most of the city is built on the Palaeozoic basement, which is partly covered by unconformable levels of Quaternary calcretes and reddish clays with carbonate nodules, up to 3 m thick [22,42].

Palaeozoic basement lithologies of the central part of the CCR consist of Ordovician, Silurian, Devonian and Carboniferous materials: (1) Ordovician slates and quartzites; (2) Llandoveryian

sulphide-rich black shales interbedded with centimetre-thick layers of syn-sedimentary apatite and chert; (3) Wenlockian black shales interbedded with centimetric quartzite layers; (4) Ludlowian black shales with interbedded limestone lenses; (5) Pridolian nodular limestones which are partially dolomitised or ankeritised; (6) Lockovian black schists followed by interbedded limestones, reddish shales and green to bluish marls; (7) Lower Carboniferous cherts, greenish shales and greywackes [20–22,25,38,43].

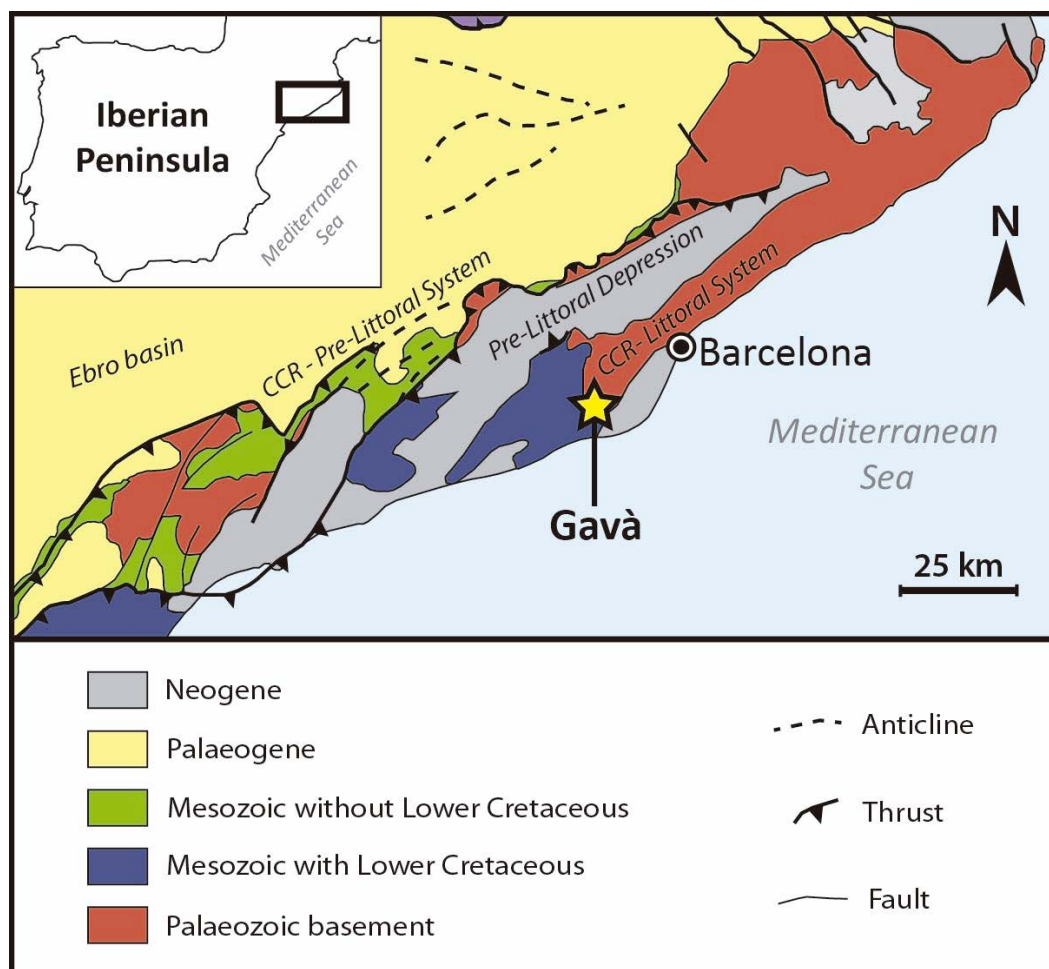


Figure 1. Location map of the study area including the main geological units of the Catalan Coastal Ranges (CCR).

During the Hercynian orogeny, the Palaeozoic series was affected by two generations of tight folds roughly trending NW–SE but with opposite vergence. The latter are mostly detachment folds and display two generations of axial plane cleavages. The fold-related thrusts and cleavage provided channels for the circulation of hydrothermal fluids which produced quartz veins, as well as dolomitisation and ankeritisation in Palaeozoic limestones. The series was affected only by very low-grade metamorphism in this sector of the Catalan Coastal Ranges; intrusive rocks and contact metamorphism are absent. During the Palaeogene, the Alpine deformation produced the development of transcurrent NE–SW faults and associated joint systems. These faults were reactivated as normal faults during the Neogene regional extension [39,42,43].

The Palaeozoic materials are unconformably covered by Quaternary calcretes overlaid by reddish clays with carbonate nodules, which add up to 3 m in thickness [22]. Below this Quaternary unconformity, the Palaeozoic series displays strong supergene weathering, with a mineral composition that depends on the degree of weathering of the affected material. The carbonate-rich series is partly

replaced by karstic iron oxyhydroxides, which were mined during Iberian times for iron [38]. In contrast, the black shales become progressively paler (grey) at 15 m below the unconformity. This change in colour has been explained by the destruction of organic matter contained in black shales [25]. These fluids also led to the formation of secondary phosphates [25].

The supergene phosphate mineralisation studied is distributed along vertical veins hosted by Llandoveryian shales. Supergene phosphates are also associated with secondary sulphates (e.g., jarosite, alunite and baryte). Dating of alunite by K–Ar yielded an Early Pleistocene age (1.20 ± 0.05 Ma; [21]) that corresponds to the weathering episode. Variscite mineralisation is revealed by the Neolithic mining galleries [20,21,25]. Over 90 Neolithic mines have been reported to date in the Gavà area. The most important cluster of galleries has been preserved and has become an on-site museum at the APGNM, where sampling for the present study was carried out (Figure 2).

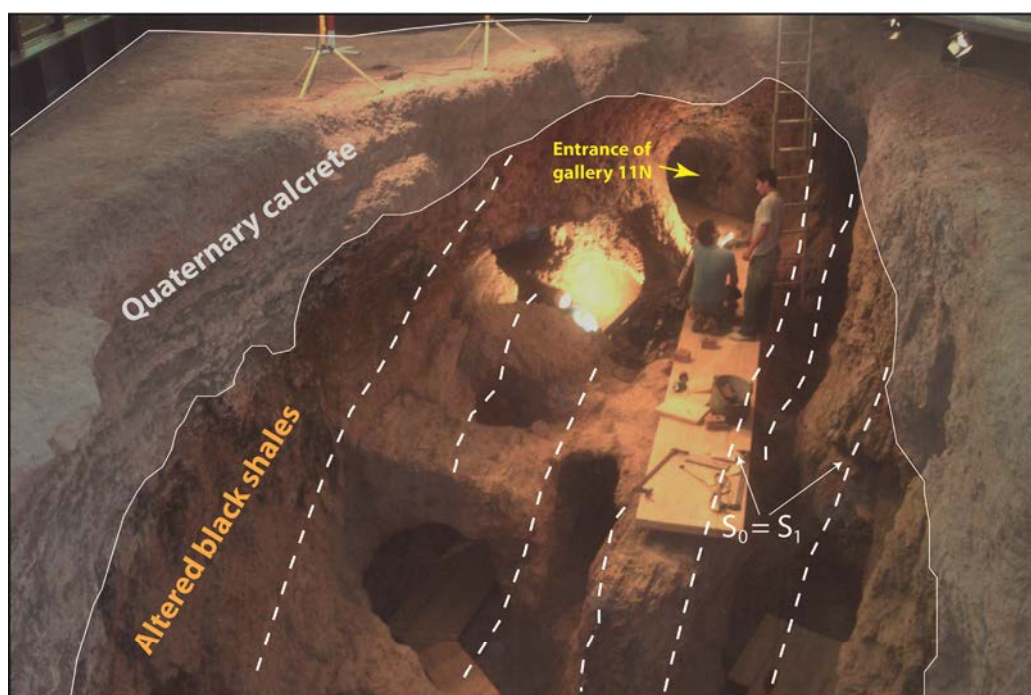


Figure 2. View from above the studied profile in the Neolithic mining area of the Archaeological Park of the Gavà Neolithic Mines (APGNM). Note the Neolithic pits and tunnels. The vertical dip of Silurian bleached shales (S_0) and the subparallel, main Hercynian cleavage (S_1) are indicated in the image, as well as the unconformity with Quaternary calcretes.

3. Materials and Methods

3.1. Sampling

A set of 14 rock samples was obtained from a geological section that shows the greatest extent of the weathering profile at the location of gallery 11N of the APGNM, which crosscuts the seven levels of the gallery (Figure 3). The study includes 6 samples of supergene mineralisation veins obtained at different depths, and 7 samples of the host Llandoveryian bleached shales, as well as an additional sample of the overlying Quaternary calcrete.

3.2. X-ray Diffraction (XRD)

The bulk mineralogical composition of altered shales and associated phosphate veins was studied by means of X-ray diffraction (XRD). Samples were ground in an agate mortar to produce homogenised powder and randomly oriented material, with a particle size below $40 \mu\text{m}$. The XRD analyses of

phosphates were performed using a PANalytical X'Pert PRO Alpha1 diffractometer at the Scientific and Technological Centres of the University of Barcelona (CCiT-UB, Barcelona, Spain). The diffractometer used an incident Cu K α 1 radiation at 45 kV and 40 mA, and was equipped with a PS detector with an amplitude of 2.113°. Diffractograms were obtained by scanning samples from 4° to 80° (2 θ), with a scan time of 50 s, a step size of 0.017° (2 θ), and variable divergence slit. XRD measurements of host rock samples were carried out using a Bruker-AXS D8-A25 Advance diffractometer at the X-ray diffraction laboratory of the Jaume Almera Institute of Earth Sciences (Barcelona, Spain). The diffractometer was equipped with a Cu X-ray tube of up to 3 kW with point/line focus, large diameter goniometer (560 mm), and ultra-fast PSD detector (0D and 1D modes). XRD scans were acquired between 4° and 65° (2 θ), at 0.02° steps. Mineral identification and semi-quantitative results were obtained using the X'Pert HighScore search-match software with Powder Diffraction File 2.0 from International Centre for Diffraction Data (ICDD). Semi-quantitative mineral phase analyses were obtained by full refinement profile using the software TOPAS 4.2.

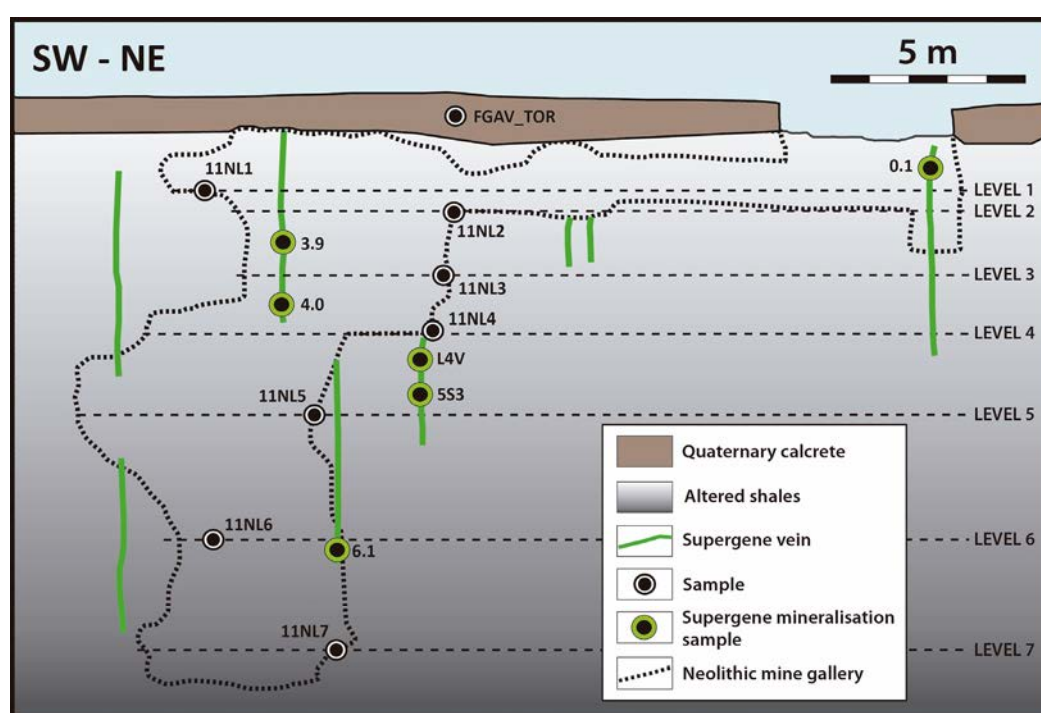


Figure 3. Schematic profile of mine gallery 11N from the Archaeological Park of the Gavà Neolithic Mines (APGNM). Mining levels are detailed, as well as the location of the main supergene phosphate veins and the samples used in this study.

3.3. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

The set of 6 samples of supergene phosphate veins were prepared as polished thin sections for textural and mineralogical studies at the Laboratory of Geological and Paleontological Preparation (LPGiP) of the Natural Sciences Museum of Barcelona (Barcelona, Spain). These thin sections were examined in an environmental scanning electron microscope (SEM), Quanta 200 FEI, XTE 32/D8395, equipped with an energy-dispersive spectrometer (EDS) at the CCiT-UB (Barcelona, Spain). Operating conditions were 15–20 kV accelerating voltage and 5 nA beam current. Presented electron micrographs were obtained with a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) JEOL JSM-7100 at the CCiT-UB (Barcelona, Spain).

3.4. Electron Probe Microanalysis (EPMA)

Electron probe microanalyses (EPMA) were performed on a JEOL JXA-8230 electron microprobe with five wavelength-dispersive spectrometers (WDS), an energy dispersive spectrometer (EDS), and a silicon-drift EDS detector, available at the CCI-T-UB (Barcelona, Spain).

Spot analyses were carried out with a 15 kV accelerating voltage, a 10 nA beam current, and a focused beam, in order to achieve the best lateral resolution. Counting times ranged from 20 to 40 s for both peaks and background. Analytical standards included natural and synthetic silicates, oxides and rare earth elements (REE) glasses as follows: diopside (Ca K α , Si K α), spinel (Al K α), RbTiOPO₄ (P K α), periclase (Mg K α), hematite (Fe K α), orthoclase (K K α) and celestine (S K α). The XPP correction procedure was used to convert specimen intensity ratios into concentrations. Structural formulae were calculated considering Fe as Fe³⁺, 4 oxygens for variscite and phosphosiderite, 7 oxygens for halloysite, 12 oxygens for apatite, and 59 oxygens for perhamite.

3.5. Bulk Rock Geochemistry

Major, minor, and trace element (including REE) analyses of the 14 selected samples were carried out at ActLabs Activation Laboratories Ltd. (Ontario, Canada). Major elements (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅) and loss on ignition (LOI) were performed by fusion inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-ES). Trace elements, including Sc, Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Bi, REE (La–Lu, Y), Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th and U, were performed by fusion inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Supergene phosphate samples were previously crushed and examined under the microscope in order to select pure fragments.

4. Structure of the Deposit

The APGNM consists of a network of four connected mines, excavated in weathered Llandoveryian shales through a complex system of tunnels and shafts. The distribution of tunnels depends directly on the occurrence of supergene phosphate veins, mainly composed of variscite [25]. The altered Llandoveryian shales are covered by 1.5–2 m-thick Quaternary calcrete, which is well lithified. Thus, the calcrete was generally used as the roof of the Neolithic tunnels' top level (Figures 2 and 3). The Llandoveryian shales of the mining area occur on the inverted flank of first-stage Hercynian folds. Most of the beds are subvertical with penetrative slaty cleavage that is subparallel to the bedding due to deformation by Alpine faulting. As a result, the deformation of the fold axis during the first tectonic event (stage 1) accounts for the orientation variations of the deposit between NW–SE and WSW. The latter are the directions followed by apatite beds replaced by variscite (Figure 4a), and some of the tunnels accordingly follow these directions.

Llandoveryian shales occurring across the Catalan Coastal Ranges are characteristically black due to their organic matter content. However, in the APGNM profile, this lithology is completely bleached due to intense weathering that produced the alteration of organic matter, hence its light grey colour (Figure 4a–f), which darkens with depth.

Two dense systems of subvertical veinlets crosscut the above materials (Figure 4b–f). One system consists of veinlets that follow the slaty cleavage and are therefore subparallel to the stratification. These veinlets are up to a few millimetres wide. The other system consists of joints that are perpendicular to the fold axis and may reach up to 1–2 cm in width. This is why the paths of the rest of the tunnels have NNW–SSE and NE–SW orientations. All these veinlets are mainly filled at the top of the deposit, up to 2 m below the unconformity, by yellowish green or white clay minerals. Variscite displays a pale olive-green colour in the upper and intermediate levels, and tends to become bluish green at the deeper parts of the deposit. In general, phosphate associations occur along with secondary sulphates as well as with cryptocrystalline quartz (Figure 4c,d) and clay minerals.

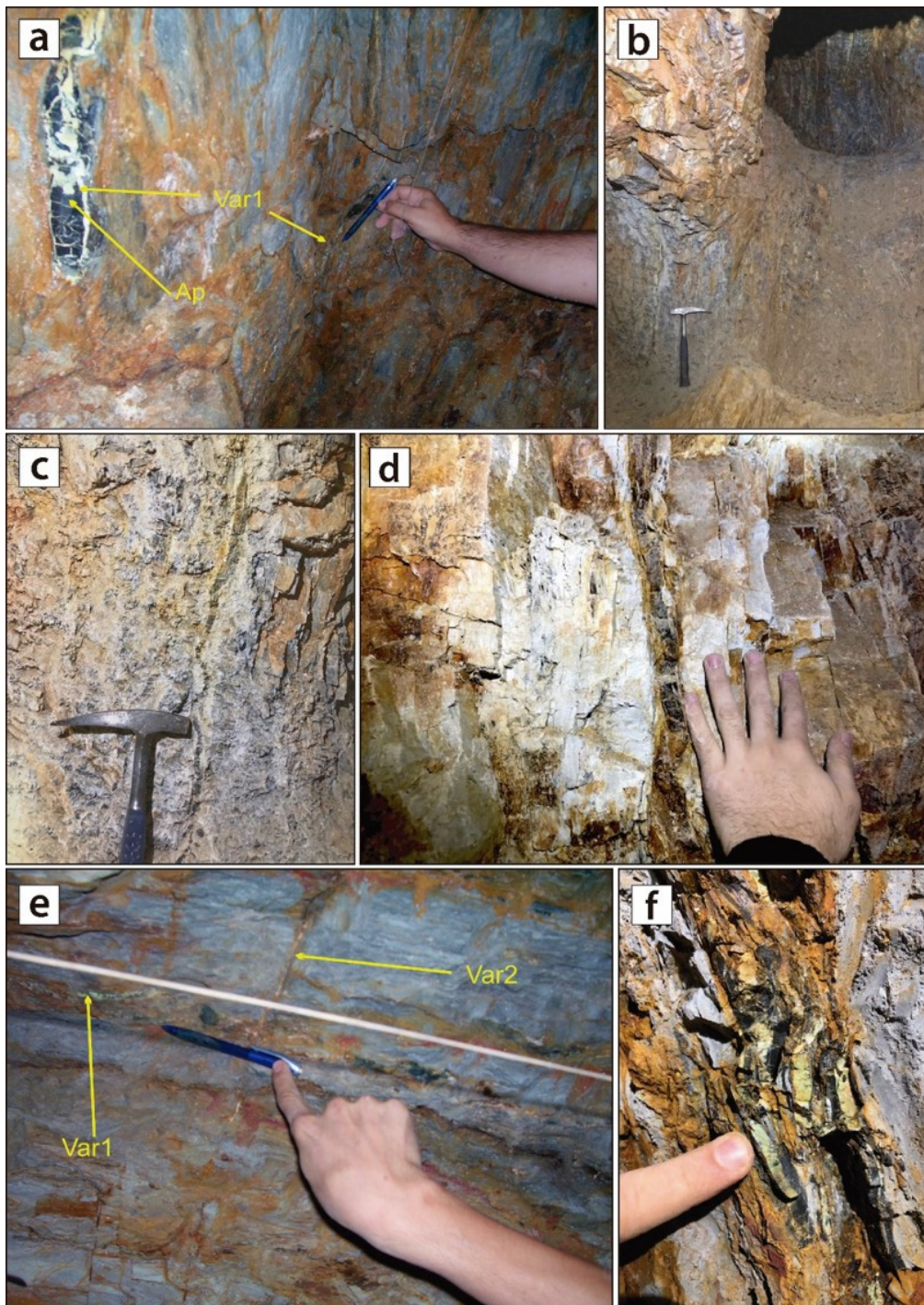


Figure 4. (a) Replacement of a vertical apatite bed (Ap) with variscite (Var1); (b) Neolithic tunnel following veinlets with variscite and black, cryptocrystalline quartz within grey shales; (c,d) Details of the above veinlets; (e) Two generations of variscite veinlets, the first following the slaty cleavage (Var1), and the second in vertical joints (Var2); (f) Detail of variscite veins in bleached shales.

5. Mineral Characterization

The X-ray diffractograms of the hosted rock samples along the profile show broad diffraction peaks, which indicate poor crystallinity of the mineralogy (Figure 5).

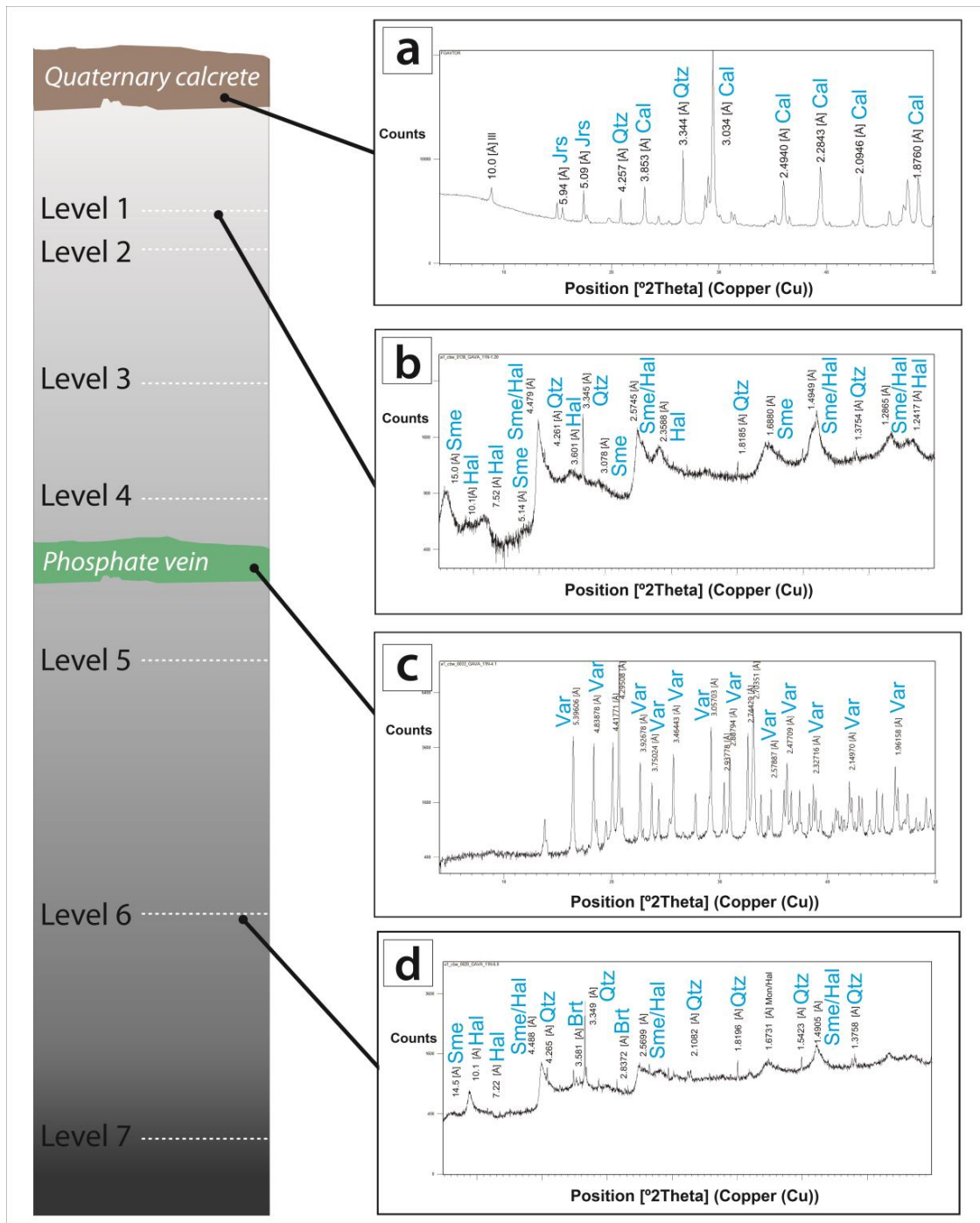


Figure 5. Schematic weathering profile of the Gavà area and corresponding X-ray powder diffractograms of selected representative samples from different profile levels. (a) Quaternary calcrete with 75 wt. % of calcite (Cal), 14 wt. % of quartz (Qtz), 5 wt. % of jarosite (Jrs) and 6 wt. % of illite (Ill); (b) altered Llandoveryian shale from level 1, with 33 wt. % of smectite (Sme), 65 wt. % of halloysite 10 Å (Hal) + halloysite 7 Å (Hal) and 2 wt. % of quartz (Qtz); (c) supergene veinlike mineralisation, in this case, exclusively composed by variscite (Var); (d) altered Llandoveryian shale from level 6, with 2 wt. % of smectite (Sme), 92 wt. % of halloysite 10 Å (Hal) + halloysite 7 Å (Hal), 4 wt. % of quartz (Qtz) and 2 wt. % barite (Brt).

5.1. Host Rocks

The XRD study of bleached Llandoveryian shales revealed halloysite, with lesser quartz and accessory jarosite. These shales do not show significant mineralogical variations between different

levels in the profile (Table 1). Jarosite occurs in these shales replacing primary framboidal pyrite (Figure 6a–c). Jarosite crystals in these framboids are fine-grained (less than 5 μm) and have a rhombohedral shape (Figure 6a). Quartz and halloysite are cryptocrystalline.

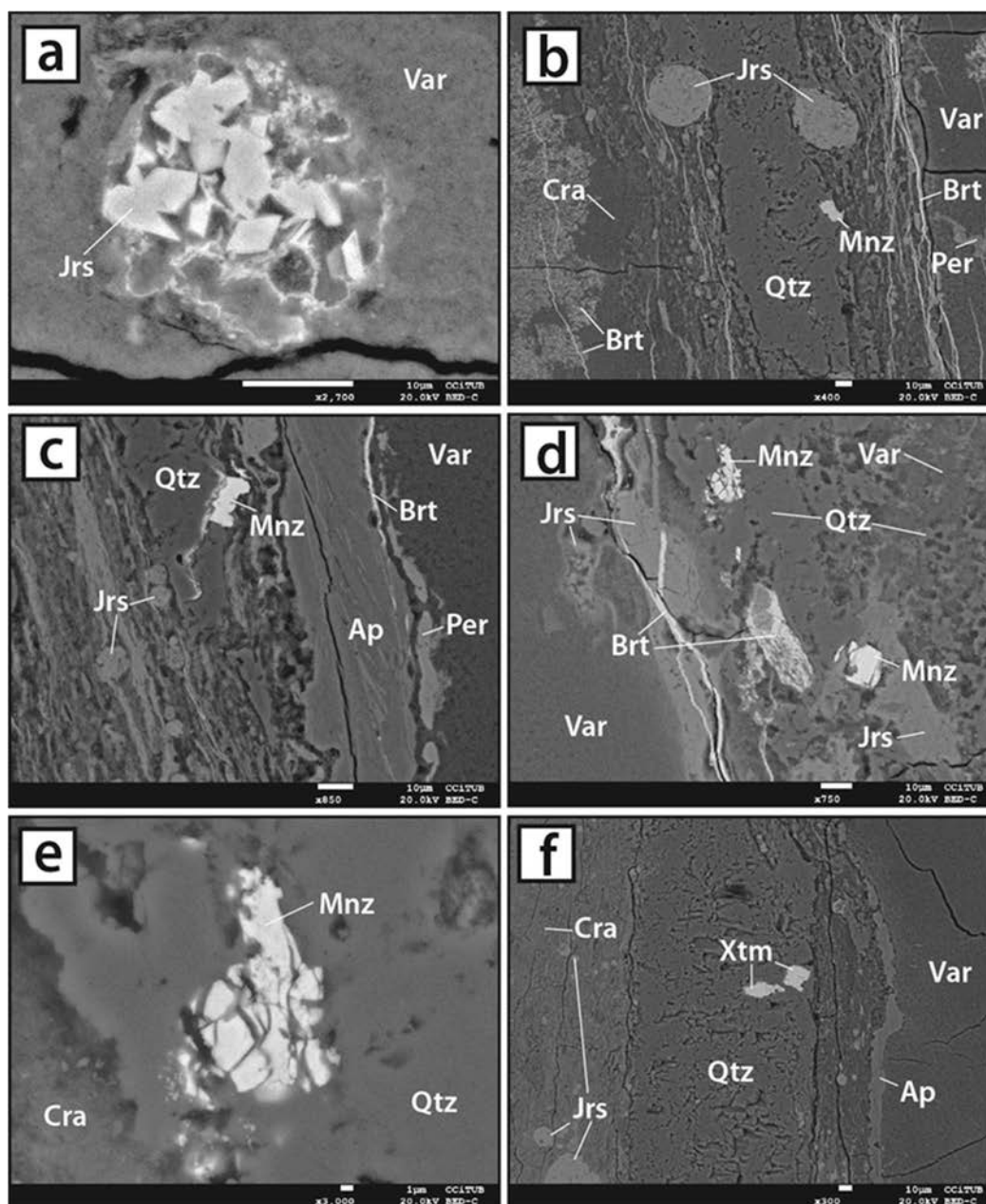


Figure 6. Mineralogical and textural features of Landoverian shales and associated supergene mineralisation; Scanning Electron Microscope (SEM)-backscattering electrons (BSE) images. (a) Pyrite framboid replaced by jarosite (Jrs), and finally by variscite (Var). Note the rhombohedral shape of the jarosite crystals; (b) Jarosite (Jrs) after pyrite framboids scattered in shales and chert (Qtz); Chert has disseminated monazite (Mnz); the ensemble is crosscut by baryte (Brt), variscite (Var), crandallite (Cra) and perhamite (Per) veins; (c) Similar to the image above, with an apatite vein (Ap); (d) Similar to the image above, with jarosite veins (Jrs); (e) Detail of the above image, showing monazite grains; (f) Xenotime grains (Xtm) scattered in chert beds.

Chert beds are mainly comprised of cryptocrystalline quartz with scattered organic matter, with minor pyrite framboids, and crystals of monazite-(Ce) and xenotime-(Y) (Figure 6b–f).

Primary phosphate beds are made up of cryptocrystalline fluorapatite, also with dispersed, fine-grained organic matter and lesser amounts of pyrite framboids. Apatite beds may be replaced by supergene mineralisation along the weathering profile.

5.2. Vein-like Supergene Mineralisation

Textural studies of the supergene vein mineralisation revealed a complex sequence of vein infill. Two types of veins were found: on the one hand, containing smectite or Fe-rich phosphates - dominant in the shallower parts of the profile (levels 1–4) and, on the other, veins of Al-rich phosphates, predominant in the deeper section of the deposit, especially between levels 4 and 7 (Figure 4f).

Smectite from shallower veins is commonly associated to significant amounts of halloysite, as well as minor quartz, jarosite, baryte and less abundant phosphosiderite and variscite (Table 1).

Vein infill in the Fe-rich phosphate assemblage consists of alternating cryptocrystalline, colloform bands of phosphosiderite and fluorapatite, each up to 20–30 μm thick, associated with, up to 5 μm -thick, cryptocrystalline quartz and jarosite bands (Figure 7a). In addition, some of these bands are crosscut by late bands infilled with halloysite and baryte, which may occur as elongated sections of tabular crystals up to 40 μm long (Figure 7a,b).

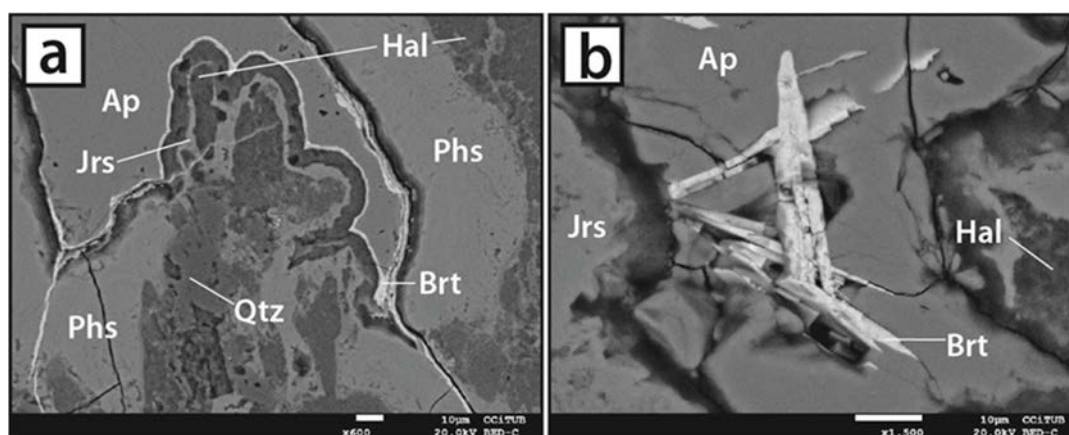


Figure 7. Detail of phosphate veins from upper levels. (a) Cryptocrystalline phosphosiderite (Phs) associated with fluorapatite (Ap), cryptocrystalline quartz (Qtz) and jarosite (Jrs) defining a colloform texture. It is also possible to distinguish microcrystalline halloysite (Hal) with fine bands of baryte (Brt) filling secondary cracks; (b) Detail of acicular aggregates of baryte (Brt) within a fluorapatite (Ap) vein associated with jarosite (Jrs) and halloysite (Hal).

In the case of the phosphate mineralisation of the deeper domains, XRD revealed that variscite is predominant (Figure 5) and is generally associated with jarosite and minor halloysite (10 \AA). This variscite is cryptocrystalline and develops massive centimetric bands crosscut by perhamite veinlets (Figure 6b,c). Crandallite also occurs as bands up to 100 μm thick with disseminated microcrystalline grains of baryte (Figure 6b–d; Table 1). In other cases, colloform fluorapatite bands up to 200 μm thick can also be present (Figure 6c).

In all cases, variscite X-ray diffractograms fit with the XRD reference 00-025-0018 (“Powder Diffraction File, version 2; Joint Committee of Powder Diffraction Standards”, 2000)—described by [44] as “Messbach-type, VM” variscite. This type of variscite presents an orthorhombic Pcab space group with the following lattice parameters: $a = 9.90$, $b = 9.65$ and $c = 17.18$ \AA ; and can be distinguished from “Lucin-type VL” variscite [44], which has a c parameter equal to 8.55 \AA . The differences between both types of variscite are detected by XRD and infrared spectroscopy, and are caused by differences in water molecule distribution and in the symmetry of PO_4^{3-} anions [44].

Table 1. Distribution and occurrence of mineral phases at different levels of the studied APGNM profile, according to XRD data (xxx: very abundant; xx: abundant; x: less abundant; m: accessory).

	Level	Variscite	Phosphosiderite	Crandallite	Jarosite	Baryte	Halloysite 10Å	Halloysite 7Å	Alunite	Smectite	Quartz	Pyrite	
	1						xxx			xx	m	m	
	2				x		xx				x	m	
Altered shales	3						xx		x		x	m	
	4				x		xx		xx	x	m	m	
	5				x		xx				x	m	
	6					m	x		x		m	m	
	7						x				x	m	
Supergene veins	1	x			x	m	xx	x		xxx	x	m	
	2	x			xx	m	x			xxx	x	m	
	4	xxx			x		x				x		
	6	xx			x	m	x			x	x	m	
	7	xxx			x			xx			x	m	
													m
													m

5.3. Mineral Chemistry

In the study area, variscite composition is quite variable, and the most remarkable changes are found in the Fe_2O_3 content, which corresponds to the solid solution variscite-strengite (Table 2). The high silica contents detected in some samples may be due to fine-grained admixtures of cryptocrystalline quartz. Sulphate content is very low, and minor elements such as V or Cr are below EPMA detection limits.

Phosphosiderite also contains Al, however only in low proportions, less than 2.8 wt. % Al_2O_3 . The relatively high contents of CaO recorded in some samples can be due to admixtures of cryptocrystalline calcite or interstitial apatite, and to the occurrence of cryptocrystalline perhamite. Similarly, the high SiO_2 amounts in cryptocrystalline perhamite can be explained by disseminations of cryptocrystalline quartz.

Halloysite may be relatively enriched in Fe^{3+} , which may explain the greenish-brownish colour of the mineral in some veinlets.

6. Bulk Rock Geochemistry

Bulk rock composition of major and trace elements was analysed for the different lithologies of the Gavà profile; namely, Quaternary calcrete, altered Llandoveryian shales and supergene mineralisation veins (Table 3).

The Quaternary calcrete level lies on top of the weathering profile and does not present any significant compositional anomalies. It contains 38.7 wt. % CaO, SiO_2 contents of up to 12.24 wt. %, 5.71 wt. % Fe_2O_3 and 5.71 wt. % Al_2O_3 (Table 3).

Llandoveryian shale samples do not display any compositional anomalies that could be related to weathering. In general, they are mostly comprised of silica, with SiO_2 contents ranging between 81.3 and 92.26 wt. % (Table 3). Al_2O_3 contents are also high, related to the occurrence of phyllosilicates, and range between 3.3 and 8.6 wt. %, while Fe_2O_3 contents are up to 4.41 wt. %. The trace element composition of altered shales is marked by a general and significant enrichment in V (up to 718 ppm) and Ba (up to 1494 ppm).

Table 2. Electron probe microanalyses (EPMA) analyses: representative composition of different supergene mineralisation phases.

Analysis Number	Variscite				Phosphosiderite				Halloysite			Perhamite		Apatite	
	11S34.5.5	11S5.1	11S34.1	11S34.5.3	11S5.1	11S34.5.4	71.2	71.2	11S2.5L3	11N1.20	6.7	11S34.5.5	11S34.5.5	573.1	
wt. %															
SiO ₂	7.33	0.59	9.52	2.29	2.45	0.71	2.64	0.91	43.72	44.50	40.91	20.47	26.23	0.02	
Al ₂ O ₃	30.24	30.90	25.83	28.52	29.88	2.32	2.82	2.48	32.59	32.21	28.32	21.64	22.69	0.05	
FeO	0.59	1.51	1.90	1.82	1.47	32.22	32.77	33.72	2.18	1.32	2.27	0.77	0.77	0	
Fe ₂ O ₃ calculated	0.66	1.68	2.11	2.02	1.63	35.81	36.42	37.47	2.42	1.47	2.52	0.86	0.85	0	
MgO	0	0	0.09	0.11	0.12	0.17	0.09	0	0.13	0.22	0.14	0.32	0.27	0.24	
CaO	0.79	0.28	0.98	0.39	2.31	4.21	1.89	0.41	0.65	0.52	0.42	11.06	10.99	49.59	
K ₂ O	0.42	0.03	0.73	0.27	0.07	0.04	0.01	0	0.09	0.14	0.17	0.28	0.23	0.01	
P ₂ O ₅	39.60	45.26	39.08	44.23	41.01	33.58	33.96	36.23	0.18	0.08	0.12	21.81	16.20	35.58	
SO ₃	0.03	0.06	0.05	0.14	0.16	0.05	0.07	0.04	0.01	0.03	0.03	0.06	0.07	0.19	
Sum	79.22	78.85	78.57	78.00	77.78	73.47	74.36	73.86	79.91	79.68	72.67	76.65	77.58	86.21	
Si	0.191	0.015	0.251	0.060	0.066	0.023	0.084	0.029	2.052	2.094	2.108	8.691	11.030	0.002	
Al	0.926	0.946	0.801	0.885	0.943	0.090	0.106	0.093	1.803	1.786	1.720	10.829	11.245	0.005	
Fe ³⁺	0.013	0.033	0.042	0.040	0.033	0.884	0.873	0.897	0.086	0.052	0.098	0.275	0.270	0	
Mg	0	0	0.003	0.004	0.005	0.008	0.004	0	0.010	0.015	0.010	0.203	0.171	0.033	
Ca	0.022	0.008	0.028	0.011	0.066	0.148	0.065	0.014	0.033	0.026	0.023	5.031	4.952	4.929	
K	0.014	0.001	0.025	0.009	0.003	0.002	0	0	0.006	0.008	0.011	0.153	0.122	0.002	
P	0.872	0.996	0.873	0.986	0.929	0.933	0.916	0.976	0.007	0.003	0.005	7.839	5.767	2.794	
S	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001	0	0.001	0.001	0.018	0.022	0.013	
Sum	2.038	2.000	2.026	1.998	2.047	2.089	2.050	2.010	3.996	3.985	3.978	33.039	33.579	7.778	
Oxygens	4	4	4	4	4	4	4	4	7	7	7	59	59	12	

The composition of different phosphate veins hosted in Llandoveryian shales has been analysed at different depths in the weathering profile. The deepest veins (between levels 3 and 7) are mainly comprised of variscite and are therefore mostly enriched in aluminium, with Al_2O_3 contents of 20.28 to 24.61 wt. %. However, sample GAV 0.1 (Table 3), which was obtained at the mine entrance near the surface, is mainly composed of phosphosiderite. Accordingly, Fe_2O_3 contents are higher than Al_2O_3 contents; 32.85 wt. % and 3.26 wt. %, respectively (Table 3).

In comparison with altered shales, the trace element composition of supergene phosphate veins is characterised by a significant enrichment in critical elements, such as Sc (up to 219 ppm), Ga (up to 72 ppm). In the case of REE, deeper samples of supergene phosphates (Figure 3) present a significant enrichment (up to 281.7 ppm ΣREE) while shallower samples are impoverished in REE in comparison with hosted shales. Other elements such as Cr (up to 790 ppm), As (up to 852 ppm) or Sr (up to 491 ppm) are also significantly enriched in phosphate veins (Table 3).

REE diagrams show negative patterns for all the samples derived from the veins, except for phosphosiderite sample GAV 0.1 obtained at the uppermost levels (see above), which shows a positive pattern with a significant enrichment in Heavy Rare Earth Elements (HREE) (Figure 8a) and a marked negative Ce anomaly. Phosphate veins at the deepest levels show a neat positive anomaly in Pr and Nd, and a general enrichment in Light Rare Earth Elements (LREE). Negative anomalies in Ce and Eu are also worth noting, and an Eu anomaly is also observed in altered shales and quaternary calcrete.

Trace element diagrams of different lithologies (Figure 8b) showed similar patterns between phosphate veins and altered shales. However, the shallowest phosphate veins are depleted in REE and High Field Strength Elements (HFSE; Nb, Ta, Zr and Hf) in comparison to the deepest. Other lithologies, including Quaternary calcrete, are depleted in Th and HFSE and are significantly enriched in Ba, U, Pb, Sr and Eu (Figure 8b).

Table 3. Representative bulk rock chemical analyses of the different lithologies occurring at the APGNM weathering profile. LOI: Loss on ignition.

Sample	Quaternary Calcrete				Altered Shales							Supergene Phosphates				
	FGAV_TOR	11NL1	11NL2	11NL3	11NL4	11NL5	11NL6	11NL7	0.1	3.9	4.0	L4V	6.1			
<i>wf. %</i>																
SiO ₂	12.24	81.31	89.63	92.83	91.69	82.49	92.26	88.05	5.49	14.04	15.03	9.40	7.08			
TiO ₂	0.20	0.47	0.30	0.17	0.20	0.28	0.20	0.22	0.31	0.25	0.22	0.14	0.14			
Al ₂ O ₃	2.98	8.61	4.76	3.27	4.72	7.23	4.07	5.27	3.26	20.28	22.37	24.61	23.74			
Fe ₂ O ₃	5.71	1.74	0.72	0.72	0.37	4.41	1.01	0.91	32.85	8.70	5.22	6.91	8.61			
MnO	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			
MgO	0.59	0.92	0.46	0.26	0.44	0.59	0.32	0.45	0.21	0.18	0.16	0.10	0.09			
CaO	38.7	0.43	0.12	0.08	0.09	0.13	0.05	0.40	3.54	1.77	2.11	0.85	0.57			
Na ₂ O	0.05	0.08	0.02	0.05	0.02	0.03	0.03	0.05	0.15	0.30	0.15	0.09	0.10			
K ₂ O	1.78	2.35	1.24	0.8	1.17	1.80	0.98	1.25	0.03	0.20	0.30	0.49	0.70			
P ₂ O ₅	0.40	0.07	0.07	0.04	0.03	0.17	0.06	0.18	30.63	32.24	29.14	33.16	34.19			
LOI	33.77	4.52	1.76	1.18	1.43	2.68	1.40	2.20	22.58	21.40	23.75	22.40	23.08			
Sum	96.43	100.52	99.08	99.41	100.17	99.82	100.38	98.99	99.06	99.39	98.46	98.15	98.33			
<i>ppm</i>																
Sc	9	11	6	3	6	8	5	6	49	219	113	208	203			
V	76	286	269	275	236	718	423	384	288	300	336	312	363			
Cr	120	60	50	30	30	70	40	50	790	340	280	770	720			
Co	1	8	<1	1	<1	4	1	1	<1	1	4	2	5			
Ni	<20	30	<20	<20	<20	70	<20	<20	<20	<20	80	50	40			
Cu	40	50	10	20	10	150	30	40	230	40	340	90	100			
Zn	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	80	<30	<30	70	<30	<30			
Ga	14	17	9	7	8	13	9	10	29	20	15	72	69			
Ge	<1	5	3	1	2	2	2	2	<1	<1	1	1	<1			
As	98	16	10	<5	<5	51	<5	6	852	192	219	631	714			
Rb	26	74	37	22	34	51	28	37	<2	7	4	5	5			
Sr	256	29	32	17	13	37	19	47	309	442	452	430	491			
Y	11	37	28	11	10	33	16	19	22	13	3	19	20			
Zr	33	85	49	27	27	46	30	37	25	4	5	5	5			
Nb	3	9	6	4	4	5	4	5	3	1	<1	<1	<1			
Mo	10	6	8	4	2	10	4	7	16	19	18	15	17			

Table 3. Cont.

Sample	Quaternary Calcrete										Altered Shales							Supergene Phosphates					
	FGAV_TOR	11NL1	11NL2	11NL3	11NL4	11NL4	11NL5	11NL6	11NL7	0.1	3.9	4.0	L4V	6.1									
In	0.8	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	0.8	0.7	1.2	1.0									
Sb	2.8	7.2	5.7	2.4	2.8	2.8	6.3	2.8	5.4	51.2	7.5	3.5	12.1	13.1									
Cs	1.2	2.3	1.1	0.5	1.3	1.3	1.3	0.8	1.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5									
Ba	747	1494	990	711	961	1398	1398	822	1136	842	5150	5877	1785	1434									
La	25.5	52.1	43.6	15.0	11.9	31.2	31.2	17.3	22.2	2.6	18.7	5.2	32.0	36.9									
Ce	41.7	69.3	65.6	27.1	21.7	55.6	55.6	28.6	41.8	1.7	28.9	5.5	76.0	87.7									
Pr	5.9	8.7	9.3	3.4	2.6	7.1	7.1	3.8	5.4	0.4	4.3	0.6	17.2	21.4									
Nd	29	31	34	14	10	27	27	15	23	1	14	2	77	96									
Sm	5.0	4.4	5.8	2.5	1.7	6.6	6.6	3.4	5.7	0.4	2.6	0.5	15.0	16.9									
Eu	0.8	0.9	1.0	0.4	0.4	1.3	1.3	0.8	1.3	0.1	0.6	0.1	2.9	3.6									
Gd	2.8	3.2	4.0	1.8	1.5	4.6	4.6	2.9	5.0	0.9	2.4	0.6	8.9	10.0									
Tb	0.4	0.6	0.6	0.3	0.2	0.7	0.7	0.4	0.6	0.2	0.3	<0.1	1.0	1.0									
Dy	2.0	4.0	3.9	1.7	1.3	4.5	4.5	2.6	3.3	2.1	1.9	0.5	4.0	4.5									
Ho	0.4	0.9	0.8	0.3	0.3	1.0	1.0	0.5	0.6	0.5	0.4	0.1	0.6	0.7									
Er	1.3	3.1	2.6	1.1	0.9	2.8	2.8	1.5	1.8	1.9	1.1	0.3	1.6	1.7									
Tm	0.2	0.5	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.3	0.4	0.2	<0.1	0.2	0.2									
Yb	1.0	3.9	2.7	1.3	1.0	3.1	3.1	1.5	2.0	2.5	1.1	0.3	1.0	1.0									
Lu	0.14	0.7	0.4	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2	0.3	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1									
Hf	0.9	1.8	1.2	0.6	0.6	1.1	1.1	0.6	0.9	0.6	0.2	0.3	<0.2	0.2									
Ta	0.2	0.7	0.4	0.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1									
Pb	15	34	31	15	27	42	42	17	58	60	22	20	110	81									
Th	6	7.8	5.5	3.0	3.2	5.0	5.0	3.5	4.0	3.1	2.5	3.1	3.8	4.0									
U	2.4	5.2	4.9	3.7	2.5	7.0	7.0	3.8	5.5	4.2	6.0	6.4	12.8	8.3									
ΣREE	201.1	183.7	174.4	68.9	53.9	146.5	146.5	78.9	113.2	15.4	76.9	16.0	237.9	281.7									

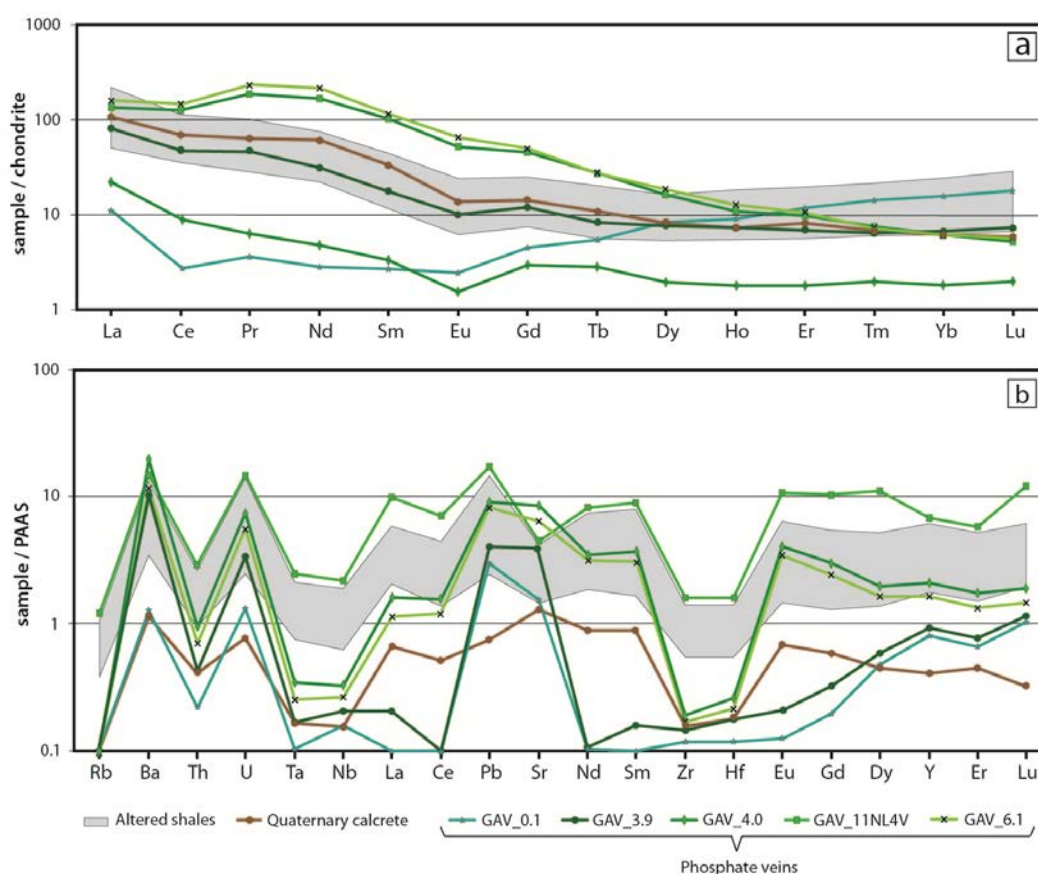


Figure 8. (a) REE plots of Llandoverian shales, Quaternary calcrete and supergene phosphate mineralisations of the Gavà weathering profile normalised to chondrite C1 (McDonough and Sun, 1995); (b) Multi-element trace element composition of the same lithologies normalised to the Post Archaean Australian Shales (PAAS; [45]).

7. Discussion

7.1. Formation of the Gavà Supergene Mineralisations

Llandoverian black shales are generally rich in organic matter and are typically dark in colour. However, in the Gavà deposits, they are strongly bleached due to weathering by percolating acidic and oxidising meteoric fluids during the early Pleistocene (1.20 ± 0.05 Ma; [21]). Similar bleaching processes developed in shales are reported worldwide [46–48].

This weathering process also generated the alteration of framboidal pyrite, which is abundant in the Llandoverian shales. Pyrite oxidation accounted for the acidic character of percolating fluids as well their enrichment in dissolved sulphate [49]. Such oxidation follows Reaction (1) [50], which is attested by the general replacement of pyrite by jarosite in Gavà [51,52]. (Figure 6).



The action of these oxidised and acidic fluids ($\text{pH} < 3$), as evidenced by the occurrence of alunite in supergene mineralisation [53]), promotes the alteration of sheet silicates in Llandoverian shales and also of the hosted syn-sedimentary phosphate beds. These processes lead to the corresponding enrichment of fluids in Al, Fe and phosphate, respectively. This general fluid composition provides the basis to form secondary supergene phosphate-sulphate mineralisation within deeper cracks and fractures. Llandoverian shales are poor in Ca, thus only minor Ca-bearing supergene phosphates and sulphates occur in Gavà, while the predominant supergene phases in this location are aluminium

or iron bearing minerals (e.g., variscite, phosphosiderite, jarosite or alunite). The formation of these supergene phases occurs through a chemical Reaction (2) similar to that proposed by [50] for the formation of APS minerals such as variscite.



According to this reaction, the formation of supergene phases would be directly related to an increase of pH conditions. This pH variation would probably be associated with the circulation of these fluids to the deepest levels of the profile, where framboidal pyrite grains are not yet altered and thus do not generate acidification.

7.2. Distribution of Critical Elements in Supergene Mineralisation

Weathering processes in black shales have been systematically studied in the literature due to their potential as economical interest [54–58]. Elements such as As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb or Ga may occur within the structure of framboidal pyrite [57,58]; while Cr or V may be found in clays and micas [59]).

The distribution of some critical trace elements was investigated in the different lithologies of the Gavà profile studied, and elemental anomalies that can be linked to the aforementioned supergene vein-like mineralisation were identified (Figure 9). In general, supergene veins in the Gavà deposits show significant enrichments in As, Ga, Sc and Ba (Figure 9a) and, to a lesser extent, in REE, In, Co and Sb (Figure 9b), with respect to their host rocks. In addition, V does not occur in significant concentrations in supergene veins, however, its contents in altered shales increase with depth, probably due to lixiviation and remobilisation as a result of weathering (Figure 9a).

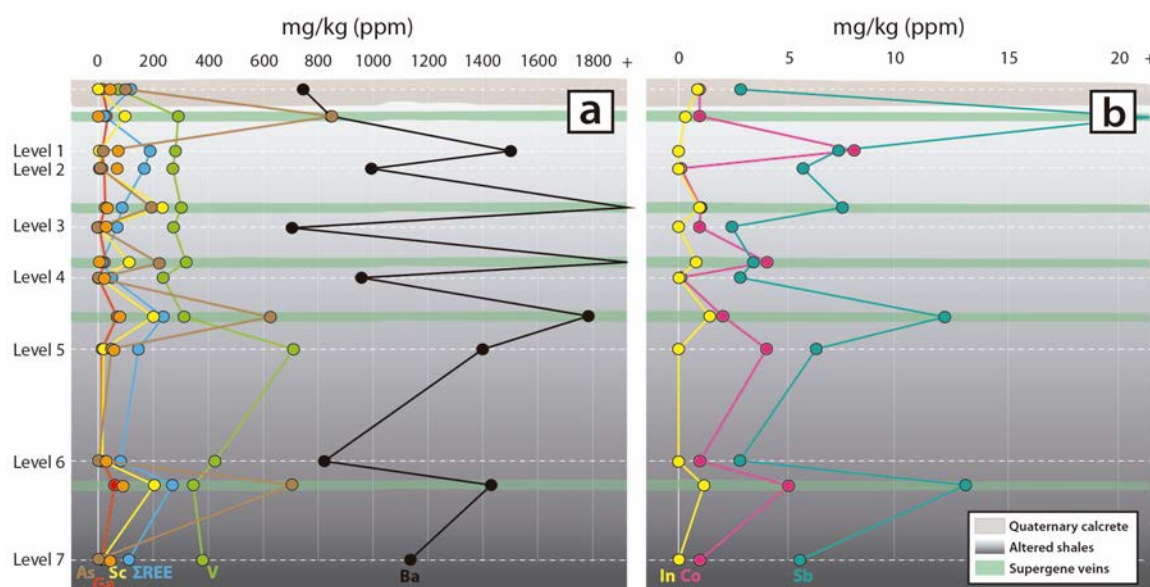


Figure 9. Plots of bulk rock chemical analyses of different Critical Elements (CE) associated to the studied profile: (a) Minor elements that include As, Ga, Sc, Σ REE, V and Ba; (b) Trace elements including In, Co and Sb.

The solubility, lixiviation, and remobilisation of several critical metals by fluids at standard conditions ($\sim 25^\circ\text{C}$ and 1 bar) are a matter of discussion [60]. However, the physicochemical conditions of the Gavà weathering fluids were seemingly very efficient in their mobilisation, since phosphate and/or sulphate dissolved in acid fluids ($\text{pH} < 3$), may act as ligands and play an important role in their transport [61–64].

Therefore, in the case of the Gavà deposits, the critical elements mentioned above would have been mobilised by weathering of Llandoveryian shale components and associated syn-sedimentary

phosphates. The alteration of framboidal pyrite disseminated in shales would have released sulphate, some critical metals [55,56] and lowered the pH of meteoric water. Ba would have been released after the alteration of phyllosilicates from Llandoveryan shales, whereas REE and Sc would have been released from syn-sedimentary phosphate nodules [65].

The mobilisation of these CE within the fluid would be directly associated with the proportion of dissolved sulphate and phosphate contents. As, Co and Sb can be mobilised by sulphate in water [66–69]. This is also the case of REE and Sc, which are mobilised by sulphate-rich acid solutions, identified as a relevant ligand for REE in weathering environments [61–64,69].

Phosphate in solution also enhances the mobilisation of certain elements such as In and Ga, which are significantly soluble in phosphate-rich fluids. Phases such as GaPO_4 (s) and InPO_4 (s) are generally more soluble and mobile than the corresponding oxyhydroxides [70]. Phosphate content in fluids can also play a significant role in the transport of REE and Sc along with sulphate ligands [62,63]. In addition, it should be also considered that REEs are significantly released during weathering, especially under tropical climate conditions [71].

The precipitation of the aforementioned elements is directly associated with the formation of supergene mineralisation. An increase in pH conditions at depth would generate the precipitation of supergene phases and the corresponding extraction of ligands from the fluid (e.g., sulphate and phosphate), also enabling the incorporation of these critical elements to the crystal lattice of the supergene phases [50]. The integrated model proposed for this process in the Gavà area is graphically summarised in Figure 10.

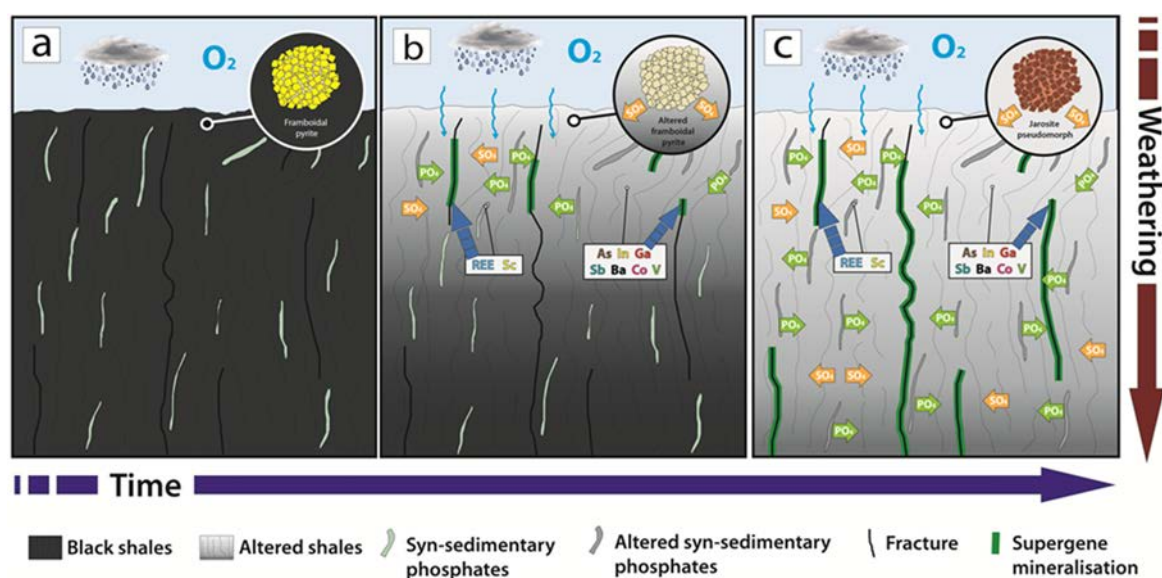


Figure 10. Schematic model of the formation of supergene mineralisation in the APGNM: (a) Previous stage before weathering. Shales are still not altered and preserve their original black colour; (b) Initial stage of alteration. Weathering of organic matter generates bleaching of Llandoveryan shales and the corresponding alteration of primary framboidal pyrite. Primary syn-sedimentary phosphates are also weathered and trigger the formation of supergene phosphate mineralisation; (c) Final stage of weathering. Llandoveryan shales are mostly bleached and altered along with syn-sedimentary phosphates. Some chemical elements are lixiviated and may be accumulated in supergene mineralization. This is the case of REE, which come from Llandoveryan shales that are lixiviated by the sulphates in solution due to the alteration of primary framboidal pyrite.

7.3. Weathered Phosphates as Non-Conventional Source of Critical Elements

Most of the mining programs related to CE exploration are still focused on conventional deposits including classical types such as carbonatites, peralkaline intrusives or pegmatites [72]. Recently, other

geological environments have been explored and considered as potential non-conventional deposits of CE. This is the case of sedimentary phosphates [73], which are mainly comprised of minerals of the apatite group, and may contain REE and other potentially interesting elements, such as V, U, F, Cr, Se or Sr [16,65].

In addition, the extraction of certain CE from phosphates is relatively easy from a technical point of view. In the case of REE, for example, processes used in the treatment of phosphates to obtain phosphorus can also be applied to obtain REE as by-product [73]. Therefore, significant CE contents and their easy extraction means that sedimentary phosphate deposits worldwide should be considered as potential CE sources.

On the other hand, weathering has been proven an efficient process for concentrating certain CE. The present study illustrates this point, and economic concentrations of CE have been found in other weathering profiles, soils and laterites worldwide [8,10,11,74–77]. In fact, it is well known that the mineral structures of aluminophosphates of the alunite supergroup, such as florencite or goyazite, can concentrate REE at economic grades in lateritised carbonatites and karstic bauxites [74,78,79]. Similar enrichments at subeconomic grades are also described in other carbonatites [80] and kimberlites [81]. Gallium can also enter the structure of various aluminophosphates, typically by Al substitution, being dominant in some minerals such as galloplumbite [82]. Sc may also substitute Al and, in fact, kolbeckite [ScPO₄·2H₂O] is isostructural with metavariscite [83]. V can also substitute Al in phosphates of the plumbogummite group, thus allowing the incorporation of Ba, Sr, REE and Bi, among other elements [84].

The present study provides evidence of the supergene enrichment of critical elements in supergene phosphates produced by weathering. However, in the case of Gavà, their extremely limited tonnage and sensitive location (as a protected historical heritage site) forbids any mining endeavours in this area. Even so, this work contributes to the understanding of the mobilisation and concentration of CE by weathering processes in sedimentary phosphates.

The geological processes that control the distribution of CE in phosphates are still under debate [73], although weathering processes associated with phosphates after deposition play a significant role in the distribution of certain elements [85,86]. Sedimentary phosphates in certain climate areas undergo weathering processes that efficiently concentrate CE, hence, such lithologies have potential as non-conventional CE deposits. This is the case of several worldwide localities of sedimentary phosphates and associated supergene mineralisations such as Altay-Sayan (Russia), Taïba and Lam-Lam (Senegal), Ruseifa (Jordan), Khourigba (Morocco), Florida (USA) or Arat (Israel), among others [87–96].

The concentrations of certain CE in this type of deposits are still not well reported. However, recent works report very significant contents of REE in sedimentary phosphate deposits, suggesting this type of deposit as a currently non-conventional resource of REE [64]. Therefore, we consider that concentration of certain CE in sedimentary phosphates and associated weathering mineralisation should be evaluated, taking into account that the present work in the Gavà deposits can be used as an example to determine exploration guidelines of CE in primary phosphates affected by weathering worldwide.

8. Conclusions

1. In the Gavà area, significant weathering processes involving acid and oxidising meteoric fluids occurred during the early Pleistocene affecting a series of Llandoveryian black shales and associated syn-sedimentary phosphates.
2. Acid fluids would promote the alteration of phyllosilicates and disseminated framboidal pyrite in Llandoveryian shales as well as associated beds of syn-sedimentary phosphates, producing a general enrichment of fluids in sulphate, Fe, Al and phosphate, respectively.
3. The deposits of the Gavà area include supergene mineralisation distributed among veins that are hosted in weathered and bleached Llandoveryian shales. They are mainly comprised of supergene phosphates (e.g., variscite, perhamite, crandallite, phosphosiderite), sulphates (e.g., jarosite, alunite) and associated clay minerals (e.g., halloysite and smectite).

4. The supergene mineralisation is significantly enriched in certain CE. Such anomalous contents are related to the action of these acid and oxidised fluids associated with weathering.
5. Precipitation of supergene vein-like mineralisation is related to an increase of pH conditions in deeper parts of the profile. CE are hosted in the crystal lattice of supergene minerals.
6. Weathering processes and corresponding enrichment of CE in supergene mineralisation at the Gavà deposit can be used as an example to explore CE in primary phosphates affected by weathering worldwide.

Author Contributions: Conceptualization, Y.D.-A., M.C., J.C.M. and A.C.; Methodology, Y.D.-A., M.C., E.T., C.V.-d.-B. and S.E.J.-V.; Software, E.T. and S.E.J.-V.; Validation, Y.D.-A., M.C., J.B., J.C.M., A.C., C.V.-B.; Formal Analysis, Y.D.-A., M.C., E.T. and S.E.J.-V.; Investigation, Y.D.-A., M.C., J.C.M., A.C., I.D.-O., D.F.-L., A.A. and M.P.; Resources, J.B., M.C., J.C.M. and J.A.P.; Data Curation, Y.D.-A., E.T. and C.V.-d.-B.; Writing—Original Draft Preparation, M.C., Y.D.-A. and J.C.M.; Writing—Review & Editing, Y.D.-A., M.C., A.C., J.C.M. and C.V.-d.-B.; Visualization, M.C.; Supervision, J.C.M., M.C. and A.C.; Project Administration, J.C.M., J.B., M.C., J.A.P. and E.T.; Funding Acquisition, Y.D.-A., M.C., E.T., J.B., J.C.M. and J.A.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This paper has been funded by projects 2014 SGR 1661 and 2014/100820 of the Generalitat de Catalunya.

Acknowledgments: We would like to thank to the Municipality of Gavà and the Museum of Gavà for their invaluable help in the study of the archaeological sites. Some of the samples used in this study were provided by the mineralogy collections of the Universitat de Barcelona and the Museu de Ciències Naturals de Barcelona. Xavier Llovet, David Artiaga, and Javier Veigas from the CCiT-UB provided assistance in the EPMA and SEM/FE-SEM analyses. Preparation of samples and thin sections were carried out by Gerard Lucena at the Laboratory of Geological and Paleontological Preparation of the Museu de Ciències Naturals de Barcelona.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. European Commission. Report on critical raw materials or the EU. In *Report of the Ad hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials*; European Commission: Brussels, Belgium, 2017; Available online: <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/10010/attachments/1/translations/en/renditions/native> (accessed on 20 November 2019).
2. Chakhmouradian, A.R.; Wall, F. Rare earth elements: Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements* **2012**, *8*, 333–340. [[CrossRef](#)]
3. Hein, J.R.; Mizell, K.; Koschinsky, A.; Conrad, T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* **2013**, *51*, 1–14. [[CrossRef](#)]
4. Weng, Z.; Jowitt, S.M.; Mudd, G.M.; Haque, N. A detailed assessment of global rare earth element resources: Opportunities and challenges. *Econ. Geol.* **2015**, *110*, 1925–1952. [[CrossRef](#)]
5. Graedel, T.E.; Harper, E.M.; Nassar, N.T.; Nuss, P.; Reck, B.K. Criticality of metals and metalloids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 4257–4262. [[CrossRef](#)]
6. Binnemans, K.; Jones, P.T.; Müller, T.; Yurramendi, L. Rare earths and the balance problem: How to deal with changing markets? *J. Sustain. Metall.* **2018**, *4*, 126–146. [[CrossRef](#)]
7. Goodenough, K.M.; Schilling, J.; Jonsson, E.; Kalvig, P.; Charles, N.; Tuduri, J.; Deady, E.A.; Sadeghi, M.; Schiellerup, H.; Müller, A.; et al. Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geol. Rev.* **2016**, *72*, 838–856. [[CrossRef](#)]
8. Aiglsperger, T.; Proenza, J.A.; Zaccarini, F.; Lewis, J.F.; Garuti, G.; Labrador, M.; Longo, F. Platinum group minerals (PGM) in the Falcondo Ni laterite deposit, Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). *Mineral. Dep.* **2015**, *50*, 105–123. [[CrossRef](#)]
9. Aiglsperger, T.; Proenza, J.A.; Lewis, J.F.; Labrador, M.; Svojtka, M.; Rojas-Purón, A.; Longo, F.; Durisová, J. Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.* **2016**, *73*, 127–147. [[CrossRef](#)]
10. Berger, A.; Janots, E.; Gnos, E.; Frei, R.; Bernier, F. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. *Appl. Geochem.* **2014**, *41*, 218–228. [[CrossRef](#)]

11. Eliopoulos, D.; Economou, G.; Tzifas, I.; Papatrechas, C. The potential of rare earth elements in Greece. In Proceedings of the 1st European Rare Earth Resources Conference ERES, Milos, Greece, 4–7 September 2014; pp. 308–316.
12. Gamaletsos, P.N.; Godelitsas, A.; Filippidis, A.; Pontikes, Y. The Rare Earth Elements Potential of Greek Bauxite Active Mines in the Light of a Sustainable REE Demand. *J. Sustain. Metall.* **2018**, *5*, 1–28. [[CrossRef](#)]
13. Hoshino, M.; Sanematsu, K.; Watanabe, Y. REE mineralogy and resources. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; Volume 49, pp. 129–291.
14. Mihajlovic, J.; Rinklebe, J. Rare earth elements in German soils—A review. *Chemosphere* **2018**, *205*, 514–523. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Reinhardt, N.; Proenza, J.A.; Villanova-de-Benavent, C.; Aiglsperger, T.; Bover-Arnal, T.; Torr , L.; Salas, R.; Dziggel, A. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (REE) in Bauxitic Ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain. *Minerals* **2018**, *8*, 562. [[CrossRef](#)]
16. Tzifas, I.T.; Godelitsas, A.; Magganas, A.; Androulakaki, E.; Eleftheriou, G.; Mertzimekis, T.J.; Perraki, M. Uranium-bearing phosphatized limestones of NW Greece. *J. Geo. Exp.* **2004**, *143*, 62–73. [[CrossRef](#)]
17. Walter, A.V.; Nahon, D.; Flicoteaux, R.; Girard, J.P.; Melfi, A. Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1995**, *136*, 591–596. [[CrossRef](#)]
18. Laveuf, C.; Cornu, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* **2009**, *154*, 1–12. [[CrossRef](#)]
19. Sanematsu, K.; Moriyama, T.; Sotouky, L.; Watanabe, Y. Mobility of rare earth elements in basalt-derived laterite at the Bolaven Plateau, southern Laos. *Resour. Geol.* **2011**, *61*, 140–158. [[CrossRef](#)]
20. Camprubí, A.; Costa, F.; Melgarejo, J.C. Mineralizaciones de fosfatos férrico-alumínicos de Gav  (Catalunya): Tipolog a. *Bol. Geol. Min.* **1994**, *105*, 444–453.
21. Camprubí, A.; Melgarejo, J.C.; Proenza, J.A.; Costa, F.; Bosch, J.; Estrada, A.; Borrell, F.; Yushkin, N.P.; Andreichev, V.L. Mining and geological knowledge during the Neolithic: A geological study on the variscite mines at Gavà, Catalonia. *Episodes* **2003**, *26*, 295–301. [[CrossRef](#)]
22. Costa, F.; Camprubí, A.; Melgarejo, J.C. Aproximació geológica a las minas neolíticas de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Cataluña). *Bol. Geol. Min.* **1994**, *105*, 436–443.
23. Gimeno, D.; Fernández-Turiel, J.L.; Villalba, M.J.; Edo, M.; Blasco, A. Complejo minero de Can Tintorer, Gavà: Geología y técnicas de explotación en el IV milenio. *Rubricatum* **1995**, *1*, 259–263.
24. Melgarejo, J.C.; Cirera, M.C.; Proenza, J. Estudi geològic i mineralògic de mines de l' poca neolítica a la Serra de Les Ferreres (Mines de Gavà). *Rubricatum* **2009**, *4*, 47–61.
25. Díaz-Acha, Y.; Melgarejo, J.C.; Bosch, J.; Andrazini, A.; Pastor, M.; Pujol-Sol , N.; Campeny, M.; Torró, L.; Villanova-de-Benavent, C.; Castillo-Oliver, M.; et al. The Neolithic variscite mines of Gavà, Catalonia: Criteria for mineral exploration and exploitation in the Prehistory. *Bol. Soc. Geol. Mex.* **2019**, *71*, 83–319. [[CrossRef](#)]
26. Alonso, M.; Edo, M.; Gordo, L.; Millán, M.; Villalba, M.J. Explotación minera neolítica en Can Tintoré (Gavà, Barcelona). *Pyrenae* **1978**, *13–14*, 7–14.
27. Villalba, M.J.; Ba ololas, L.; Arenas, J.; Alonso, M. Les mines neolítiques de can Tintorer. Gavà. Excavacions 1978-1980: Barcelona, Catalonia, Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya. *Excavacions Arqueològiques a Catalunya* **1986**, *6*, 203.
28. Villalba, M.J.; Blasco, A.; Edo, M.; Ba ololas, L.; Arenas, J. Minería neolítica: Can Tintorer, una aportación fundamental. *Revista de Arqueologia* **1989**, *96*, 13–24.
29. Villalba, M.J.; Ba ololas, L.; Arenas, J. Can Tintorer (Gav , Catalunya): Une exploitation néolithique de phosphates et silicates. *Cahiers du Quaternaire* **1990**, *17*, 275–285.
30. Blasco, A.; Edo, M.; Villalba, M.J. Les perles en Callaïs du Sud de la France proviennent-elles des Mines de Can Tintorer? Le Chalcolithique en Languedoc, ses relations extra-regionales (Saint Mathieu de Tr viers, 1990). In *Archéologie en Languedoc*; Fédération Archéologique de l'Hérault: Hérault, France, 1991; pp. 279–289.
31. Blasco, A.; Villalba, M.J.; Edo, M. Cronologia del complex miner de Can Tintorer. Aportacions a la periodització del Neolític mitjà català. In *9  Col-loqui Internacional d'Arqueologia de Puigcerdà*; Institut d'Estudis Ceretans: Puigcerdà, Spain, 1992; pp. 215–219.
32. Bosch, J.; Estrada, A.; Noain, M.J. Minería neolítica en Gavà (Baix Llobregat, Barcelona). *Trabajos de Prehistoria* **1996**, *53*, 59–71. [[CrossRef](#)]

33. Villalba, M.J. Le gîte de variscite de Can Tintorer: Production, transformation, et circulation du minéral vert. In *Matériaux, Productions, Circulations du Néolithique à L'âge du Bronze*; Guilaine, J., Ed.; Éditions Errance: Paris, France, 2002; pp. 115–129.
34. Borrell, F.; Estrada, A. Elements ornamentals neolítics de variscita trobats a les mines 83 i 85 de Gavà, in. In *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres). Anys 1998–2009. De la variscita al ferro: Neolític i antiguitat*; Bosch, J., Borrell, F., Eds.; Rubricatum: Barcelona, Spain, 2009; Volume 4, pp. 171–181.
35. Borrell, F.; Orri, E. Excavacions arqueològiques a la serra de les Ferreres, Mines Prehistòriques de Gavà, in *L'Arqueologia a Gavà. Homenatge a Alícia Estrada: Gavà, Catalonia, Ajuntament de Gavà/Amics del Museu de Gavà. Col·lecció La Nostra Gent* **2009**, *5*, 67–86.
36. Borrell, F.; Bosch, J. Las minas de variscita de Gavà (Barcelona) y las redes de circulación en el Neolítico. *Rubricatum* **2012**, *5*, 315–322.
37. Blasco, M.; Borrell, M.; Bosch, J. Las minas prehistóricas de Gavà (Barcelona): Un ejemplo de estudio, conservación y presentación pública de un yacimiento arqueológico. *Trabajos de Prehistoria* **2000**, *57*, 77–87. [[CrossRef](#)]
38. Díaz-Acha, Y.; Campeny, M.; Melgarejo, J.C.; Bosch, J.; Lehib, S.; Torró, L.; Proenza, J.A.; Castillo-Oliver, M.; Camprubí, A.; Villanova-de-Benavent, C.; et al. Geological context of the historic and prehistoric iron mines in the Gavà area, Catalonia, NE Iberian peninsula. *Bol. Soc. Geol. Mex.* **2019**, *71*, 321–342.
39. Anadón, P.; Colombo, F.; Esteban, M.; Marzo, M.; Robles, S.; Santanach, P.; Solé Sugrañés, L. Evolución tectonoestratigráfica de los Catalánides. *Acta Geol. Hisp.* **1979**, *14*, 242–270.
40. Guimerà, J. Palaeogene evolution of deformation in the north-eastern Iberian peninsula. *Geol. Mag.* **1984**, *121*, 413–420. [[CrossRef](#)]
41. Santanach, P.; Casas, J.M.; Gratacós, O.; Liesa, M.; Muñoz, J.A.; Sàbat, F. Variscan and Alpine structure of the hills of Barcelona: Geology in an urban area. *J. Iber. Geol.* **2011**, *37*, 121–136.
42. Julivert, M.; Duran, H. Paleozoic stratigraphy of the Central and Northern part of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain). *Acta Geol. Hisp.* **1990**, *25*, 3–12.
43. Julivert, M.; Duran, H.; Rickards, R.B.; Chapman, A.J. Siluro–Devonian graptolite stratigraphy of the Catalonian Coastal Ranges. *Acta Geol. Hisp.* **1985**, *20*, 199–207.
44. Salvador, P.; Fayos, J. Some aspects of the structural relationship between “Messbach-type” and “Lucin-type” variscites. *Am. Miner.* **1972**, *57*, 36–44.
45. Taylor, S.R. McLennan, S.M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*; Blackwell: Oxford, UK, 1985.
46. Leythaeuser, D. Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1973**, *37*, 113–120. [[CrossRef](#)]
47. Clayton, J.L.; Swetland, P.J. Subaerial weathering of sedimentary organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1978**, *42*, 305–312. [[CrossRef](#)]
48. Littke, R.; Klusmann, U.; Krooss, B.; Leythaeuser, D. Quantification of loss of calcite, pyrite and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55*, 3369–3378. [[CrossRef](#)]
49. Dill, H.G.; Busch, K.; Blum, N. Chemistry and origin of veinlike phosphate mineralization, Nuba Mts. (Sudan). *Ore. Geol. Rev.* **1991**, *6*, 9–24. [[CrossRef](#)]
50. Dill, H.G. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: A review. *Earth Sci. Rev.* **2001**, *53*, 25–93. [[CrossRef](#)]
51. Wilkin, R.T.; Barnes, H.L. Formation processes of framboidal pyrite. *Geoch. Cosm. Ac.* **1996**, *61*, 323–339. [[CrossRef](#)]
52. Soliman, M.F.; El Goresy, A. Framboidal and idiomorphic pyrite in the upper Maastrichtian sedimentary rocks at Gabal Oweina, Nile Valley, Egypt: Formation processes, oxidation products and genetic implications to the origin of framboidal pyrite. *Geoch. Cosm. Ac.* **2012**, *90*, 195–220. [[CrossRef](#)]
53. Stroffregen, R.E.; Alpers, C.N. Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits: Products of apatite destruction during advanced alteration. *Can. Min.* **1987**, *25*, 201–211.
54. Petsch, S.T.; Berner, R.A.; Eglinton, T.I. A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Org. Geochem.* **2000**, *31*, 475–487. [[CrossRef](#)]

55. Petsch, S.T.; Edwards, K.J.; Eglinton, T.I. Microbial transformation of organic matter in black shale and implications for global biogeochemical cycles. *Palaeogeog. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **2005**, *219*, 157–170. [[CrossRef](#)]
56. Liu, Y.; Zhang, J.; Tang, X.; Yang, C.; Tang, S. Weathering characteristics of the Lower Paleozoic black shale in northwestern Guizhou Province, south China. *J. Earth Syst. Sci.* **2016**, *125*, 1061–1078. [[CrossRef](#)]
57. Jambor, J.L.; Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In *Sulfate Minerals—Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*; Reviews in Mineralogy & Geochemistry; Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Eds.; Mineralogical Society of America: Washington, DC, USA, 2000; Volume 40, pp. 305–393.
58. Liu, F.; Liu, Z.; Li, Y.; Wilson, B.P.; Lundström, M. Behavior of gallium and germanium associated with zinc sulfide concentrate in oxygen pressure leaching. *Phys. Prob. Min. Process.* **2017**, *53*, 1047–1060.
59. Tuttle, M.L.W.; Breig, G.N.; Goldhaber, M.B. Weathering of the New Albany Shale, Kentucky: II. Redistribution of minor and trace elements. *App. Geochem.* **2009**, *24*, 1565–1578. [[CrossRef](#)]
60. Seward, T.M.; Williams-Jones, A.; Migdisov, A. The Chemistry of Metal Transport and Deposition by Ore-Forming Hydrothermal Fluids. *Treatise Geochem.* **2014**, *13*, 29–57.
61. Wood, S.A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.* **1990**, *82*, 159–186. [[CrossRef](#)]
62. Migdisov, A.; Williams-Jones, A.; Brugger, J.; Caporuscio, F. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chem. Geol.* **2016**, *439*, 13–42. [[CrossRef](#)]
63. Migdisov, A.; Guo, X.; Nisbet, H.; Xu, H.; Williams-Jones, A. Fractionation of REE, U, and Th in natural ore-forming hydrothermal systems: Thermodynamic modeling. *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *128*, 305–319. [[CrossRef](#)]
64. Andersson, S. *Formation of Hydrothermal REE-Phosphate Deposits*; Helsingin Yliopisto: Helsinki, Finland, 2019; p. 53.
65. Christmann, P. A forward look into rare earth supply and demand: A role for sedimentary phosphate deposits? *Procedia Eng.* **2014**, *83*, 19–26. [[CrossRef](#)]
66. Sherman, D.M.; Ragnarsdottir, K.V.; Oelkers, E.H. Antimony transport in hydrothermal solutions: An EXAFS study of antimony (V) complexation in alkaline sulfide and sulfide-chloride brines at temperatures from 25 °C to 300 °C at P_{sat}. *Chem. Geol.* **2000**, *167*, 161–167. [[CrossRef](#)]
67. Krupka, K.M.; Serne, R.J. *Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments*; Pacific Northwest National Laboratory: Washington, DC, USA, 2002; Volume PNNL-14126, p. 95.
68. Kim, Y.; Wolf, A.S.; Becker, U. Thermodynamic mixing properties of alunite supergroup minerals: Quantum-mechanical modeling and thermodynamic analysis of sulfate, chromate, selenate, phosphate, and arsenate solid solutions, as well as uranyl incorporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2019**, *248*, 138–160. [[CrossRef](#)]
69. Orris, G.J.; Grauch, R.I. *Rare Earth Element Mines, Deposits, and Occurrences*; Open-File Report 02-189; US Geological Survey: Reston, VA, USA, 2002; p. 167.
70. Wood, S.A.; Samson, I.M. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol. Rev.* **2006**, *28*, 57–102. [[CrossRef](#)]
71. Lixin, J.; Ma, L.; Dere, A.; White, T.; Mathur, R.; Brantley, S. REE mobility and fractionation during shale weathering along climate gradient. *Chem. Geol.* **2017**, *466*, 352–379.
72. Mariano, A.N.; Mariano, A.N., Jr. Rare earth mining and exploration in North America. *Elements* **2012**, *8*, 369–376. [[CrossRef](#)]
73. Emsbo, P.; McLaughlin, P.I.; Breit, G.N.; du Bray, E.A.; Koenig, A.E. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? *Gondwana Res.* **2015**, *27*, 776–785. [[CrossRef](#)]
74. Lottermoser, B.G. Rare-earth element mineralization within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos* **1990**, *24*, 151–167. [[CrossRef](#)]
75. Bao, Z.; Zhao, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geol. Rev.* **2008**, *33*, 519–535. [[CrossRef](#)]

76. Torró, L.; Proenza, J.A.; Aiglsperger, T.; Bover-Arnal, T.; Villanova-de-Benavent, C.; Rodríguez-García, D.; Ramírez, A.; Rodríguez, J.; Mosquea, L.A.; Salas, R. Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.* **2017**, *89*, 114–131. [[CrossRef](#)]
77. Nechaev, V.P.; Chekryzhov, I.Y.; Vysotskiy, S.V.; Ignatiev, A.V.; Velivetskaya, T.A.; Tarasenko, I.A.; Agoshkov, A.I. Isotopic signatures of REY mineralization associated with lignite basins in South Primorye, Russian Far East. in: Special Issue on the Metallogeny of the Russian Far East. *Ore Geol. Rev.* **2018**, *103*, 68–77. [[CrossRef](#)]
78. Liu, X.; Wang, Q.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, Y. Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions. *Ore Geol. Rev.* **2016**, *75*, 100–115. [[CrossRef](#)]
79. Proenza, J.A.; Aiglsperger, T.; Villanova-de-Benavent, C.; Torró, L.; Rodríguez, D.; Ramírez, A.; Rodríguez, J. Discovery of REE minerals hosted in karst bauxite ores from the Sierra de Bahoruco, Pedernales, Dominican Republic. In Proceedings of the 14th SGA Biennial Meeting, Québec City, QC, Canada, 20–23 August 2017; Volume 4, p. 5.
80. Giovannini, A.L.; Bastos, A.C.; Porto, C.G.; Pereira, V.P.; Takehara, L.; Barbanson, L.; Bastos, P.H.S. Mineralogy and geochemistry laterites from the Morro dos Seis Lagos Nb (Ti,REE) deposit (Amazonas, Brazil). *Ore Geol. Rev.* **2017**, *88*, 461–480. [[CrossRef](#)]
81. Makeev, B.A.; Makeev, A.B. Rare Earth and Strontium Aluminophosphates from the Vol-Vym Ridge of the Middle Timan. *Geol. Ore Depos.* **2011**, *53*, 657–662. [[CrossRef](#)]
82. Schlüter, J.; Malcherek, T.; Mihailova, B. Galloplumbogummite from Tsumeb, Namibia, a new member of the alunite group with tetravalent charge balance. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* **2014**, *191*, 301–309. [[CrossRef](#)]
83. Yang, H.; Li, C.; Jenkins, R.A.; Downs, R.T.; Costin, G. Kolbeckite, $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, isomorphous with metavariscite. *Acta Cryst.* **2007**, *63*, 91–92. [[CrossRef](#)]
84. Bayliss, P.; Kolitsch, U.; Nickel, E.H.; Pring, A. Alunite supergroup: Recommended nomenclature. *Min. Mag.* **2010**, *74*, 919–992. [[CrossRef](#)]
85. Shields, G.A.; Stille, P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.* **2001**, *175*, 29–48. [[CrossRef](#)]
86. Shields, G.A.; Webb, G.E. Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.* **2004**, *204*, 103–107. [[CrossRef](#)]
87. Slansky, M.; Lallemand, A.; Millot, G. La sédimentation et l'altération latéritique des formations phosphatées du gisement de Taïba (République du Sénégal). *Bull. Serv. Géol. Alsace Lorraine* **1965**, *17*, 311–324. [[CrossRef](#)]
88. Zanin, Y.N. Zones of lateritic weathering of secondary phosphorites of Altay-Sayan region. *Int. Geol. Rev.* **1968**, *10*, 1119–1127. [[CrossRef](#)]
89. Flicoteaux, R.; Nahon, D.; Paquet, H. Génèse des phosphates alumineux à partir des sédiments argilo-phosphatés du Tertiaire de Lam-Lam (Sénégal): Suite minéralogique. Permanences et changements de structures. *Sci. Géol. Bull.* **1977**, *30*, 153–174. [[CrossRef](#)]
90. Flicoteaux, R. Genese des phosphates alumineux du Sengal occidental, etapes et guides de l'alteration. *Sci. Geol. Mem.* **1982**, *67*, 292–317.
91. Nriagu, J.O.; Moore, P.B. *Phosphate Minerals*; Springer: Berlin, Germany, 1984; 442p.
92. Zohar, E.; Moshkovitz, S. A Campanian-Maastrichtian unconformity in the Arad Basin, NE Negev, Israel. *Geol. Sur. Israel Cur. Res.* **1983**, *1984*, 56–59.
93. Van Kauwenbergh, S.J.; Cathcart, J.B.; McClellan, G.H. Mineralogy and alteration of the phosphate deposits of Florida. *US Geol. Surv. Bull.* **1990**, *1914*, 45.
94. Abed, A.M.; Kraishan, G.M. Evidence for shallow marine origin of a Monterey-Formation-Type chert phosphorite dolomite sequence: Amman Formation (Late Cretaceous) central Jordan. *Facies* **1991**, *24*, 25–38. [[CrossRef](#)]
95. Trappe, J. Stratigraphy, facies distinction and paleogeography of the marine Paleogene from the western High Atlas, Morocco. *Ne. Jah. Geol. Pal. Abh.* **1991**, *180*, 279–321.
96. Prian, J.P. Phosphate deposits of the Senegal-Mauritania-Guinea Basin (West Africa): A review. *Procedia Eng.* **2014**, *83*, 27–36. [[CrossRef](#)]



Anexo 4

Artículo 4

Díaz-Acha, Y.; Campeny, M.; Casas, L.; Di Febo, R.; Ibañez-Insa, J.; Jawhari, T.; Bosch, J.; Borrell, F.; Jorge-Villar, S.E.; Greneche, J.-M.; et al. Colours of Gemmy Phosphates from the Gavà Neolithic Mines (Catalonia, Spain): Origin and Archaeological Significance. *Minerals*, 2022, 12(3), 386.

1 Article

2 **Colours of gemmy phosphates from the Gavà Neolithic mines**
3 **(Catalonia, Spain): origin and archaeological significance**4 **Yael Díaz-Acha**^{1,*}, **Marc Campeny**¹, **Lluís Casas**², **Roberta di Febo**³, **Jordi Ibañez-Insa**⁴, **Tariq Jawhari**⁵, **Josep**
5 **Bosch**⁶, **Ferran Borrell**⁷, **Susana Esther Jorge-Villar**⁸, **Jean-Marc Greneche**⁹, **Esperança Tauler**¹⁰ and **Joan Carles**
6 **Melgarejo**¹⁰7 ¹ Museu de Ciències Naturals de Barcelona, Parc de la Ciutadella s/n, 08003 Barcelona, Spain8 ² Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Edifici C, 08193 Cerdanyola del Va-
9 llès, Spain; lluis.casas@uab.cat10 ³ Institut Català d'Arqueologia Clàssica (ICAC), Plaça d'en Rovellat, 43003 Tarragona, Catalonia, Spain; rdi-
11 febo@icac.cat12 ⁴ Geosciences Barcelona (GEO3BCN), Spanish Council for Scientific Research (CSIC), Lluís Solé i Sabarís s/n,
13 08028 Barcelona, Spain; jibanez@geo3bcn.csic.es14 ⁵ Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, Lluís Solé i Sabarís, 08028 Barcelona, Spain.15 ⁶ Museu de Gavà, Plaça de Dolors Clua 13, 08850 Gavà, Barcelona, Spain16 ⁷ Spanish National Research Council (IMF-CSIC), Egipcíacques 15, 08001 Barcelona, Spain17 ⁸ National Research Center on Human Evolution, CENIEH, Burgos, Spain18 ⁹ Institut des Molécules et Matériaux du Mans, IMMM UMR CNRS 6283 Le Mans Université, 72085 Le Mans
19 Cedex 9, Le Mans, France20 ¹⁰ Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat
21 de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain22 * Correspondence: ydiaz@bcn.cat; Tel: +34-93-256-2185
2324 **Citation:** Díaz-Acha, Y.; Campeny,
25 M.; Casas, L.; Febo, R.d.; Ibañez-
26 Insa, J.; Jawhari, T.; Bosch, J.; Borrell,
27 F.; Jorge-Villar, S.E.; Greneche, J.-M.;
28 et al. Colours of gemmy phosphates
29 from the Gavà Neolithic mines (Cata-
30 lonia, Spain): origin and archaeo-
31 logical significance. *Minerals* **2022**,
32 *11*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>

33 Academic Editor(s):

34 Received: date

35 Accepted: date

36 Published: date

37 **Publisher's Note:** MDPI stays neu-
38 tral with regard to jurisdictional
39 claims in published maps and institu-
40 tional affiliations.41 **Copyright:** © 2022 by the authors.
42 Submitted for possible open access
43 publication under the terms and con-
44 ditions of the Creative Commons At-
45 tribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)
46

Abstract: In the Neolithic Gavà mines, variscite and turquoise were exploited for ornaments manu-
47 facture, although some prospective pits and tunnels were dug on other similar greenish minerals as
smectite or kandite. A 3-D study of the distribution of mineral phases allows to determine the pa-
rameters involved on variscite colours. Methods comprise quantitative colourimetry, thin section
petrography, SEM-BSE-EDS, EMPA, XRD, Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. Map-
ping of the mines indicates that colour is not directly dependent on depth. Although, variscite from
Gavà is poor in Cr³⁺ and V³⁺, compared with gemmy variscite from other localities, the deep green
samples content the highest values of Cr³⁺. In the case of cryptocrystalline mixtures with jarosite,
phosphosiderite or goethite, variscite tends to acquire a greenish brown to olivaceous hue. If white
minerals as quartz, kandite, crandallite or alunite are involved in the mixtures, variscite and tur-
quoise colours become paler.

Keywords: colour; variscite; turquoise; phosphates; Neolithic mines; Gavà

1. Introduction

Colour is a very noticeable feature of minerals. Sometimes it can be a powerful diag-
nostic property but in other cases is very variable and unreliable. There are several causes
that control minerals colouration. Most of them are related to electronic transitions [1],
e.g., crystal field transitions within a chromophore element [2], such as Cr, Mn, Fe, Co, Ni,
Cu or V, charge transfer between elements [3,4], and colour centres associated to structural
defects [5]. Physical impurities and fine intergrowth structures can also be a source of
colour.

Variscite (AlPO₄·2H₂O) is a common supergene hydrated aluminium phosphate
which occurs as phanero-crystalline and cryptocrystalline aggregates. Based on the stoi-
chiometric composition, variscite should be colourless, but this is extremely rare and gen-

erally presents very strong colours. Phanero-crystalline variscite is scarce and tends to occur as a weathering product of Mn-rich evolved granite pegmatites, forming radial aggregates filling cavities or veinlets. This variety presents a typical vitreous lustre with intense emerald green or red colourations. The cause of its colour is attributed to the substitution of Al by Fe³⁺, Mn²⁺ or Mn³⁺ [6,7]. Similar red or pinkish aggregates are observed in some occurrences produced by weathering of manganese ores; in such cases, colours are attributed to slight substitutions of Al by Mn²⁺ [8,9]. However, the most striking variety, historically known as calaite, is cryptocrystalline. It presents a waxy lustre and is typically coloured in different shades of green, including apple, brownish, yellowish or bluish tones, which can remember those of turquoise. This variety of variscite have been used in the manufacture of ornaments since the Neolithic times in many areas of Western Europe, where corresponding mining sites have been also found. Significant examples of these prehistorical use of variscite have been reported in northern Portugal [10], France [11] and Spain [12,13,14,15]. In fact, variscite was also mined during pre-Hispanic times in South America [16,17] and more recently in North America [18] and Australia [19].

Hence, the study of variscite and associated mineral phases can provide interdisciplinary information related to the fields of Mineralogy, Economic Geology and Archaeology. In the latter, their characterization and the corresponding study of colours can provide significant data about the source area of archaeological remains and ornaments, among other reasons (e.g., development of exchange networks, construction of cultural identities). Moreover, changes in variscite colour were attributed to the grade of Fe oxidation [20] and could therefore provide information about the level of finding into a single deposit [21]. First works focused on the study of variscite colouration indicated that typical greenish colour was probably produced by the occurrence of chromophores such as Cr³⁺ [22]. Other authors also pointed out that this colouration could be also generated by the presence of V⁴⁺ [23,24] or V³⁺ [2,25]. Lately, a systematic study comparing variscite samples from three different European localities concluded that octahedral Cr³⁺ was the probable responsible of variscite green tone [26].

However, there are some evidences suggesting that variscite green colour is not only related to the presence of compositional structural impurities (chromophores) but also associated to crystalline defects. In fact, there exist two different polymorphic types of variscite: Messbach-type and Lucin-type. Difference between both polytypes is related to the structural position of water molecules: W1 and W2. The W2 molecules are bonded through a single H-bond, while W1 is doubly bonded to the lattice through H-bonds. The W1:W2 ratio varies from 1:1 in the Lucin-type to 3:1 in the Messbach-type [27]. Considering the difference between both polytypes, is well-known that variscite can be turned from Messbach-type to Lucin-type by a continuous exposure to a halogen lamp that simulates sunlight [28]. This polymorphic change also generates a significant loss of colour, suggesting that structural variations can also affect variscite colouration.

The present work is focused in the study of colour and chemical characterization of the variscite from the Gavà area (Catalonia, NW Spain). In the vicinity of this locality, variscite was exploited during the Neolithic age in a unique and outstanding underground mining complex that was active between 4200 and 3600 cal. BC and is considered one of the most ancient evidences of underground mining in Europe [29-41]. It is estimated that several hectares in the Gavà area were affected by mining activity but only few tens of mines have been totally or partially excavated among the more than 100 shafts or galleries identified in the area [42]. Mining structures vary in complexity and size from short (2-3 meters depth) shafts, vertical or sub-vertical, which evolved to complex mining structures reaching a depth of up to 15 meters, to chambers and horizontal tunnel-shaped galleries at different levels [20,43- 46].

In Gavà, variscite is typically featured by having a wide spectrum of green tones: whitish, olive green, moss green, apple green or also bluish green. This strong colour fan can be perfectly distinguished observing geological fresh samples but also in the recovered Neolithic ornaments and jewellery (beads, perforated plaquettes, pendants and

'medals') found during the archaeological excavations [36,37,40-42,44,47,48]. However, the Gavà variscite is poor in Cr^{3+} and V^{3+} compared to other samples from several European localities such as Pannecé (France) or Palazuelo de las Cuevas, San Vicente and El Bostal (Zamora, Spain) [49]. Therefore, the real causes of the Gavà variscite colour variation are still unknown. Then, in the present work, we have analysed and compared geological materials and archaeological samples from the Gavà area to identify the causes of variscite colouration and to go forward in the implications for the study and interpretation of the archaeological remains.

2. Geological Settings

The Gavà municipality is located at the NE sector of the Iberian Peninsula, 20 km SE from the city of Barcelona (Figure 1). The Gavà area is part of the Catalan Coastal Ranges (CCR). The CCR is a NE-SW mountain range flanked by the Ebro Basin to the NW and by the Mediterranean Sea to the SE. It is divided by two parallel mountain systems (Litoral and Prelitoral), separated by the Prelitoral Depression [50,51] (Figure 1). The current relief of the CCR was formed during the Alpine orogeny (late Eocene) but the outcropping materials are part of the Palaeozoic basement that was already deformed and metamorphosed during the Hercynian orogeny [52] (Figure 1). In the CCR, variscite outcrops are common; however, only the Gavà mines are recognized as a source of this material during the Neolithic period [43-45].

Two main geological units are distinguished in the CCR reliefs: (1) a Paleozoic basement and (2) an unconformably-lying Mesozoic sedimentary cover. The basement is made up by metasedimentary series (Cambrian to Mississippian) folded and metamorphosed during the Hercynian orogeny and intruded by Permian granitoids. The rift basins, as a result of the compressive faulting during the Alpine orogeny followed by extensional faulting during the Neogene, were filled by syntectonic Neogene sediments [52] (Figure 1).

Gavà sits on the Palaeozoic folded and metamorphosed basement, covered at the NW by unconformably-lying Mesozoic sediments. This ensemble of materials, on its turn, is unconformably covered by Quaternary calcrete and reddish clays with carbonate nodules, up to 3 m thick [43,53].

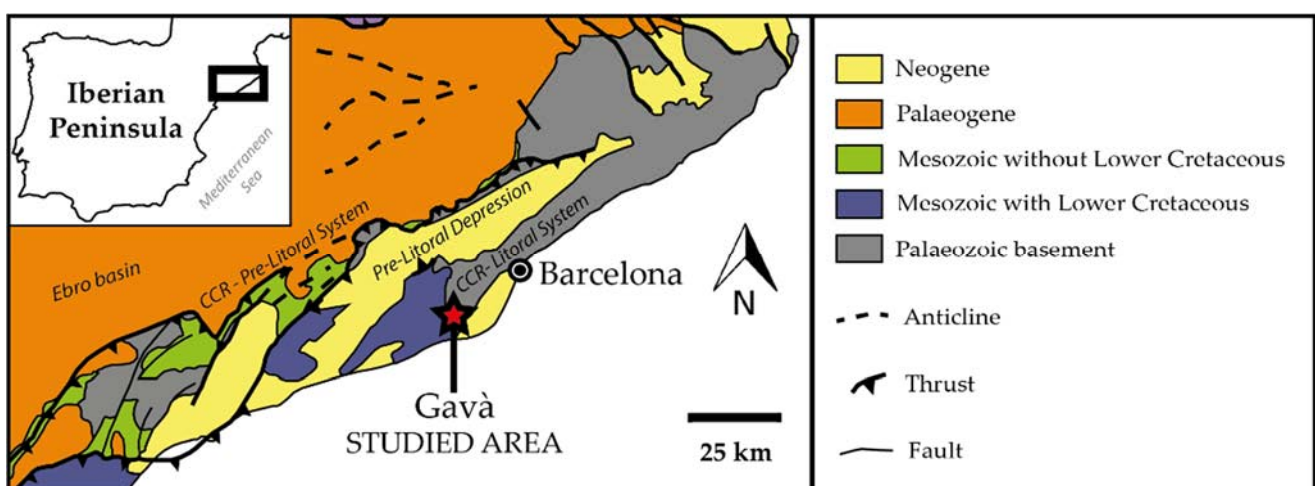


Figure 1. Location map of the study area including the main geological units of the Catalan Coastal Ranges (CCR).

Supergene mineralizations are only hosted in the Silurian series of the Paleozoic basement. These correspond to sulphide-rich black shales, dated as Llandoveryan, interbedded with centimetre-thick layers and nodules of fluorapatite and chert [20,43–46,54]. These rocks are pale greyish in surface outcrop and, below the Quaternary unconformity, they become progressively darker downwards and reaching the original black colour at 15 m depth. The variation of the shales colour has been attributed to the oxidation of the contained organic matter during the interaction with oxidizing acid fluids. This process, linked to weathering processes, was produced by sulphides leaching during early Pleistocene. These acid solutions also leached phosphate from the apatite beds and altered the illite from the shales, which explains the occurrence of aluminophosphates. Phosphates occur as veinlets (1 mm to 4 cm in width) or replacing the sedimentary apatite nodules and beds. Supergenic phosphates (e.g., variscite, montgomeryite, crandallite, phosphosiderite) occur along with sulphates (e.g., jarosite, alunite); they are also associated with quartz and clay minerals (e.g., halloysite and smectite) [20].

3. Study Area

The variscite mineralisations found in the Gavà area are generally revealed by Neolithic mining galleries [20,43–46]. To date, more than 100 Neolithic mines have been reported in the area, those are especially concentrated in two different sectors: Can Tintorer and Les Ferreres (Figure 2).

3.1 Can Tintorer sector

The Can Tintorer sector is located at the north of the Gavà downtown (Figure 2). Until the mid-20th century the area was not urbanized but nowadays this sector is densely built up. Therefore, the labours of several Neolithic mines were buried under recent sediments and covered by modern constructions. Even so, the major number of excavated prehistorical mines (about 75) in this sector have currently been reported. The most important cluster of galleries is reasonably preserved, and it has become an on-site museum: the Gavà Mines Archaeological Park (GMAP). In fact, 190 samples used in the present study were obtained from the GMAP site (Figure 2).

The GMAP consists of 8 mines that can be grouped into three different areas: mines 107, 108 and 110 are located at the NE of the complex, mine 16 to the SE, while the largest mine structure, formed by mines 3, 5, 7 and 11, is located in the south (Figure 2b). This last group of mines has an approximate extension of 65 x 30 m and reached up to 15 m depth [45, 46, 20].

The mine 16, which reached a depth of 9 m, has a semi-vertical entrance shaft and it has been interpreted as a medium-to-large sized complex mining structure [42]. The shaft was filled with anthropogenic deposits which included archaeological artefacts such as fragments of variscite beads. The most remarkable finding in this mine was an anthropomorphic figure-vessel known as the Venus of Gavà [37, 40].

3.2 Les Ferreres sector

Les Ferreres is located close to west side of the Can Tintorer sector (Figure 2). It is formed by smooth positive reliefs known as Les Ferreres Range (200 m high).

The mine 85 was discovered and excavated during the year 2000 [55], when two semi-vertical shafts were dug. In the upper shaft, there were found abundant variscite manufactured items (beads, perforated plaquettes, pendants and 'medals'), among other archaeological materials [42].

Recently, between 2020 and 2021, two new archaeological exploration campaigns were carried out, focused on a new archaeological study area next to where the previous mines had been located and preliminarily termed for this study as ASA (Figure 2a). Likewise, the area was geologically sampled and mapped, one of these newly-found samples have also been used for the present study.

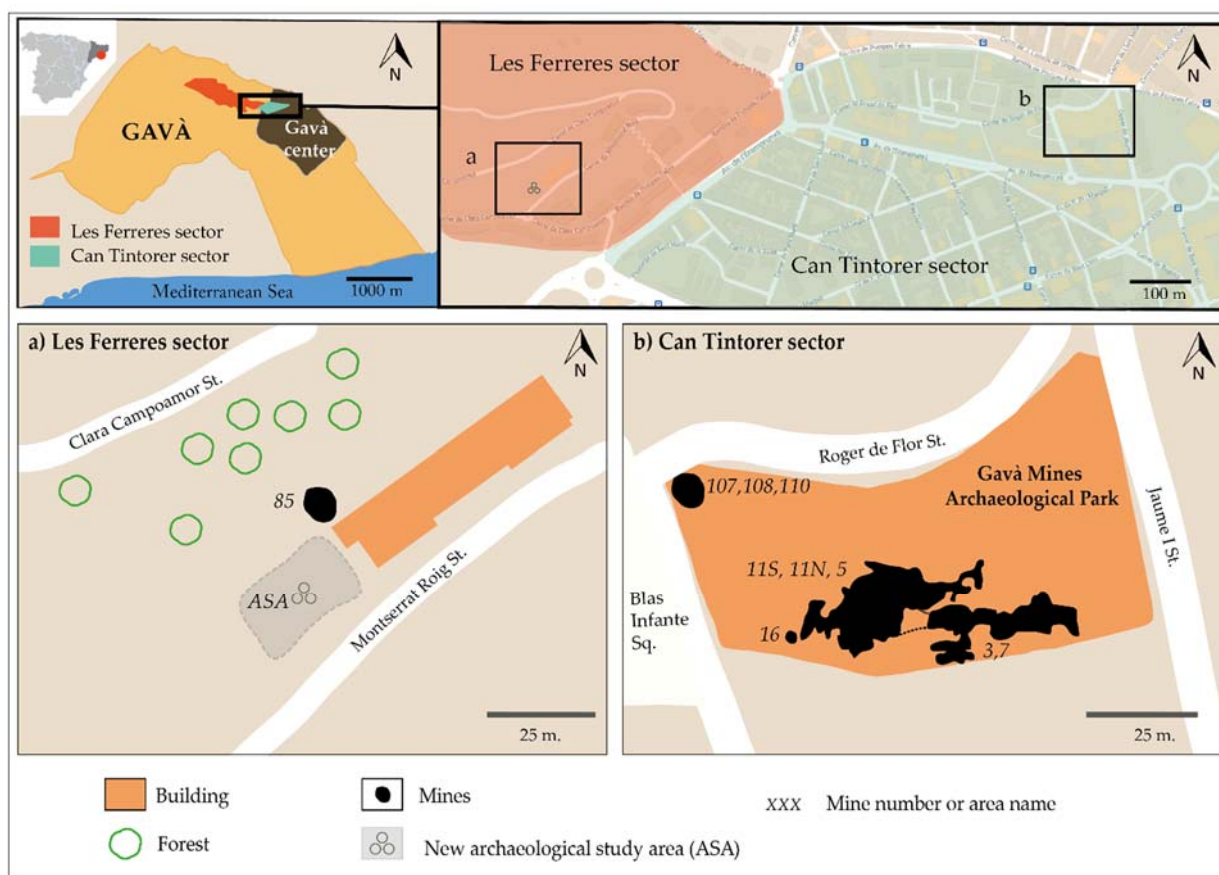


Figure 2. Geographical map of the Gavà area and location of the studied mines in the sectors of Les Ferreres and Can Tintorer. (a) Location of the mine 85 and the new archaeological study area (ASA) in Les Ferreres sector. (b) Location of the mines 3, 5, 7, 11, 16, 107, 108, 110 included in the Gavà Mines Archaeological Park (GMAP).

4. Materials and Methods

4.1. Samples

Fresh variscite samples were obtained from the walls of excavated Neolithic mines. We also studied archaeological items made of variscite found during archaeological works. Geological and archaeological studied materials are representative of the both Gavà studied sectors: Can Tintorer and Les Ferreres.

4.1.1. Mineral samples

Two geological sampling campaigns were carried out in the Gavà Mines Archaeological Park between 2017 and 2020. The sampling was mainly focused on phosphates and sulphates, but with emphasis in the collection of green minerals. Nearly 200 samples were obtained as a result of these campaigns carried out in the mines 3,5,7,11,16,107,108 and 110 (Figure 3a). All samples were collected following extensive and representative sampling criteria in depth, from the top of the mines (beginning of the bleached black shales) to base of the mines and focusing on supergene mineralization.

In addition, in the framework of a new research project, a large green phosphate nodule was found during the archaeological exploration campaign carried out between 2020 and 2021 in the ASA area from Les Ferreres sector. This unique and outstanding sample was also analysed and used in the present work (Figure 3b).

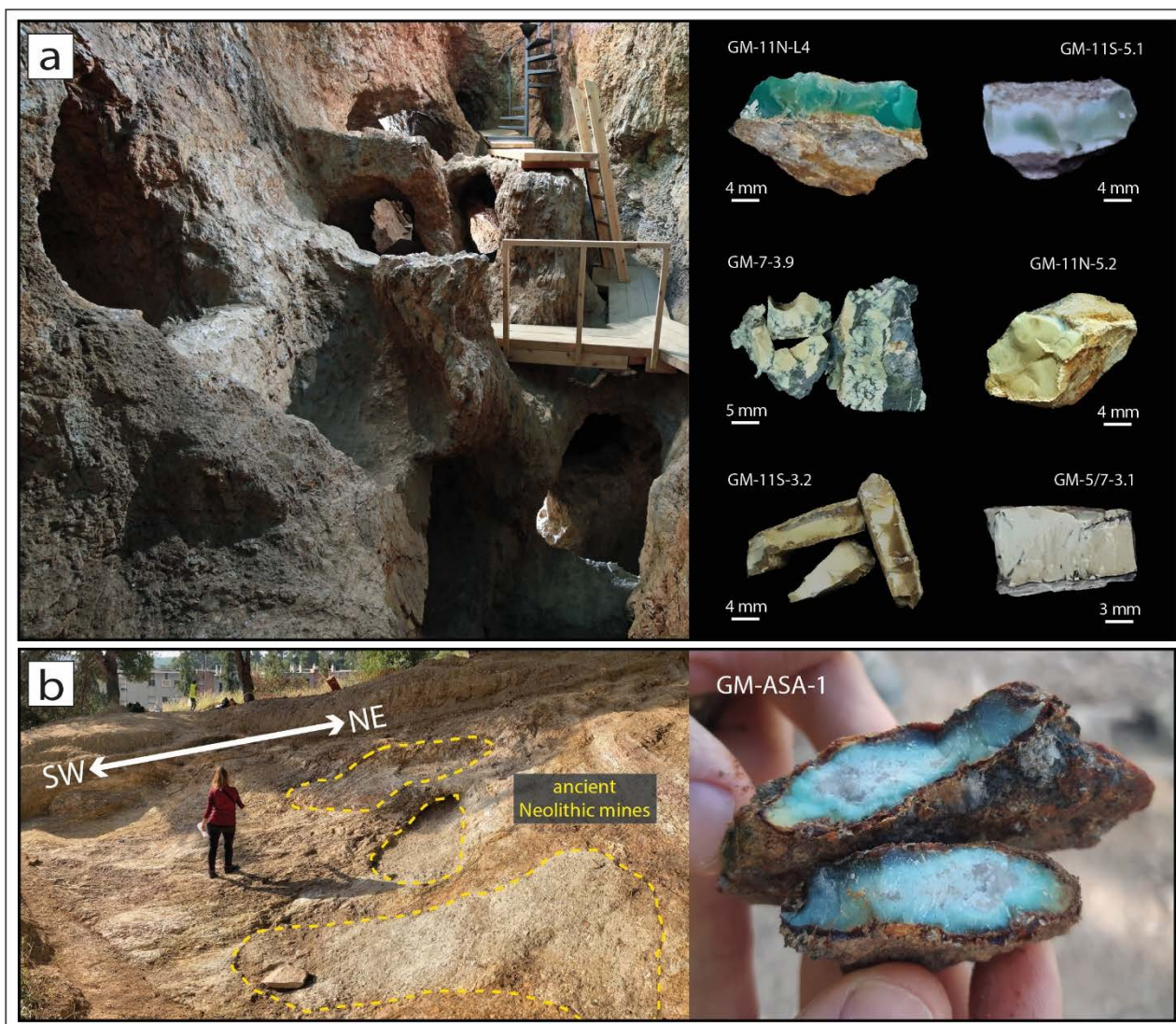


Figure 3. Detail of 7 samples (acronym: Gavà Mines (GM) - Mine name - sample number) representative of the different colours of variscite from the Gavà mining area: (a) Archaeological studied area in Les Ferreres sector, as exposed during the sampling period, with mine entrances (yellow contours) infilled by sediments; the large green nodule (GM-ASA-1) was found cropping on the surface; (b) General view of GMAP mines in Can Tintorer sector (by Benet Solina) and corresponding mineral samples showing the diversity of variscite colouration.

4.1.2. Archaeological samples

Different types of archaeological materials from the Gavà area were studied for comparison with the geological samples. They comprise 16 Neolithic ornamental elements (11 from the mine 16 and 5 from the mine 85; Figure 2) made of variscite such as round and discoidal necklace beads, perforated and unperforated circular or rectangular plates and fragmented plates [38,39,55] (Figure 4). All of these samples were gently provided by the GMAP.



Figure 4. Detailed pictures of the studied archaeological elements: (a) Five studied representative items from the mine 85 located in Les Ferreres sector; (b) Nine from the 11 archaeological items studied from the mine 16, which is located in the area of the GMAP.

4.2. Analytical methods

4.2.1. Colourimetry

In order to determine and classify the colouration of geological and archaeological materials, we carried out colourimetry measurements. Quantitative colour of 16 archaeological items and 12 geological samples was determined using a RM200QC portable spectrophotometer (X-rite Inc., Grand Rapids, MI, USA). The measurements were taken on dry samples, selecting the most regular and representative surface as possible. The reproducibility and homogeneity of the measurements were checked by repeating all measurements at least twice and measuring different spots on the samples. The diameter of the measured circular areas was usually set at 4mm diameter to avoid surface irregularities and non-representative small veins. Occasionally, for large and homogeneously-coloured samples, measurements covering 8mm diameter circular areas were taken.

The measured colours were obtained as Natural Colour System (NCS) codes and they were transformed into colour Hex values as well as RGB triplets, for analyses and representation purposes. The RGB colour space expresses colours with RGB triplets indicating the combination of red (R), green (G), and blue (B) to produce a given colour. The component values usually range from 0 to 255. As RGB is an additive colour model, white is represented by (255,255,255) and black by (0,0,0).

4.2.2. X-ray diffraction (XRD)

The Gavà supergene mineralizations are mostly composed by cryptocrystalline mineral. Hence, variscite and associated mineral phases were identified by means of X-ray diffraction (XRD).

Archaeological samples have a significant heritage relevance and neither the materials could be destroyed, nor any piece could be disintegrated. Therefore, it was decided to carry out non-destructive in situ powder XRD measurements on these samples taking advantage of the fact that most of the studied artefacts display a nearly flat surface. Thus, conventional Bragg-Brentano XRD analyses were performed directly on the archaeologi-

cal artefacts by selecting an as flat as possible surface of the samples. With this configuration, the x-ray beam is larger than the sample surface, and therefore some peak broadening may occur due to sample roughness and slight sample misalignment. In any case, these experiments still allow one to obtain reliable mineralogical information in a fast and non-destructive manner, without any sample preparation. These measurements were carried out at Geosciences Barcelona (GEO3BCN-CSIC) by using a Bruker D8-A25 diffractometer (CuK α radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, at 40 kV and 40 mA) equipped with TWIN-TWIN optics, a Lynxeye linear position sensitive detector (PSD), Soller slits and a Ni filter to remove CuK β radiation. The XRD scans were collected with 4° to 65° scans (2 θ), with an equivalent integration time of 192 seconds, step size of 0.035° (2 θ), and fixed divergence slit. Phase identification was performed by using the software DIFFRAC.EVA in combination with the Powder Diffraction File (PDF-2) and the Crystallography Open Database (COD).

On the other hand, 174 mineral samples obtained from geological outcrops from the GMAP were ground in an agate mortar to produce homogenised powder and randomly oriented material, with a particle size below 40 μm . The XRD powder analyses were performed using a PANalytical X'Pert PRO Alpha1 diffractometer at the Scientific and Technological Centres of the University of Barcelona (CCiT-UB, Barcelona, Spain). The diffractometer used a copper anode Cu K α 1 radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA) and was equipped with a position sensitive detector (PSD) with amplitude of 2.113°. Diffractograms were obtained by scanning samples from 4° to 80° (2 θ), with a scan time of 50 seconds, a step size of 0.017° (2 θ), and variable divergence slit. Mineral identification and semi-quantitative results were obtained using the X'Pert HighScore search-match software with Powder Diffraction File 2.0 from ICDD (International Centre for Diffraction Data).

4.2.3. Scanning electron microscopy (SEM)

23 representative samples of variscite and associated minerals were prepared as polished thin sections for their study under petrographic microscope at the Laboratory of Geological and Paleontological Preparation (LPGiP) of the Natural Sciences Museum of Barcelona (Barcelona, Spain). Seven selected sections were examined in an environmental scanning electron microscope (SEM) Quanta 200 FEI, XTE 32/D8395, equipped with an energy-dispersive spectrometer (EDS) at the Scientific and Technological Centers of the University of Barcelona (CCiT-UB). Operating conditions were 15-20 kV accelerating voltage and 5 nA beam current.

4.2.4. Electron probe microanalysis (EPMA)

A set of 164 fragments of variscite samples and associated minerals were included in epoxy; eight mounts were polished with diamond powder. Quantitative compositional features of such polished mineral surfaces were obtained by means of electron probe microanalyses (EPMA) performed on a JEOL JXA-8230 electron microprobe with five wavelength-dispersive spectrometers (WDS), an energy dispersive spectrometer (EDS), and a silicon-drift EDS detector, at the CCiT-UB (Barcelona, Spain).

Spot analyses were carried out with a 15 kV accelerating voltage, a 10 nA beam current, and a focused beam, in order to achieve the best lateral resolution. Counting times ranged from 20 to 40 seconds for both peaks and background. Analytical standards included natural and synthetic silicates, oxides and REE glasses as follows: diopside (Ca K α , Si K α), spinel (Al K α), RbTiOPO $_4$ (P K α), periclase (Mg K α), hematite (Fe K α), orthoclase (K K α) and celestite (S L α). The correction procedure XPP was used to convert specimen intensity ratios into concentrations. Structural formulae were calculated by assuming Fe $_{\text{total}}$ as Fe $^{3+}$, and 4 oxygens for variscite.

4.2.5. Raman

Raman spectra in archaeological samples were obtained with a dispersive spectrometer Jobin-Yvon LabRam HR 800, coupled to an optical microscope Olympus BXFM, with an excitation laser source emitting at 532 nm at the CCiT-UB (Barcelona, Spain). The laser power at the sample was about 5 mW and the microscope objective utilised during this study were either a 100x or a 50x long working distance one.

Mineral samples were analysed with other Raman spectra carried out in the Archaeometry Laboratory of CENIEH (Spain). A DXR Thermo Fisher confocal Raman spectrometer was used, working with a 532 nm laser wavelength (green light). For improving the spectral signal-to-noise ratio, 60 accumulations at a 10-s exposure time were performed at each sampling position. A set of Raman spectra were compiled with laser powers at the sample of 0.1; 0.5; 1 and 2 mW and, finally, an operating laser power of 1 mW was selected.

4.3. ^{57}Fe Mössbauer spectrometry

Three samples identified as variscite and containing significant amounts of Fe were selected for Mössbauer analyses. The Mössbauer samples consist of a layer of powder containing about 5 mg Fe/cm², at least avoiding thickness effects. Spectra were recorded at room temperature (RT) and low temperature (LT, 77 K) in a transmission geometry using $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ γ -ray source mounted on a conventional constant acceleration vibrating electromagnetic transducer (triangular velocity form). Natural iron foil was used as a standard for velocity calibration. The experimental data were analysed by a least-square fitting method to Lorentzian functions, the isomer shift values (δ) are referred to α -Fe at RT.

5. Results

5.1. Colourimetry

Colourimetry results expressed as RGB triplets indicate a roughly positive correlation between all three colour channel values. In particular, the correlation coefficient between blue and green values seems to be the highest (Figure 5). In the samples with predomination of red channel, the colour is perceived as brownish and also usually present low RGB values. In contrast, samples with higher RGB values tend to present higher G value than R and B and, therefore, they are perceived as greenish. In addition, it is worth to mention that among archaeological samples the frequency of brownish colours is lower and generally prevail greenish (sometimes even bluish) (Table 1).

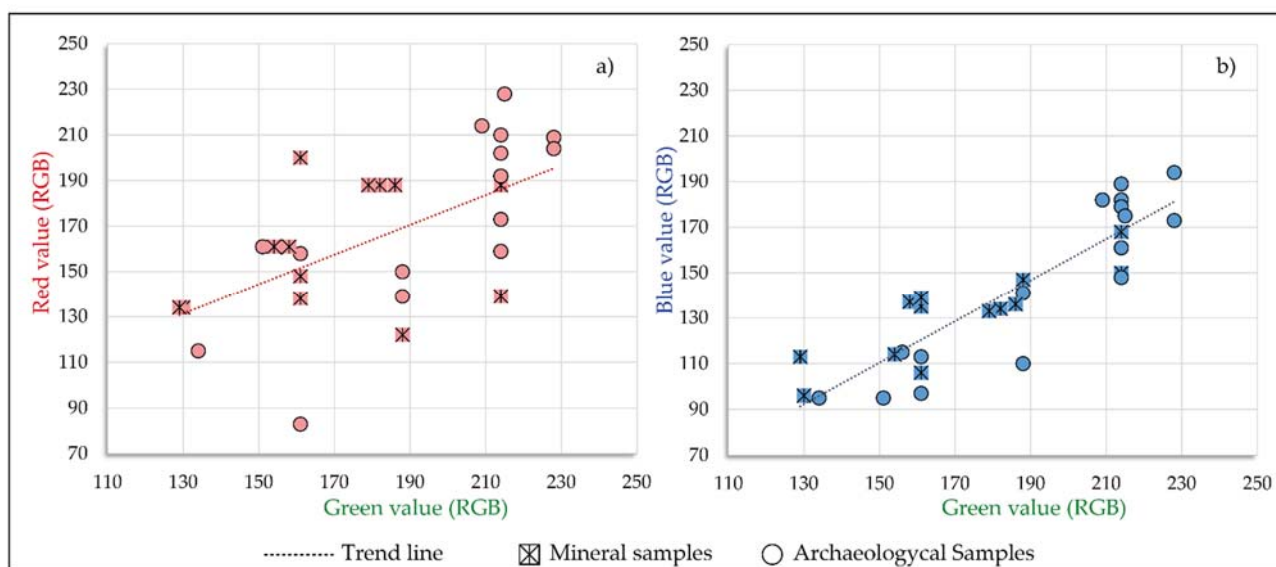


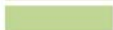

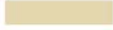

























Figure 5. Representation of colourimetry results through the relation between a) red value and green value and b) blue value and green value. Mineral samples are represented with an asterisk and archaeological samples with circles.

340
341

Table 1. Colourimetry results expressed in NCS colour, in Hex colour and the corresponding colour representation for the studied archaeological and mineral samples.

Archaeological samples				Mineral samples			
Number	NCS colour	Hex colour	Colour	Sample	NCS colour	Hex colour	Colour
M16-1468	S2010-Y	#d6d1b6		GM-7-3.3	S3020-Y	#bcb385	
M16-1511	S2020-G40Y	#c0d694		GM-7-3.7	S4010-G30Y	#94a187	
M16-5202	S1515-Y10R	#e4d7af		GM-7-3.9	S4020-Y	#a19a72	
M16-5211	S3020-G10Y	#8bbc8d		GM-7-4.5	S3020-G80Y	#bcba88	
M16-5868	S2020-B90G	#9fd6a1		GM-5/7-3.1	S2020-G50Y	#c8d696	
M16-6087	S1510-G20Y	#cce4c2		GM-5/11-2A.2	S5020-G90Y	#868260	
M16-7044	S4020-G90Y	#a19c73		GM-11N-5.2	S3020-G90Y	#bcb686	
M16-7049	S4020-G10Y	#cad6b3		GM-11N-7.2	S5010-Y10R	#868171	
M16-8520	S2010-G60Y	#d2d6b6		GM-11S-5.1	S3020-G	#7abc93	
M16-8669	S2010-G	#add6bd		GM-11S/3-4,5,2	S4010-G90	#a19e89	
M16-8773	S2010-G	#add6bd		GM-11N-4	S4030-G10Y	#67a16a	
M85-5	S2020-G10Y	#9fd6a1		GM-ASA-1	S2020-G	#8bd6a8	
M85-41	S3030-G30Y	#96bc6e					
M85-60	S2010-G20Y	#c0d6b7					
M85-66	S4030-G	#53a171					
M85-121	S5020-G30Y	#73865f					

342

343

5.2. XRD

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

According to XRD analysis, most of the geological greenish samples from the mines as well as archaeological greenish ornaments correspond to cryptocrystalline variscite. Poorly coloured samples contain different proportions of crandallite ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$), jarosite ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), phosphosiderite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), alunite $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, goethite ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$), and quartz (SiO_2); in addition, clay minerals such as kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), halloysite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), endellite (halloysite- 10\AA) ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and smectite ($\text{A}_{0.3}\text{D}_{2-3}[\text{T}_4\text{O}_{10}]\text{Z}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) are relatively abundant and have greenish hues in many cases (Figure 6).

Similar results are found in the case of greenish archaeological samples. However, although variscite also predominates among them, turquoise ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) can be the main constituent of some pieces from the Can Tintorer sector. In addition, most of the archaeological items are composed, as in the geological samples, by mixtures of the variscite or turquoise minerals with different proportions of phosphosiderite, crandallite or halloysite. The colours of both turquoise and variscite range between grass green to bluish green, whereas minerals of compositions between strengite and Fe-rich variscite range from pale brownish (as jarosite) to olivaceous (as halloysite). However, veins composed by alunite, crandallite, calcite, quartz and kaolinite present white colouration. Finally, veins containing goethite are brownish. These results are similar to those obtained in previous works using thin-section petrography and SEM-BSE-EDS (for instance, [20]).

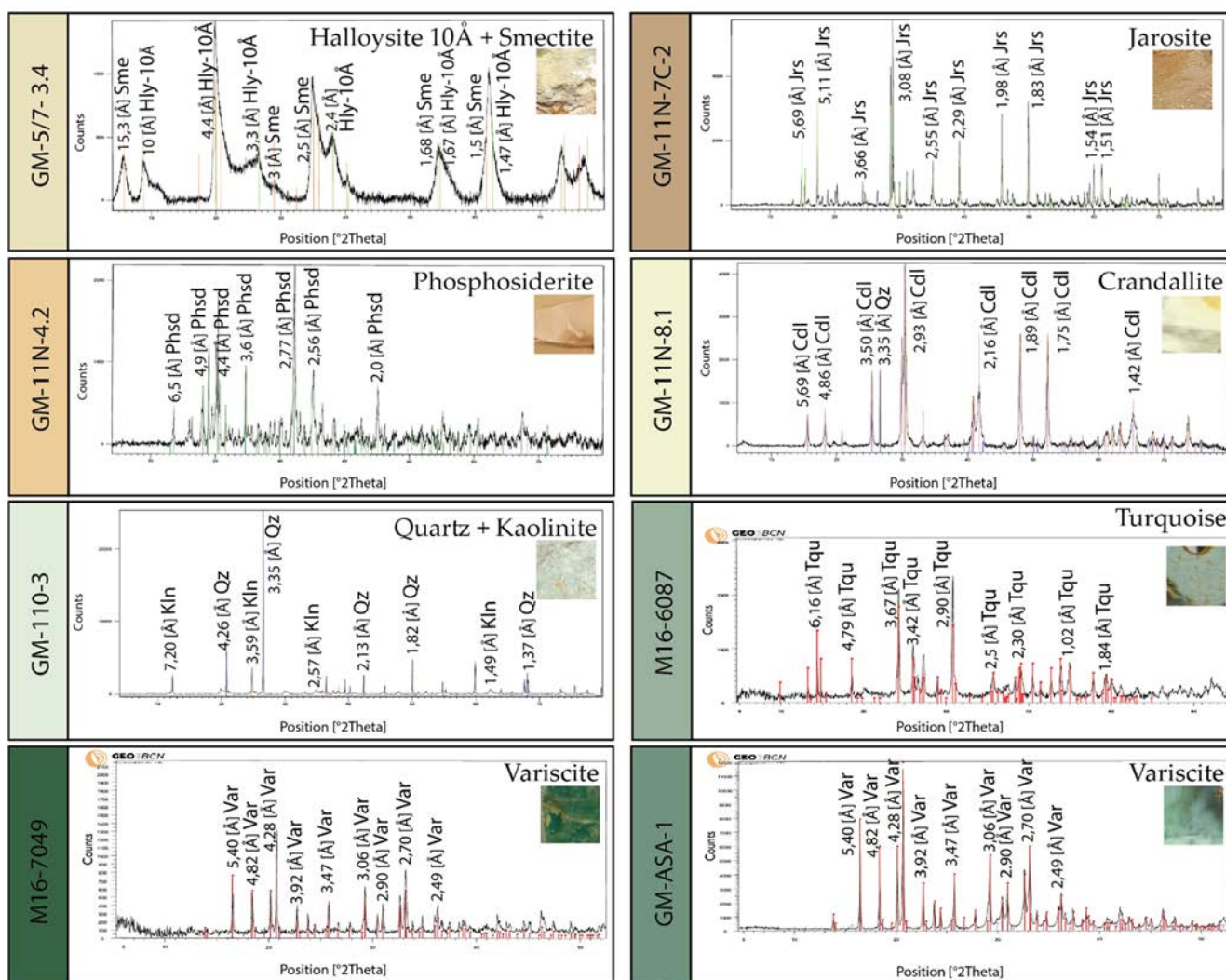


Figure 6. Selected X-ray powder diffractograms, representative of different minerals in the Gavà area with different colour. The most characteristic reflections of the dominant minerals have been indicated. Legend: Hly-10Å halloysite 10Å; Sme, smectite; Kln, kaolinite; Phsd, phosphosiderite; Var, variscite; Tqu, turquoise; Cdl, crandallite; Jrs, jarosite; Qz, quartz.

5.3. Scanning electron microscopy (SEM)

BSE-based SEM images reveal that the Gavà samples consist of cryptocrystalline aggregates, since most of the grain sizes are well below 1 micron in diameter. In detail, the veinlets mined in Gavà can present a simple internal texture, being made up by monomineralic homogeneous aggregates, sometimes crosscut by late veinlets of other minerals (Figure 7a). However, most of the veinlets tend to present complex internal structures. A typical texture consists of intimate mixtures of different cryptocrystalline minerals with an irregular distribution, replaced by successive pulses of other cryptocrystalline mixed minerals (Figure 7b, 7c). Replacement is progressive and irregular, moving from the contact veins/host rock towards the core of the veins (Figure 7c).

When examined with a higher magnification, fine-grained mixtures are also recognized in many of the apparently homogeneous units. For instance, one of the most green-coloured studied samples is made up of cryptocrystalline variscite nodules in a cryptocrystalline silica groundmass; tiny goethite platelets occur at the contact between both minerals (Figure 7d).

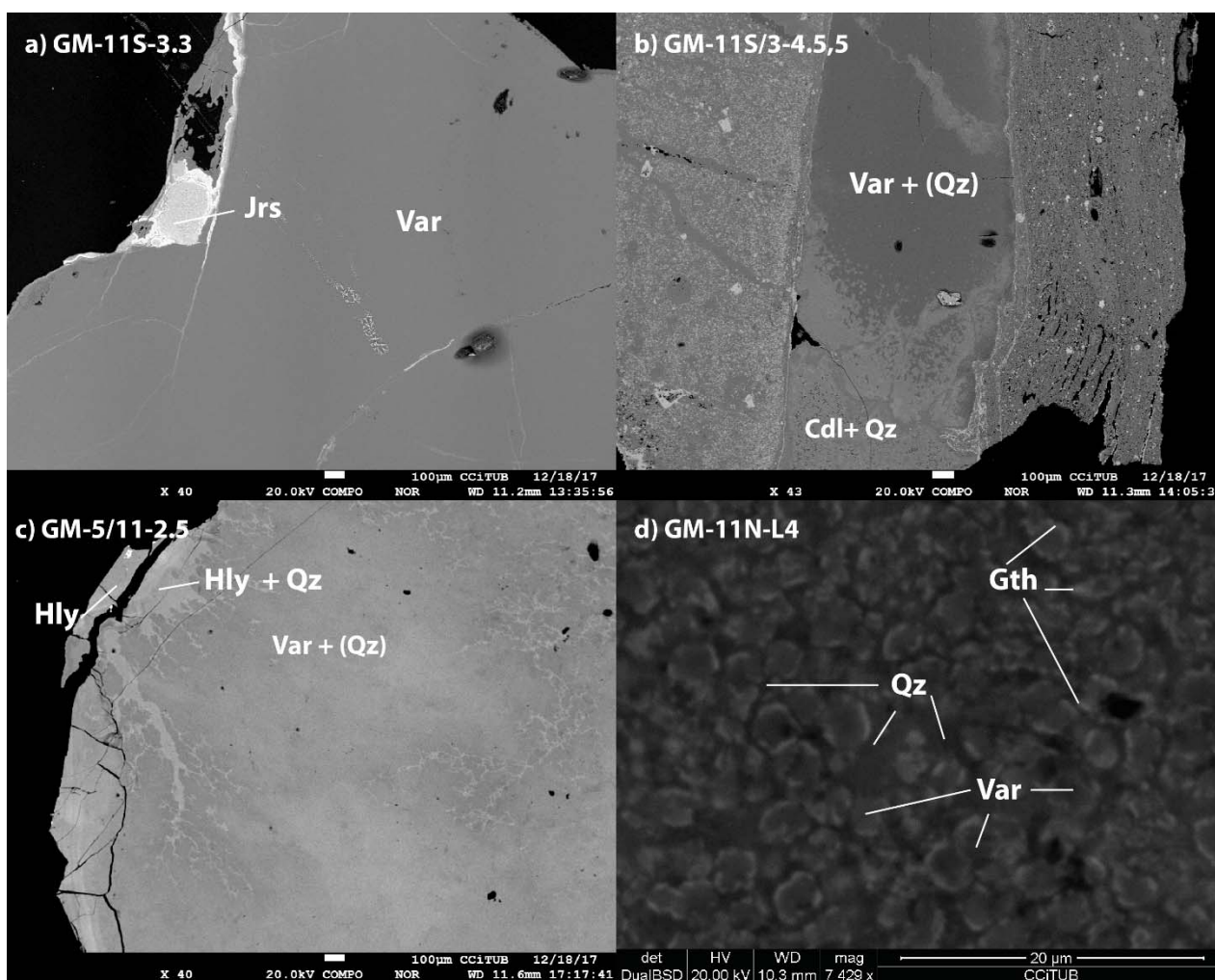


Figure 7. SEM (backscattered electron, BSE) images of different greenish samples from the Gavà area: (a) Homogeneous cryptocrystalline variscite (Var) veined and replaced by jarosite (Jrs); brighter veins are made up by goethite; (b) Veinlet with mixtures of variscite (Var) with lower proportions of quartz (Qz) is replaced by a mixture of crandallite (Cdl) with quartz (Qz); (c) Massive aggregates of cryptocrystalline mixtures of variscite (Var) with minor quartz (Qz) are replaced by mixtures of halloysite (Hly) and quartz (Qz); halloysite becomes dominant at the vein contact with the host rock (which was in origin at the left of the image); (d) Goethite platelets (Gth) found at the contact between variscite nodules (Var) and quartz (Qz).

5.4. Mineral chemistry (EPMA)

The obtention of accurate microanalyses of the Gavà minerals are very difficult, considering the cryptocrystalline nature of these phases. In addition, mineral aggregates are generally porous and present intimate mixtures with other phases. Low values of total wt % (also when including the calculated water) are consequence of the cryptocrystalline and porous texture of these aggregates.

Moreover, the excitation volume of the electronic beam is larger than the grain size of the analysed minerals. Therefore, variations in the proportions of many components of the variscite analysis can be partially attributed to mixtures with the surrounding minerals. The most remarkable variations of variscite occur in their Fe_2O_3 contents, which range between 0.5 to 6 wt. %. A variable SiO_2 content may occasionally be present in. However, SEM-BSE images combined with XRD results suggest that these variations can be produced by mixtures of quartz, kaolinite, halloysite or different proportions of other silicates (Figure 8).

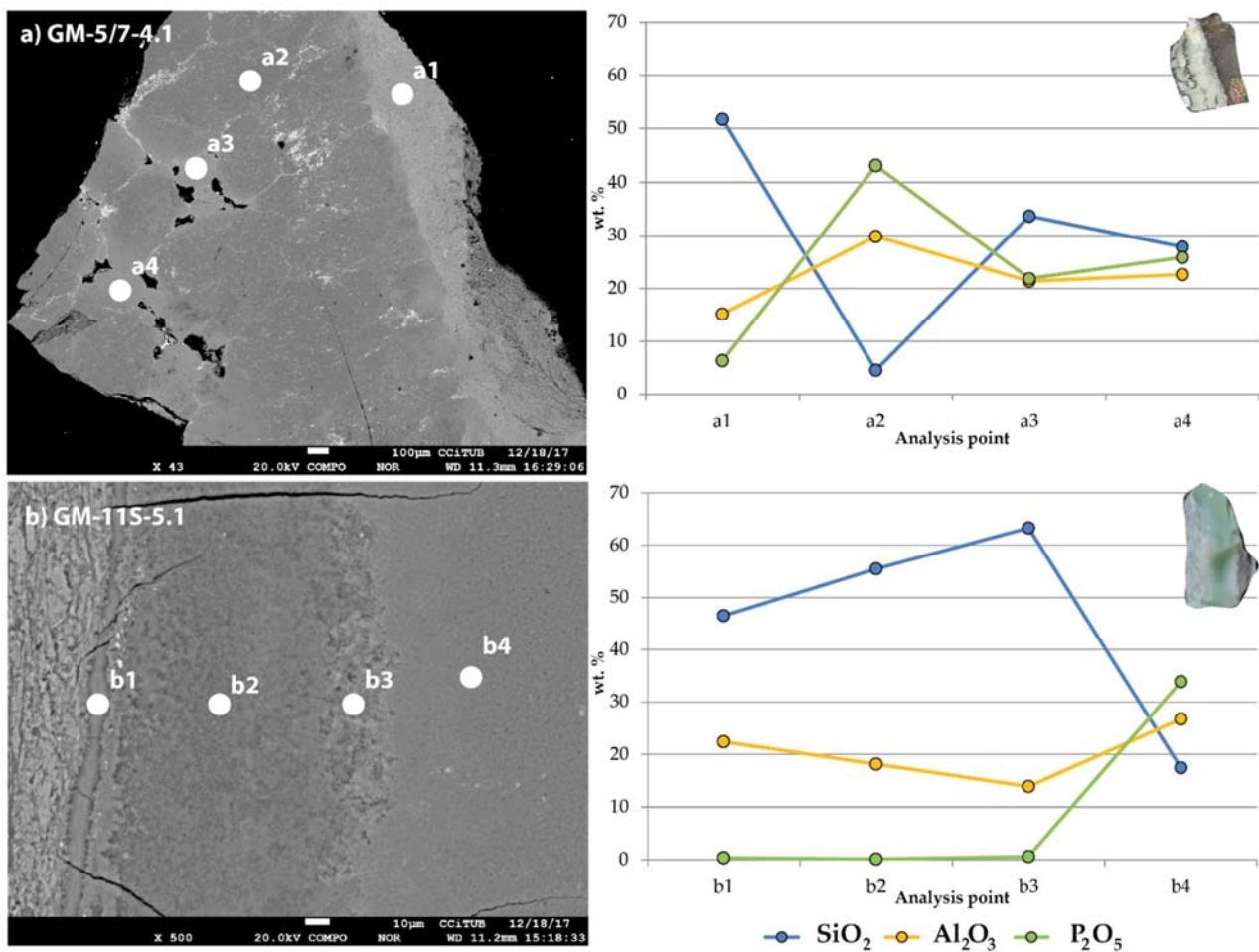


Figure 8. SEM (backscattered electron, BSE) images with labelled EPMA analyses: (a) complex variscite vein (contact with the hosting shale is at the right side of the image) with a first band composed by mixtures of kaolinite and quartz. The innermost part of the vein consists of mixtures of variscite with lower proportions of quartz, and is crosscut by veinlets made up by mixtures of variscite and quartz. The composition of the different analysed points is not stoichiometric and correspond to mixtures of different proportions of quartz, kandite and variscite; (b) Banded unit in which is possible to distinguish in the detail the mixtures of different mineral phases. The darkest part is made up by mixtures of quartz and kaolinite; the brightest, at right, is composed by quartz and variscite cryptocrystalline mixtures. P₂O₅ values are absent in the three first points; the obtained compositions never correspond to stoichiometric compositions and they are produced by mixtures of quartz and kaolinite in the three first points and by mixtures of quartz and variscite in the last one.

However, the most interesting results of the microprobe analyses are those related to minor (trace) elements. The Cr₂O₃ values are in the trace level, most of them below the microprobe detection limit and the highest values achieve 0.17 wt% (Table 2). Similar low values are detected in the case of V₂O₃, reaching up to 0.14 wt%.

Phosphosiderite can be enriched in CaO (up to 10 wt. %) and Al₂O₃ (up to 8 wt. %); crandallite can also be enriched in Fe₂O₃ (up to 2 wt. %) (Table 2). Rare Earth Elements (REE) were not detected with EDS nor EMPA.

Table 2. Electron probe microanalyses (EPMA) analyses in greenish and brownish minerals (geological samples from Can Tintorer): representative composition of variscite (including Cr and V results), crandallite, phosphosiderite, halloysite and jarosite.

433

<i>Mineral</i>	VARISCITE													
<i>Analysis Num-</i>	3-n	5/11-2A2	11S-3.4	11S-3.3	7-3.1	7-3.3	7-3.7	7-3.8	7-4.5	11/3-4.5	5/7-5.1	11N-5.1	11N-6.2	11N-7.2
<i>wt. %</i>														
SiO ₂	1.75	0.15	0.62	0.19	2.87	4.08	3.60	2.10	1.69	2.29	0.13	2.45	2.41	4.95
Al ₂ O ₃	29.6	28.9	28.4	29.0	29.5	28.6	29.2	27.0	27.3	28.5	29.1	29.9	29.6	28.6
FeO	2.79	3.05	2.82	2.51	1.91	2.59	1.28	1.74	4.12	1.82	2.63	1.47	3.71	3.23
Fe ₂ O ₃ calculated	3.10	3.39	3.13	2.79	2.12	2.88	1.42	1.93	4.58	0.46	2.92	1.63	4.12	3.59
MgO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.07	bdl	bdl	0.05	0.11	bdl	0.12	bdl	0.04
CaO	0.28	0.21	0.36	0.06	0.67	1.29	1.04	0.68	0.35	0.39	0.16	2.31	0.50	3.62
K ₂ O	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.07	0.27	0.01	0.07	0.03	0.06
P ₂ O ₅	45.0	44.7	44.6	45.0	43.7	41.2	43.0	41.5	44.1	44.2	46.1	41.0	44.2	39.2
SO ₃	0.03	0.02	0.14	0.08	0.06	0.11	0.06	1.80	0.08	0.13	0.08	0.16	0.07	0.12
V ₂ O ₃	0.23	bdl	0.08	0.02	0.07	0.03	0.07	0.04	0.11	0.15	0.05	0.06	0.05	0.05
Cr ₂ O ₃	0.05	0.08	0.06	0.07	0.05	0.07	0.04	0.07	bdl	0.04	0.14	0.17	0.07	0.07
Total	79.5	77.1	77.1	76.8	78.7	78.0	78.1	73.1	77.6	77.7	78.1	77.3	80.5	79.7
<i>apfu</i>														
Si	0.045	0.004	0.017	0.005	0.075	0.108	0.094	0.057	0.045	0.060	0.004	0.066	0.062	0.131
Al	0.899	0.909	0.889	0.910	0.905	0.893	0.902	0.867	0.853	0.885	0.897	0.943	0.893	0.887
Fe ³⁺	0.060	0.068	0.063	0.056	0.042	0.057	0.028	0.040	0.091	0.040	0.058	0.033	0.079	0.071
Mg	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.001
Ca	0.008	0.006	0.010	0.002	0.019	0.037	0.029	0.020	0.010	0.011	0.004	0.066	0.014	0.102
K	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.009	0.000	0.003	0.001	0.002
P	0.983	1.008	1.005	1.014	0.963	0.924	0.953	0.957	0.990	0.985	1.020	0.929	0.960	0.876
S	0.001	0.000	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	0.037	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.002
V	0.005	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001
Cr	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.003	0.004	0.001	0.001
Total cations	2.001	1.996	1.995	1.989	2.006	2.027	2.009	1.980	1.996	1.998	1.986	2.048	2.010	2.073
Oxygens	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

434

<i>Mineral</i>	CRANDALLITE		PHOSPHOSIDERITE				HALLOYSITE				JAROSITE		
<i>Analysis Num-</i>	11S-3.4	11N-7.2	108-5	7-4.7	11N-4.2	11N-7C.2	11N-1.4	7-2.2	5/11-3.6	5/11-5.1	11S-3.1	11S-3.3	7-4.9
<i>wt. %</i>													
SiO ₂	5.20	4.52	3.18	6.89	2.18	3.98	51.1	51.9	51.5	51.8	0.02	1.26	0.08
Al ₂ O ₃	29.0	29.8	4.34	8.08	6.06	0.99	34.3	26.4	31.0	26.3	1.09	6.19	0.55
FeO	2.36	1.74	30.5	24.5	33.7	32.1	4.68	9.16	5.98	10.1	40.4	36.5	40.6
Fe ₂ O ₃ calculated	2.62	1.93	33.9	27.2	37.5	35.7	5.20	10.2	6.65	11.3	44.9	40.6	45.1
MgO	0.03	0.27	0.16	0.21	0.20	0.48	0.45	0.75	0.45	0.74	bdl	0.01	bdl
CaO	12.3	11.3	3.73	2.50	5.24	10.9	1.22	1.36	1.27	1.57	0.08	0.21	0.22
K ₂ O	bdl	0.03	0.14	0.07	0.15	0.15	0.10	0.04	0.06	0.02	7.20	7.16	7.46
P ₂ O ₅	24.7	32.0	34.6	33.9	40.1	29.0	0.20	0.22	0.06	0.10	1.08	1.09	1.03
SO ₃	0.20	0.09	0.04	0.12	0.11	0.13	0.07	0.08	bdl	0.05	31.0	27.4	28.9
Total	73.6	79.7	76.8	76.2	87.7	77.6	92.5	90.1	90.4	91.2	50.5	52.6	50.2
<i>apfu</i>													
Si	0.418	0.329	0.098	0.206	0.059	0.128	2.087	2.199	2.153	2.185	0.002	0.123	0.008
Al	2.745	2.557	0.157	0.285	0.192	0.038	1.653	1.319	1.526	1.309	0.125	0.711	0.066
Fe ³⁺	0.159	0.106	0.783	0.612	0.759	0.865	0.160	0.324	0.209	0.357	0.000	0.000	0.000
Mg	0.004	0.029	0.007	0.009	0.008	0.023	0.028	0.047	0.028	0.047	0.000	0.001	0.000
Ca	1.060	0.880	0.123	0.080	0.151	0.377	0.053	0.062	0.057	0.071	0.008	0.022	0.025
K	0.000	0.003	0.005	0.003	0.005	0.006	0.005	0.002	0.003	0.001	0.893	0.890	0.973
P	1.683	1.969	0.901	0.857	0.913	0.791	0.007	0.008	0.002	0.004	0.089	0.090	0.089
S	0.012	0.005	0.001	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.000	0.002	2.263	2.002	2.218
Total cations	6.081	5.878	2.081	2.056	2.094	2.231	3.995	3.964	3.978	3.974	6.722	6.827	6.875
Oxygens	10.50	10.50	4	4	4	4	7	7	7	7	11	11	11

Sheet silicates are strongly enriched in Fe₂O₃ (up to 10 wt. %) and CaO (up to 1.4 wt. %) in practically all the analysed points (Table 2).

It should be noted that, among all GMAP samples collected and analysed for the present work, none of them allowed us to detect the presence of turquoise.

5.5. Raman spectroscopy

Raman analyses were carried out in all selected archaeological samples. Raman scattering measurements only yielded acceptable results in four samples, while the rest showed strong fluorescence signals, giving rise to inconclusive spectra. The resulting spectra confirmed the occurrence of variscite in all four cases; metavariscite was found as a minor component as revealed by the distinctive peak near 400 cm⁻¹ (i.e., [56,57]). The 1028 cm⁻¹ peak of the unoriented variscite (532 nm) is slightly displaced across the profiles respect to the standard (Figure 9). Similar results have been obtained for mineral samples.

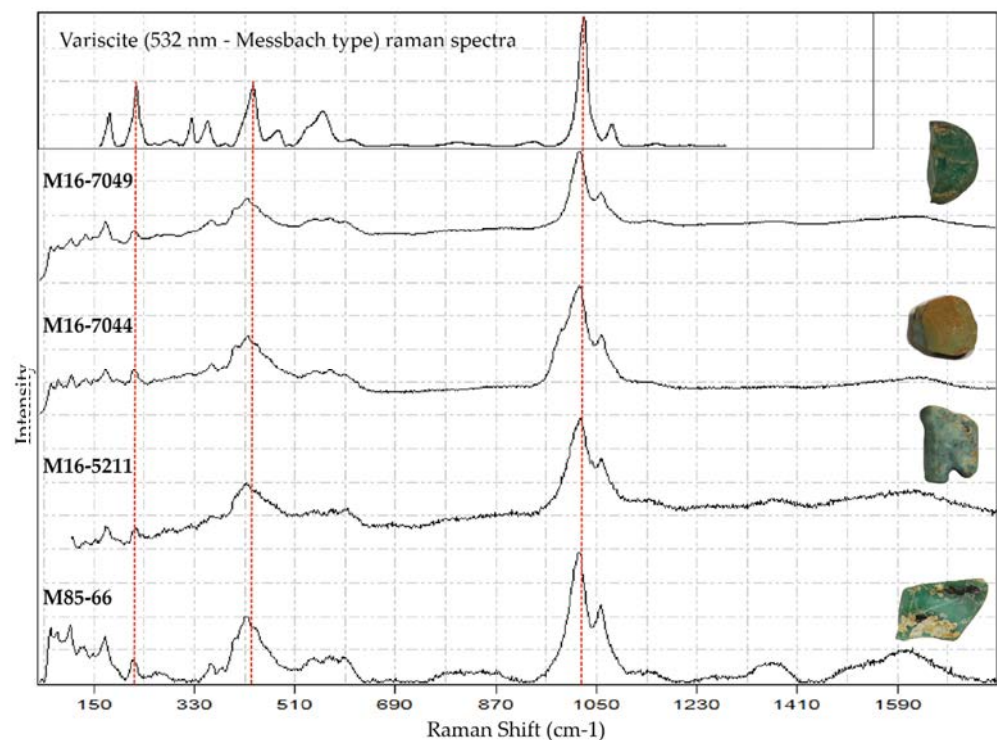


Figure 9. Messbach-type variscite standard of the RRUFF database (top of image; 532 nm laser excitation) compared with the profiles of four archaeological variscite samples from Gavà. Note poorly defined bands nearby 400 cm⁻¹ indicative of minor metavariscite occurrence.

5.6. Mössbauer

The Mössbauer spectra of the three measured samples consist of quadrupolar doublets and magnetic sextets, as shown in Figure 10 (only those of samples 5/7-3.1 and 5/11-2.A2 are given while the refined values of hyperfine parameters are listed in Table 3). The values of isomer shift are consistent with the exclusive presence of Fe³⁺ species (in high spin state) with no detectable trace of Fe²⁺ species. The spectra at 300 K and 77 K of sample 5/11-2.A2 (Figure 10b) consist only of a slightly asymmetrical doublet ($\Delta \sim 0.5\text{--}0.6$ mm/s). In contrast, the spectra of samples 11S-N4 and 5-7/3.1 (Figure 10a) can be decomposed in at least two distinct quadrupolar doublets ($\Delta \sim 0.5\text{--}0.6$ mm/s and $\Delta \sim 1.2\text{--}1.3$ mm/s) with rather similar area ratios (2:1) between the narrow and broad lines doublets. At low temperatures (77 K) the quadrupolar component with narrow lines remains basically unchanged while that with broadened lines splits into a quadrupolar doublet and a magnetic sextet.

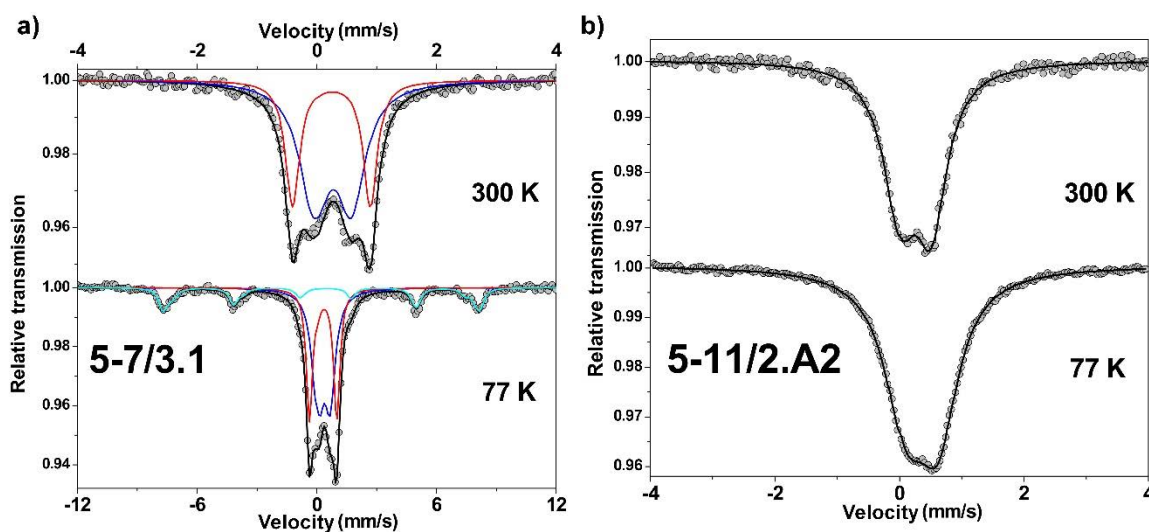


Figure 10. Mössbauer spectra of (a) sample 5-7/3.1 and (b) sample 5-11/2.A2 recorded at 300 K and 77 K.

Table 3. Refined values of hyperfine parameters of Mössbauer spectra. Γ (mm/s): full width at half maximum peak; δ_{Fe} (mm/s): isomer shift; Δ (mm/s): quadrupolar splitting; 2ϵ (mm/s) quadrupolar shift; B_{hf} (T): hyperfine field.

Sample	Temperature (K)	δ_{Fe} (mm/s) ± 0.02	Γ (mm/s) ± 0.02	Δ (mm/s) ± 0.02	2ϵ (mm/s) ± 0.02	B_{hf} (T) ± 0.5	% ± 2	Interpretation
11N-L4	300	0.42	0.46	0.45			61	Fe ³⁺ (SP* goethite + variscite?)
		0.37	0.33	1.24			39	Fe ³⁺ (jarosite?)
	77	0.52	0.53	0.42			54	Fe ³⁺ (SP* goethite + variscite?)
		0.47	0.36	1.22			35	Fe ³⁺ (jarosite?)
		<0.51>			<-0.23>	<48.3>	11	Fe ³⁺ (goethite)
5/7-3.1	300	0.39	0.57	0.60			65	Fe ³⁺ (SP* goethite + variscite?)
		0.37	0.28	1.27			35	Fe ³⁺ (jarosite?)
	77	0.50	0.64	0.56			43	Fe ³⁺ (SP* goethite + variscite?)
		0.48	0.38	1.27		-	33	Fe ³⁺ (jarosite?)
		<0.51>			<-0.25>	<48.3>	24	Fe ³⁺ (goethite)
5/11-2.A2	300	0.39	0.62	0.48			100	Fe ³⁺ (SP* goethite + variscite?)
	77	0.48	0.78	0.50		-	100	Fe ³⁺ (SP* goethite + variscite?)

*SP means superparamagnetic

According to the values of the hyperfine fit parameters, mainly the negative quadrupolar shift (see Table 3), the magnetic sextet at 77 K (in samples 11S-N4 and 5-7/3.1) can be easily attributed to goethite (α -FeOOH). Indeed, the hyperfine structure strongly depends on the size of the grains of goethite: when this phase occurs with large grains, the Mössbauer spectra at RT and 77 K consist of a magnetic sextet in agreement with a static magnetic structure ($T_N \sim 399\text{K}$). When the size of grains remains in the range 10–20 nm, the RT spectrum becomes a quadrupolar doublet as they behave as superparamagnets (SP) while the 77 K spectrum remains a magnetic sextet, resulting in a blocked magnetic structure. In the presence of ultrafine grains (< 10–15 nm) of goethite, the RT and 77 K spectra consist of quadrupolar doublets resulting in the presence of superparamagnetic relaxation phenomena [58]. Therefore, in the present study, the 11S-L4 and 5/7-3.1 samples should contain fine goethite grains while sample 5/11-2.A2 may contain ultrafine goethite grains.

483 The interpretation of the component with a larger quadrupolar splitting observed in
484 samples 11S-L4 and 5/7-3.1 is not straight forward. Variscite formally does not contain
485 iron but both phosphosiderite and its dimorph strengite have similar structures to variscite
486 and their Mössbauer spectra contain two slightly different Fe³⁺ narrow doublets [59,
487 60]. The presence of any of these two iron phosphates (or simply iron-substituted variscite)
488 in the analysed Gavà samples would contribute to broaden the narrow sextet by overlapping
489 largely with the SP goethite doublet but they cannot be related to the wide doublet.
490 Among the list of possible candidates to explain the wide magnetic doublet, the known
491 hyperfine parameters of jarosite (KFe(SO₄)₂(OH)₆) [60] could match the observed wide Fe³⁺
492 doublet.

493 6. Discussion

494 6.1. Greenish geological and archaeological samples: mineralogy and distribution

495 A reliable determination of the factors that control the variscite colours and their cor-
496 responding distribution in the deposit is essential to understand the history of the mining
497 exploitation and the links with the commercial network of variscite during the Neolithic
498 period. There are hundreds of archaeological sites (in Catalonia and abroad) where variscite
499 ornaments have been found, presumably extracted from Gavà [62,63]. Thus, it is nec-
500 essary to increase the knowledge about the distribution of different styles of samples in the
501 Gavà area. An important question is: could variscite colour be controlled by the strati-
502 graphic depth? [21] suggested that the strongest green variscite (presumably the most ap-
503 preciated colouration in the Neolithic), would be associated to the lowest levels of the pro-
504 file, while pale green and brownish coloured samples, would be found in the uppermost
505 levels. However, the systematic and extensive sampling carried out in this study, that also
506 includes new excavated archaeological sites (e.g., ASA), suggests that this model is not
507 valid. The colour of variscite is independent on the stratigraphic profile depth.

508 Previous detailed mapping of the GMAP concluded that almost all the mining gal-
509 leries and pits were carried out to follow veins or beds made up of greenish minerals [20,
510 43-46]. Moreover, the colourimetric study shows that different shades of green are present
511 in the 28 mineral samples of geological and archaeological origin samples at GMAP. Al-
512 though some archaeological pieces can have shades of brownish-yellowish colour. The bulk
513 identification by XRD of ores still remaining in the galleries demonstrates the occurrence
514 of different mineral species: phosphates (variscite, turquoise, crandallite, phosphosiderite,
515 montgomeryite), sulphates (jarosite, alunite) and silicates (quartz, halloysite, kaolinite,
516 smectite). Most of these minerals are found in all the sampled levels of the mine profiles.
517 Some of them, as kandite, alunite, jarosite and crandallite, are typical components of oxi-
518 dizing acid alteration, in this case connected with weathering of the sulphides that occur
519 disseminated into the black shales; variscite and phosphosiderite themselves are minerals
520 typically found in acidic soils [64-66]. Hence, oxidizing acid fluids were able to sink into
521 the bleached black shales and react with them to produce these minerals.

522 In spite of the spread distribution of all the minerals across the mine, veinlets with
523 sheet silicates of the kandite and smectite groups tend to dominate in the uppermost levels
524 of the exploitations, being rarer in the deepest ones (Figure 11). However, they are rarely
525 found in archaeological samples. When they occur in archaeological objects, they are mixed
526 with variscite or turquoise in different grades (Table 2). In fact, although the greenish-
527 yellow colour of clay minerals can be very similar to that of variscite, the mechanical proper-
528 ties of clays disable them to be carved for ornaments. Hence, the near to surface galleries
529 and pits that follow veinlets of greenish Fe-rich smectite or Fe-rich kaolinite could be
530 simply prospections where greenish sheet-silicates were confused with better quality var-
531 iscite veins. In fact, in all of the cases these galleries were abandoned.

532 Turquoise has not been found in any of the studied mines, although it has been found
533 in the archaeological samples found in the mine 16. Therefore, the found turquoise beads

534
535
536

would have been extracted in another sector, out from our study area. For instance, abundant veins (2–3 cm wide) made up by intimate mixtures of turquoise with crandallite were found in some outcrops nearby 20 m N of the GMAP [44].

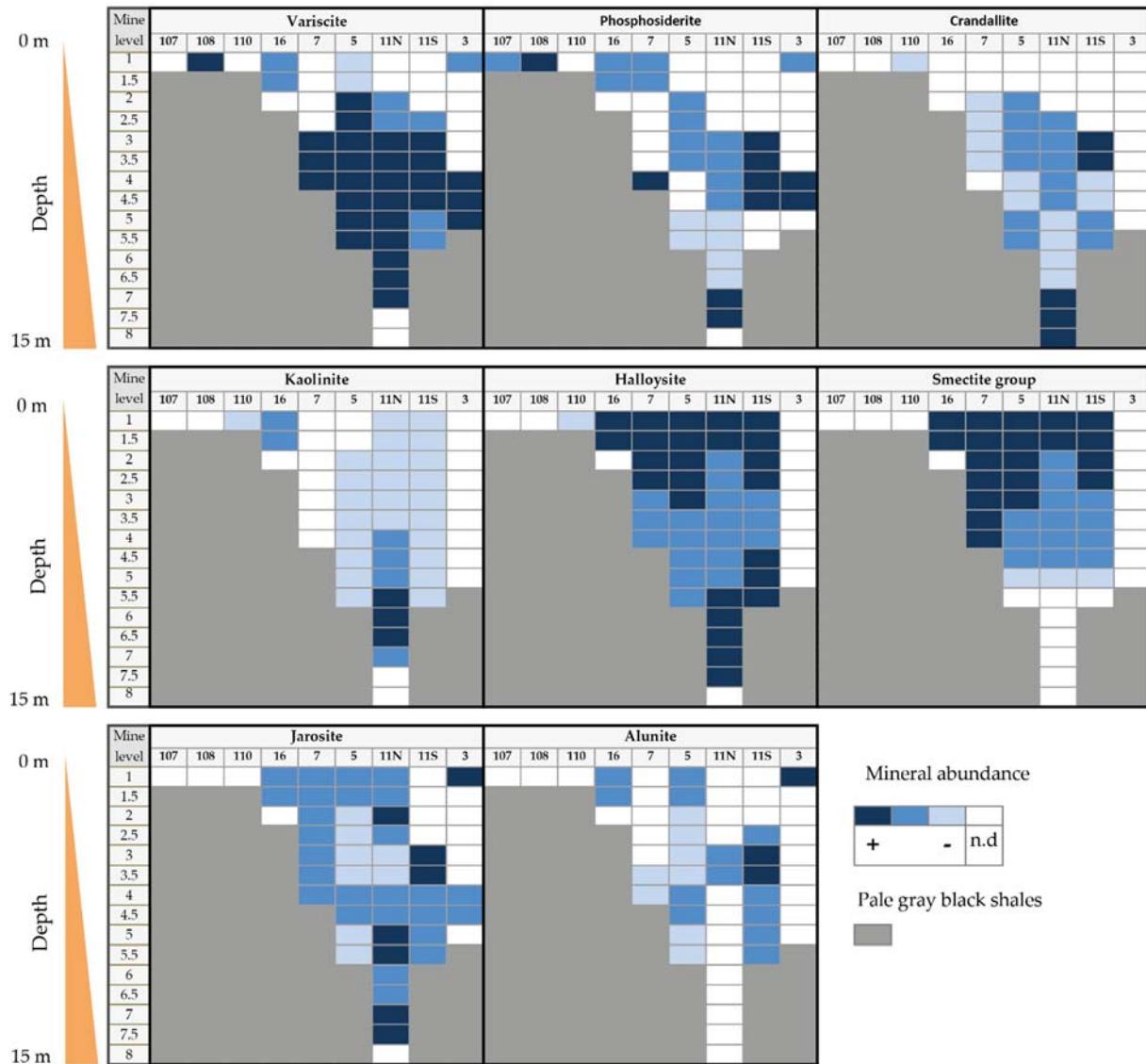
537
538
539
540

Figure 11. Abundance distribution in depth of the different green to brown minerals (Variscite, phosphosiderite, crandallite, kaolinite, smectite group, jarosite and alunite) located in the veins of the GMAP mines.

541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551

6.2. Green colour in variscite: influence of the chemical composition

Pure variscite samples from Gavà may have different shades of green, being the classical strong green varieties the most appreciated. The green colour cannot be attributed in these cryptocrystalline varieties to the occurrence of a major chemical component, such as Fe. In fact, Fe content of single variscite grains has no correlation with the colour of the piece. Other possible chromophore elements in variscite, as Mn, are absent in the Gavà samples. Moreover, the Mössbauer study of the Gavà variscite discard the simultaneous occurrence of Fe in different stages of oxidation in the variscite structure (Fe^{2+} and Fe^{3+}), which could be very effective in the generation of colour. All the variscite samples in the Gavà area correspond to Messbach-type; therefore, the colour cannot be attributed to the change from one polytype to another as described by [28].

The difference in green/blue hues can be roughly attributed to differences in the Cr^{3+} content, as described by [26,28]. The specimens with more intense green colours, such as GM-11N-5.1, GM_11N-L4 or GM-5 / 7.5.1 are those with a higher content of Cr^{3+} (Table 2, Figure 12). On the opposite, samples with a very pale green colour such as GM-7-4.5 correspond to samples with the lowest Cr^{3+} contents. As a set, Cr (and V) values in Gavà are low when compared with green variscite from Palazuelo de las Cuevas mines (in the order of 0,04 % Cr_2O_3 , [28,67] and other outcrops in the Iberian Peninsula [49,68]). However, these low V and Cr results from Gavà must be used with caution: they are diluted because variscite is intimately mixed with variable amounts of other cryptocrystalline minerals devoid of Cr or V, as quartz, clay minerals, other phosphates, jarosite or goethite, as is revealed by SEM-EDS, EMPA, Raman and Mössbauer analyses. Therefore, the real proportion of Cr and V in the Gavà variscite samples can be slightly higher

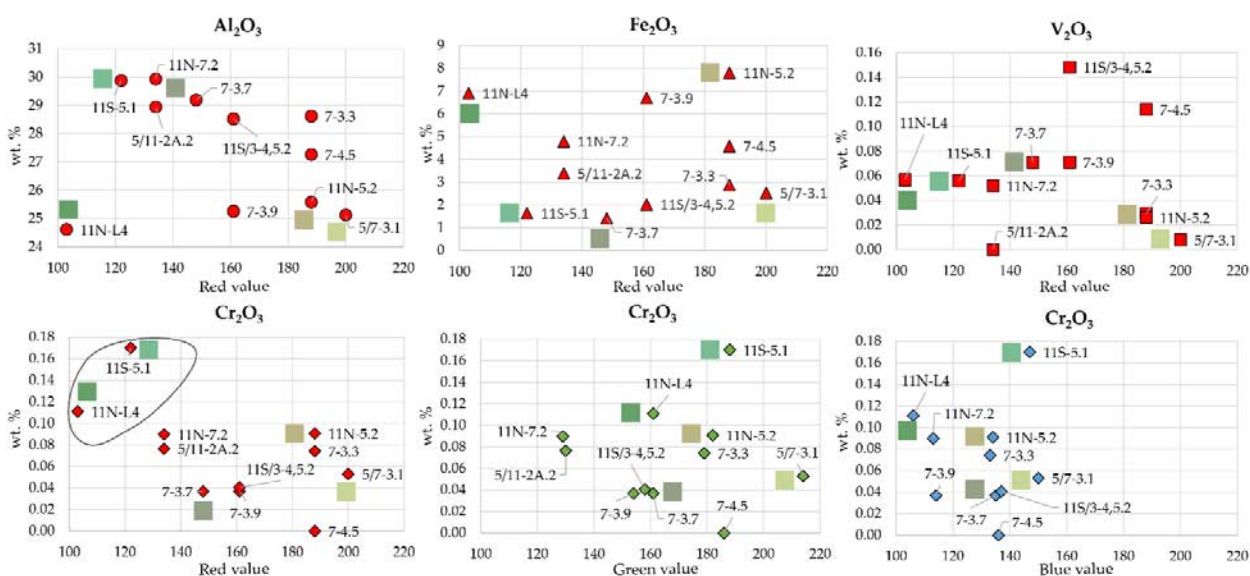


Figure 12. Variscite colour variation related to the content of some relevant elements. Note the anti-correlation between the red value and the predominance of green value and Cr_2O_3 contents. Different green colour boxes indicate colourimeter results in five representative samples.

6.3 Green colour in variscite: influence of mineral mixtures

Variscite, in different shades of green, (e.g., samples GM-5 / 11-2A2, GM-5 / 5-3.1 or GM-11S-5.1) is very abundant from level 1/2 (-2 to -4 m from the surface) to level 7 (almost -15 m deep). The colour distribution throughout the profile is not uniform and can be olive green, intense mossy green and whitish green at the same level (Figure 9). The same colours of the mineral variscite described are found in archaeological beads manufactured during the Neolithic period, both in the Can Tintorer sector and in those found in the Les Ferreres sector. In all of these occurrences, cryptocrystalline variscite is intimately mixed with other minerals of different colours, as revealed by XRD, SEM-EDS, EMPA and Mössbauer analyses. Hence, the resulting colour of the mixtures will be the sum of the different colours of the respective minerals and will also vary depending on the proportion of each mineral in the mixture.

The phosphosiderite found in Gavà is cryptocrystalline and black, brown to ochre in colour; hence, intimate mixtures with variscite cause most of the brownish hues in variscite (e.g, sample GM-16.4). A similar issue arises with jarosite-variscite mixtures (e.g., sample GM-3/11-4,5,2). On the other hand, Mössbauer data reveals that, in at least a part of the variscite samples, contents of Fe^{3+} obtained in the EMPA analyses can be the result of the occurrence of traces of microcrystalline goethite and possibly jarosite (both can contribute adding occasionally an ochre hue to the samples).

Alunite, halloysite and crandallite, however, are frequently colourless or milky when pure, but ochre when they are intimately mixed with goethite. When associated with variscite, these minerals may occur as discrete bands or patches (e.g., GM-ASA-1). However, detailed examination of the samples with SEM-BSE-EDS reveals the systematic occurrence of intimate mixtures at the cryptocrystalline scale involving these phosphates, silicates, sulphates and oxides. Hence, in all these cases, the mixture colour is the combination result of the corresponding minerals colour. The resulting colouration depends on colours of the different minerals and their respective proportions (Figure 13).

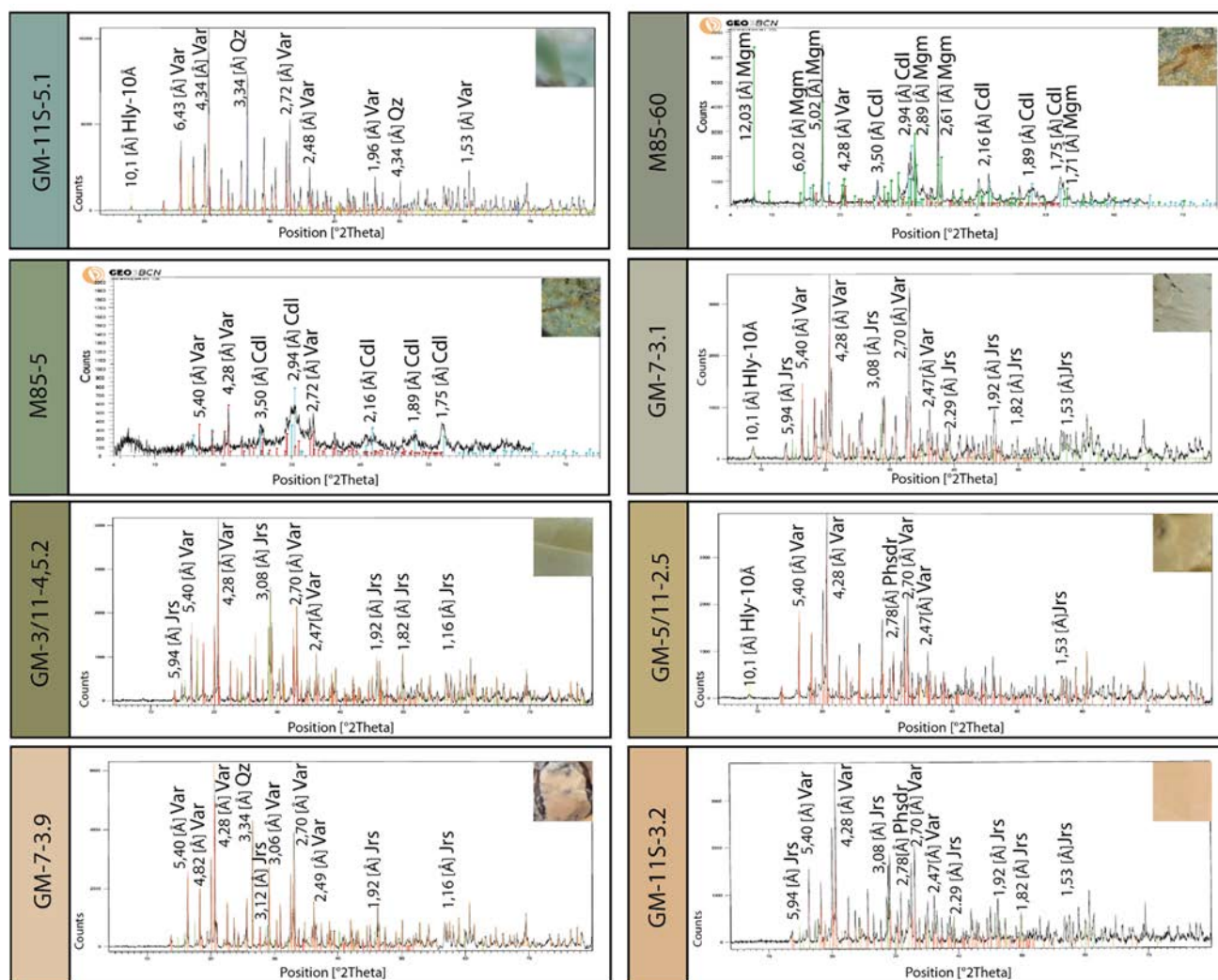


Figure 13. Selected X-ray powder diffractograms, representative of variscite mixtures with different mineral associations and the corresponding colour that results. The most characteristic reflections of the dominant minerals have been indicated. Legend: Var, variscite; Hly-10Å, halloysite 10Å; Qz, quartz; Mgm, montgomeryite; Cdl, crandallite; Phsdr, phosphosiderite; Jrs, jarosite.

Similar conclusions related to the role of mixtures on the variscite colour are obtained by [69] when studying the Raman spectra of gemmy green variscite currently exploited for ornaments in different worldwide mines. These authors do not observe significant variations in the Raman spectra but if the colour changes to paler shades, it can be explained by mixtures with the spectra of other minerals. Hence, most of variscite in Gavà is mixed with other minerals in different grades and this can generate large variations in green hues and the apparent low Cr^{3+} contents. Finally, as indicated, the Fe^{3+} content in variscite is probably related to tiny intergrowths with phosphosiderite, jarosite, goethite and perhaps other Fe^{3+} -rich minerals, at least in the Gavà case. Thus, Cr^{3+} contents are not probably significant

enough to distinguish provenances, as suggested by [70], and should be taken with caution and only when Fe^{3+} is reliably found into the variscite structure.

Colour into the original veins can vary suddenly or progressively. The last is the most common case, because the existence of metasomatic replacement fronts and veining of the early formed cryptocrystalline and porous minerals by successive pulses of late fluids. As a consequence, the colour varies progressively across the veins and nodules. A nice example is provided in the nodule of the sample GM-ASA-1 (Figure 3). Detail of the thin section reveals progressive changes in colour from the grey crandallite core to a pale green unit made up by crandallite-dominant mixtures with variscite and finally to deep green variscite-dominant rims (Figure 14).

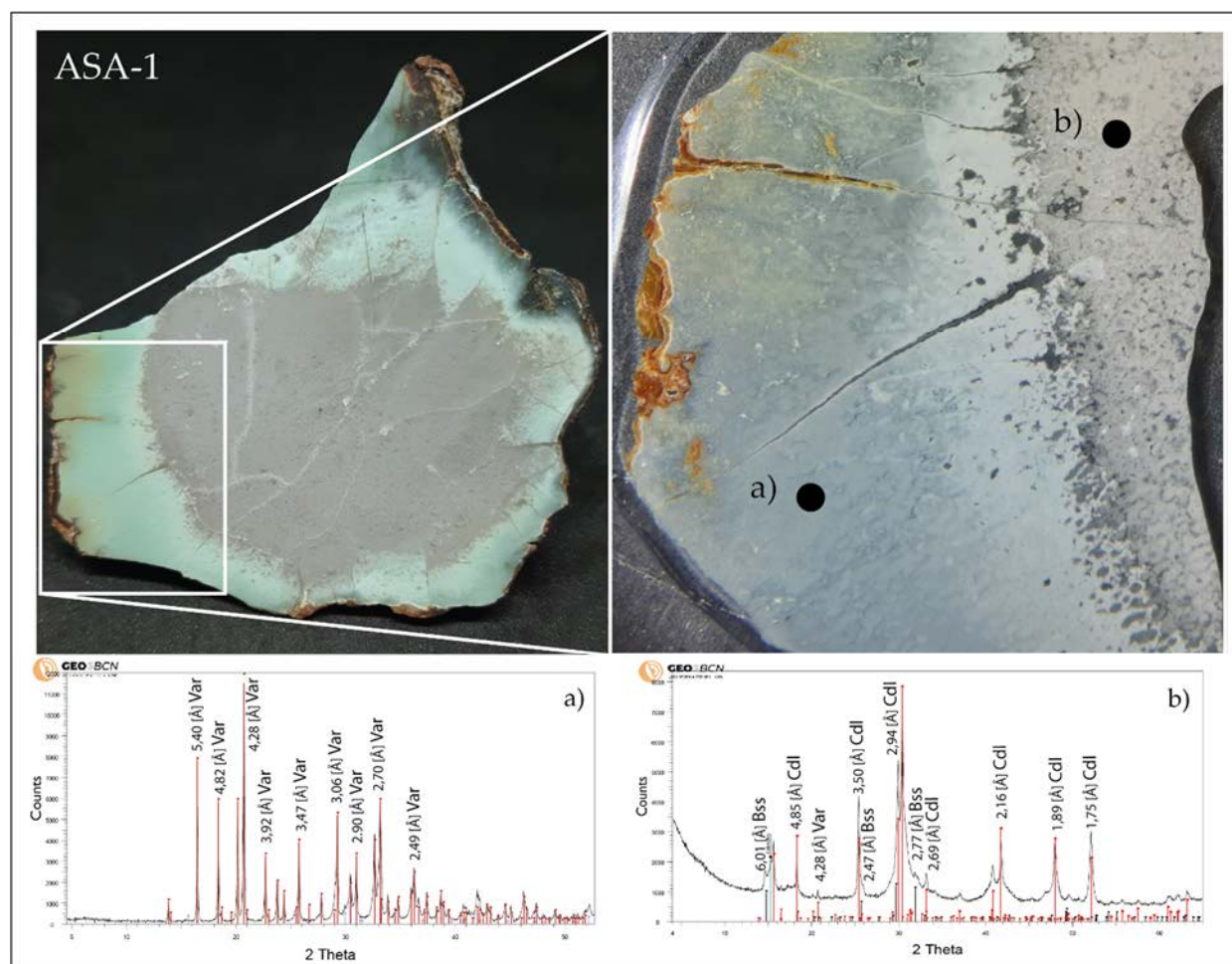


Figure 14. Nodule with a crandallite core (grey) and a variscite rim (green); the right image is a detail of the above. The position of the corresponding XRD scans is indicated on the detailed images. Note the progressive replacement of crandallite by variscite, and the existence of an intermediate zone of very pale green material near the contact between both units, which corresponds to an area with crandallite-variscite mixtures dominated by crandallite. Var, variscite; Cdl, crandallite, Bss, bassanite.

This study reveals that indeed during the Neolithic period the mineral used for necklace beads was selectively chosen according to their colour and properties. Archaeological samples are mostly made up by pure variscite and turquoise but sometimes they can present impurities of other minerals such as halloysite, crandallite or phosphosiderite.

6.2 Variscite vs. turquoise by the colour

The results of the colourimetry combined with samples mineral characterization clearly mark two groups with two different trends. The variscite samples, both mineral and archaeological, follow an upward linear trend that goes from 120 to 220 in the green value and from 90 to 180 in the blue value. The archaeological samples of turquoise generally show values of green between 200 and 240 and of blue between 180 and 200. Only one case of turquoise sample (M16-1511) does not follow this trend, as seen in Figure 4. In these particular sample the turquoise colour is masked by a yellowish patina and this explains the different chromatic behaviour.

The colourimeter appears as a quick and useful tool to differentiate, by colour, variscite from turquoise in the Gavà area, as long as they present the colour in the purest possible condition.

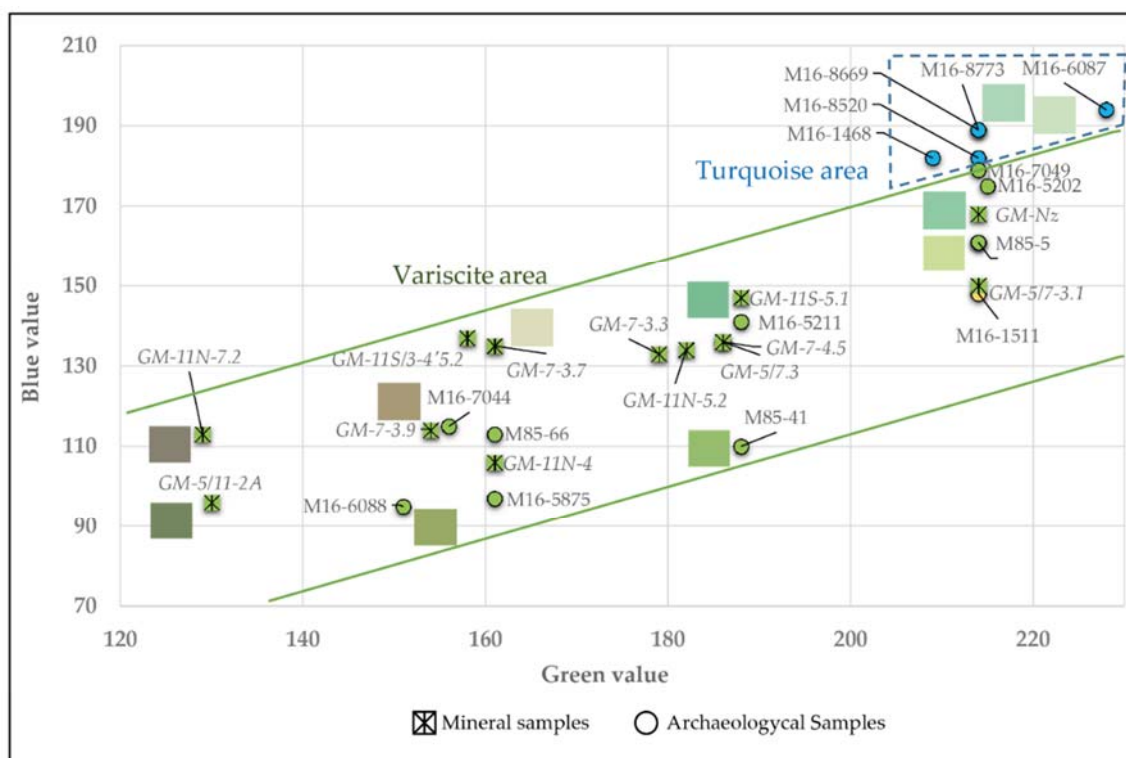


Figure 15. Representation of colourimetry results with de mineral characterization. In blue samples characterized as turquoise (5 samples), in green as variscite (22 samples). Yellow corresponds to the turquoise with a patina (1 sample). Mineral samples are represented with an asterisk and archaeological samples with circles.

7. Conclusions

1. Neolithic galleries and pits of the Gavà mines follow pure variscite veins but also veins with variscite mixtures with other phosphates (e.g., turquoise, phosphosiderite, montgomeryite or crandallite), with sulphates (alunite, jarosite) or with silicates (kaolinite, halloysite, quartz, smectite). Mining operations opened to exploit veins with pure green clays are rare, and were abandoned only few meters from the mine entrance.
2. Archaeological samples are composed of variscite and turquoise. This fact, along with the scarce length of the excavations that follow pure clay veins, suggests that some galleries were opened as prospective works. Fe-rich smectite can be easily confused with variscite according to their similar colour, but these kinds of silicates are not suitable to the manufacture of ornaments.

- 661 3. The green colour of variscite seems to be correlated with Cr³⁺ enrichment. Despite the
662 low Cr³⁺ contents of the Gavà variscite (compared to other similar mineralizations),
663 samples with more Cr³⁺ also correspond to those with more intense colour.
- 664 4. If variscite is intimately mixed with other cryptocrystalline white minerals (e.g., cran-
665 dallite, alunite, quartz or kaolinite), the resulting green colour is paler. If variscite is
666 mixed with goethite, jarosite or phosphosiderite, then it tends to acquire a yellowish
667 hue. Therefore, gemmy variscite requires high contents of Cr³⁺ and low proportion of
668 mixture with other minerals, in particular, yellow-brownish minerals.
- 669 5. Up to the present moment, turquoise has not been found in the excavated Gavà mines.
670 However, it has been identified in five archaeological specimens from the mine 16 of
671 the GMAP. It is reasonable to assume that this turquoise was extracted from hidden or
672 unexcavated Gavà mines, but other hypotheses, such as the importation of turquoise
673 from other localities, cannot be ruled out.
- 674 6. The colourimeter has proven to be an efficient tool to easily differentiate turquoise and
675 variscite from the Gavà area, provided the mineral does not present surface patinas
676 that could disrupt the original colour.
677

678 **Funding:** This paper has been granted by the projects 2014 SGR 1661, 2014/100820, 2017 SGR 995
679 and CLT009/1800044 of the Generalitat de Catalunya and by the project RYC2016-21108 of
680 MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 and by “ESF Investing in your future” (EU).

681 **Acknowledgments:** We would like to thank to the Municipality of Gavà and the Museum of Gavà
682 their essential help in the study of the archaeological sites and samples. Some of the samples used
683 in this study were provided by the Museu de Ciències Naturals de Barcelona. Xavier Llovet, David
684 Artiaga and Javier García Veigas from the CCiT-UB provided assistance in the EPMAA and
685 SEM/FE-SEM analyses. Preparation of samples were carried out by Gerard Lucena at the Laboratory
686 of Geological and Paleontological Preparation from the Museu de Ciències Naturals de Barcelona.
687 The authors acknowledge the revisions by the anonymous reviewers.

688 References

- 689 1. Nassau, K. The origins of colour in minerals, *Am. Mineralogist*. **1978**, *63*, 219–229.
- 690 2. Burns, R. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory* (2nd ed., Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry).
691 Publisher: Cambridge: Cambridge University Press. **1993**, 480 pp.
- 692 3. Mattson, S.M., Rossman, G.R. Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals. *Phys Chem Minerals*.
693 **1987**, *14*, 94–99
- 694 4. Bill, H., Calas, G. Colour centers, associated rare-earth ions and the origin of colouration in natural fluorites. *Phys Chem Min-*
695 *erals*. **1978**, *3*, 117–131
- 696 5. Krambrock, K, Ribeiro, L., Pinheiro, M., Leal, AL., Menezes, M.A., Spaeth, J. Colour centers in topaz: Comparison between neu-
697 tron and gamma irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals*. **2007**, *34*, 437–444.
- 698 6. Lindberg, M.L., Pecora, W.T. Phosphate minerals from Sapucaia Pegmatite Mine, Minas Gerais. *Boletim da Sociedade Brasileira*
699 *de Geologia*. **1958**, *7*(2):5-14
- 700 7. Cassedanne, J.P., Baptista, A. Famous mineral localities: The Sapucaia pegmatite, Minas Gerais, Brazil. *Mineralogical Record*.
701 **1999**, *30*, 347–360.
- 702 8. Segnit, E.R., Francis, G.L. Secondary phosphate minerals from Iron Monarch, South Australia. *Australian Mineralogist*. **1983**.
703 *43*, 243-250
- 704 9. Barwood, H. Red and Pink Variscite from the Wood Mine, Cocke County, Tennessee, *Rocks & Minerals*. **1997**. *72*:4, 268-270
- 705 10. Meireles, C., Ferreira, N., Lourdes Reis, M.: Variscite Occurrences in Silurian Formations from Northern Portugal. *Comuni-*
706 *cações dos Serviços Geológicos de Portugal*. **1987**, *73*: 21-27.
- 707 11. Herbaut, F., Querré, G. La parure néolithique en variscite dans le sud de l'Armorique. *Bulletin de la Société préhistorique fran-*
708 *çaise*. **2004**, *101*(3): 497-520.
- 709 12. Fernández Turiel, J.L, Blanco Majado, J., López Alonso, M., Edo, M. Estudio analítico de determinación mineralógica y de com-
710 posición química de las cuentas de collar de calíta y otras materias primas del yacimiento de Las Peñas (Quiruelas de Vidriales,
711 Zamora), *Rubricatum*. **1995**, *1*, 227-237.
- 712 13. Odriozola, C.P., Linares-Catela, J.A., Hurtado Pérez, V. Variscite source and source analysis: testing assumptions at Pico Cen-
713 teno (Encinasola, Spain): *Journal of Archaeological Science*. **2010**, *37* (12), 3146–3157.
- 714 14. Odriozola, C.P., Linares-Catela, J.A., Hurtado-Pérez, V.M. Provenancing variscite beads: Pico Centeno (Encinasola, Spain) out-
715 crop case study: *Open Journal of Archaeometry*. **2013**, *1*:e17, 80–84.

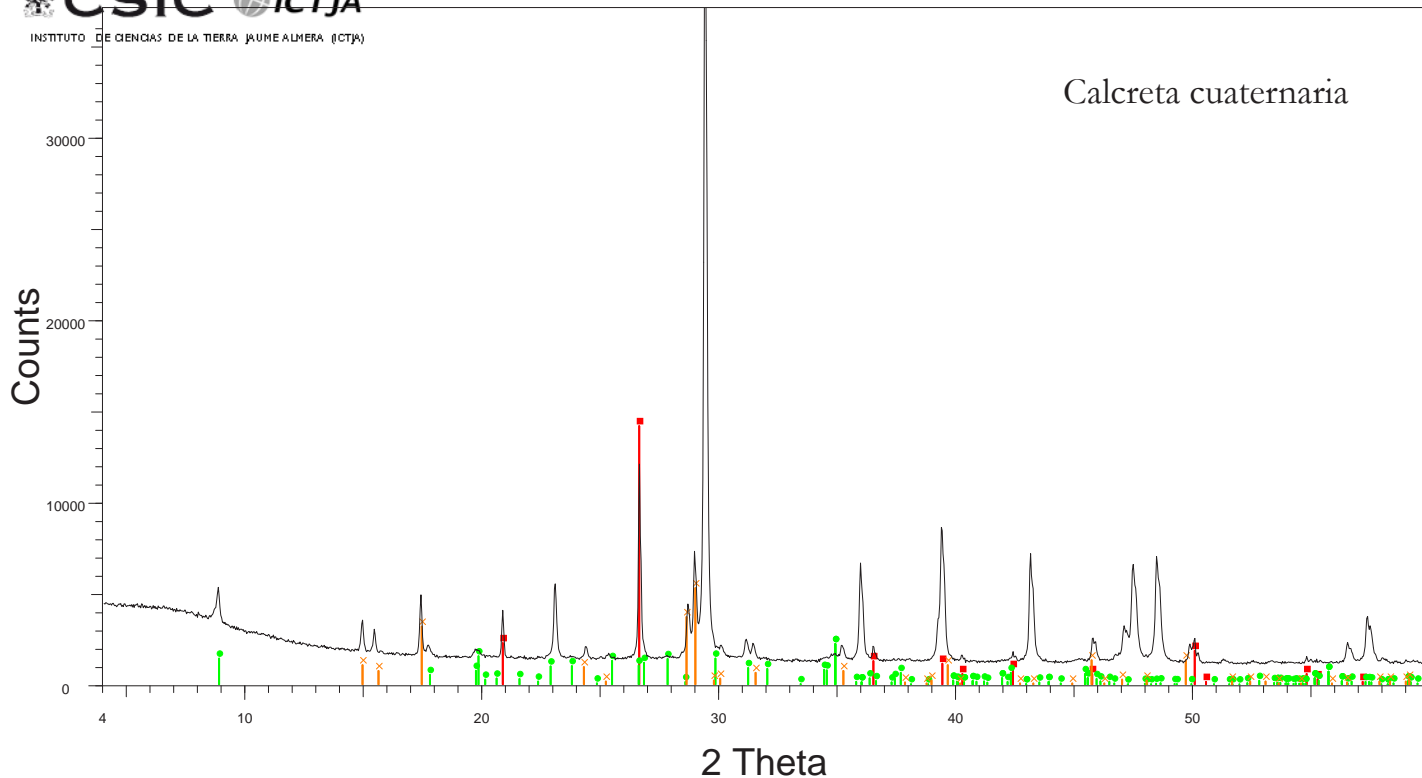
- 716 15. Villalobos, R., Odriozola, C.P. Organizing the production of variscite personal ornaments in later Prehistoric Iberia: the mines
717 of aliste and the production sites of Quiruelas de Vidriales (Zamora, Spain): *European Journal of Archaeology*. **2016**, *19*(4), 631–
718 651.
- 719 16. Acevedo, N., Weber, M., García-Casco, A., Proenza, J.A., Sáenz, J., Cardona, A. A first report of variscite Tairona (A.D. 1100–
720 1600) from the Sierra Nevada de Santa Marta, Colombia, and its implications for Precolumbian exchange networks in the region.
721 *Latin American Antiquity*. **2007**, *27*(4), 549–560.
- 722 17. Acevedo, N., Weber, M., Proenza, J.A., García-Casco, A., Sáenz-Samper, J. Provenance study of the variscite artifacts of the
723 Sierra Nevada de Santa Marta, Colombia and approach to routes of pre-Hispanic exchange. *Journal of Archaeological Science*.
724 **2021**, 136.
- 725 18. Ball, S.H. The Mining of Gems and Ornamental Stones by American Indians. Bureau of American Ethnology Bulletin 128, An-
726 thropological Papers 13, Smithsonian Institution, Washington. **1941**, 77 pp.
- 727 19. Willing, M., Stockmayer, Susan & Wells, Martin. Ornamental variscite: a new gemstone resource from Western Australia. *J*
728 *Gemmol.* **2008**, *31*. 111-124.
- 729 20. Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Tauler, E., Bosch, J., Melgarejo, J.C., Camprubí, A., Villanova-de-Benavent, C., Jorge-Villar, S., Díaz-
730 Ontiveros, I., Fernández-Lluch, D., Proenza, J., Andreazini, A., Pastor, M. Critical Elements in Supergene Phosphates: The Ex-
731 ample of the Weathering Profile at the Gavà Neolithic Mines, Catalonia, Spain. *Minerals*. **2020**, *10*, 3.
- 732 21. Melgarejo, J.C., Arqués, L., Villanova-de-Benavent, C., Jahwari, T., Torró, L., Bosch, J., Castillo-Oliver, M., Campeny, M.,
733 Amores, S., Andreazini, A., Lehib, S., Camprubí, A., The use of Raman spectroscopy in the characterization of variscite prov-
734 enance: the Gavà case. *Archaeopress. La parure en callaïs du Néolithique européen*. **2019**, 241-251
- 735 22. Fritsch, E., Rossman, G.R. An update on colour in gems. Part 1: Introduction and colours caused by dispersed metal ions. *Gemst*
736 *and Gemology*. **1987**, *23*, 126–139.
- 737 23. Foster, M.D., Schaller, W.T. Cause of colour in wavellite from Dug Hill, Arkansas. *American Mineralogist*. **1996**. *51*, 422-428.
- 738 24. Marty, J., Howard, D.G., Barwood, H. Minerals of the Utahlite Claim, Lucin, Box Elder County, Utah, 13 pp. Utah Geological
739 Survey Miscellaneous Publication. **1999**, 99–6.
- 740 25. Rossman, G.R. Mineral Spectroscopy Server, California Institute of Technology, Pasadena, California, U.S.A. **2004** <http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/Variscite/Index.htm>
- 741
- 742 26. Calas, G., Galois, L., Kiratisin, A. The origin of the green colour of variscite. *Am. Miner.* **2005**, *90*, 984–990
- 743 27. Salvador, P., Fayos, J. Some aspects of the structural relationship between “Messbach-type” and “Lucin-type” variscites. *Am.*
744 *Miner.* **1972**, *57*, 36-44.
- 745 28. García-Guinea, J., Correcher, V., Sánchez Muñoz, L., López-Arce, P., Townsend, P., Hole, D. Radiation damage of variscite in
746 historic crafts: Solarization, decolouration, structural changes and spectra from ionoluminescence. *Radiation Physics and Chem-*
747 *istry*. **2008**, *77*. 18-22.
- 748 29. Alonso, M., Edo, M., Gordo, L., Millán, M., Villalba, M.J. Explotación minera neolítica en Can Tintoré (Gavà, Barcelona). *Pyre-*
749 *nae*. **1978**, *13-14*, 7-14.
- 750 30. Villalba, M.J., Blasco, A., Edo, M., Bañolas, L., Arenas, J. Minería neolítica: Can Tintorer, una aportación fundamental. *Revista*
751 *de Arqueología*. **1989**, *96*, 13-24.
- 752 31. Villalba, M.J., Bañolas, L., Arenas, J. Can Tintorer (Gavà, Catalunya): une exploitation néolithique de phosphates et silicates.
753 *Cahiers du Quatenaire*. **1990**, *17*, 275-285.
- 754 32. Villalba, M.J. Le gîte de variscite de Can Tintorer: Production, transformation, et circulation du minéral vert, in Guilaine, J. (ed.),
755 *Matériaux, productions, circulations du Néolithique à l’âge du bronze*: Paris, France, Éditions Errance. **2002**, 115-129.
- 756 33. Blasco, A., Edo, M., Villalba, M.J. Les perles en Callaïs du Sud de la France proviennent-elles des Mines de Can Tintorer?:
757 Montpellier, France, Conseil Général de l’Hérault, Le Chalcolithique en Languedoc, ses relations extra-regionales (Saint Mathieu
758 de Trévières, 1990), *Archéologie en Languedoc. Colloque International Hommage au Dr. Jean Arnal*. **1991**, 279-289.
- 759 34. Blasco, A., Villalba, M.J., Edo, M. Cronologia del complex miner de Can Tintorer. Aportacions a la periodització del Neolític
760 mitjà català: Puigcerdà, Catalonia, Institut d’Estudis Ceretans, 9è Col·loqui Internacional d’Arqueologia de Puigcerdà, Estat de
761 la investigació sobre el neolític a Catalunya. **1992**, 215-219.
- 762 35. Blasco, M., Borrell, M., Bosch, J. Las minas prehistóricas de Gavà (Barcelona): un ejemplo de estudio, conservación y presenta-
763 ción pública de un yacimiento arqueológico. *Trabajos de Prehistoria*. **2000**, *57* (2), 77-87
- 764 36. Bosch, J., Estrada, A., Noain, M.J. Minería neolítica en Gavà (Baix Llobregat, Barcelona). *Trabajos de Prehistoria* **1996**, *53* (1), 59-
765 71.
- 766 37. Bosch, J., Gómez, A., Estudi de les ceràmiques neolítiques procedents de les mines 83, 84, 85 i 90 de Gavà, in Bosch, J., Borrell,
767 F. (eds.): *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres)*. Anys 1998-2009. De la variscita al ferro:
768 neolític i antiguitat: *Rubricatum*. **2009**, *4*, 63-83.
- 769 38. Borrell, F., Estrada, A. Elements ornamentals neolítics de variscita trobats a les mines 83 i 85 de Gavà, in Bosch, J., Borrell, F.
770 (eds.): *Intervencions arqueològiques a les Mines de Gavà (sector serra de les Ferreres)*. Anys 1998-2009. De la variscita al ferro:
771 neolític i antiguitat. *Rubricatum* **2009a**, *4*, 171-181.
- 772 39. Borrell, F., Orri, E. Excavacions arqueològiques a la serra de les Ferreres, Mines Prehistòriques de Gavà, in *L’Arqueologia a*
773 *Gavà. Homenatge a Alicia Estrada: Gavà, Catalonia, Ajuntament de Gavà/Amics del Museu de Gavà, Col·lecció La Nostra Gent*
774 **2009b**, *5*, 67-86.

- 775 40. Borrell, F., Bosch, J. Las minas de variscita de Gavà (Barcelona) y las redes de circulación en el Neolítico. *Rubricatum* **2012**, *5*,
776 315-322.
- 777 41. Borrell, F., Bosch, J., Majó, T. Life and death in the Neolithic Variscite Mines at Gavà (Barcelona, Spain). *Antiquity* **2015**, *89*(343):
778 72-90.
- 779 42. Borrell, F., Bosch, J., Gibaja, J.F., Schmidt, P., Terradas, X. The status of imported Barremian-Bedoulian flint in north-eastern
780 Iberia during the Middle Neolithic. Insights from the variscite mines of Gavà (Barcelona). *PLoS ONE*. **2019**, *14*, 1-29.
- 781 43. Costa, F., Camprubí, A., Melgarejo, J.C. Aproximación geológica a las minas neolíticas de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà
782 (Cataluña). *Bol. Geol. Min.* **1994**, *105* (5), 436-443.
- 783 44. Camprubí, A., Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Costa, F., Bosch, J., Estrada, A., Borrell, F., Yushkin, N.P., Andreichev, V.L. Mining
784 and geological knowledge during the Neolithic: a geological study on the variscite mines at Gavà, Catalonia. *Episodes* **2003**, *26*,
785 295-301.
- 786 45. Díaz-Acha, Y., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Andreazini, A., Pastor, M., Pujol-Solà, N., Campeny, M., Torró, L., Villanova-de-Bena-
787 vent, C., Castillo-Oliver, M., Lehib, S., Camprubí, A., Proenza, J.A. The Neolithic variscite mines of Gavà, Catalonia: criteria
788 for mineral exploration and exploitation in the Prehistory. *Bol. Soc. Geol. Mex.* **2019a**, *71* (2), 83-319.
- 789 46. Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Lehib, S., Torró, L., Proenza, J.A., Castillo-Oliver, M., Camprubí, A.,
790 Villanova-de-Benavent, C., Andreazini, A., Pastor, M., Pujol-Solà, N., Amores, S., Xu, J., Farré, J. Geological context of the his-
791 toric and prehistoric iron mines in the Gavà area, Catalonia, NE Iberian peninsula. *Bol. Soc. Geol. Mex.* **2019b**, *71* (2), 321-342.
- 792 47. Noain, M.J. Las cuentas de collar en variscita de las minas prehistóricas de Gavà (Can Tintorer): bases para un estudio experi-
793 mental: Cuadernos de Prehistoria y Arqueología. **1996**, *23*, 37-86.
- 794 48. Alarashi, H., Borrell, F. Constructing identities in Neolithic times. The variscite ornaments of Gavà (Barcelona). In: H. Alarashi
795 and R.M. Dessi (dirs.), *L'art du paraître: apparences de l'humain, de la Préhistoire à nos jours. The art of human appearance,*
796 *from Prehistory to the present day. 40e rencontres internationales d'archéologie et d'histoire de Nice Côte d'Azur. Éditions*
797 *APDCA-CEPAM, Nice.* **2020**, 109-125.
- 798 49. Fernández, A., Moro, C., Dabard, M.P. Les minéralisations de variscite du sud-ouest de l'Europe: Caractéristiques minéralo-
799 giques, géochimiques et genèse. La parure en callaïs du Néolithique européen. *Archaeopress*. **2019**, 9-23
- 800 50. Anadón, P., Colombo, F., Esteban, M., Marzo, M., Robles, S., Santanach, P., Solé Sugrañés, L. Evolución tectonoestratigráfica de
801 los Catalánides. *Acta Geol. Hisp.* **1979**, *14*, 242-270.
- 802 51. Guimerà, J. Palaeogene evolution of deformation in the north-eastern Iberian peninsula. *Geol. Mag.* **1984**, *121*(5), 413-420.
- 803 52. Santanach, P., Casas, J.M., Gratacós, O., Liesa, M., Muñoz, J.A., Sàbat, F. Variscan and Alpine structure of the hills of Barcelona:
804 geology in an urban area. *Jour. Ib. Geol.* **2011**, *37* (2), 121-136.
- 805 53. Julivert, M., Duran, H. Paleozoic stratigraphy of the Central and Northern part of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain).
806 *Acta Geol. Hisp.* **1990**, *25* (1-2), 3-12.
- 807 54. Julivert, M., Duran, H., Rickards, R.B., Chapman, A.J. Siluro-Devonian graptolite stratigraphy of the Catalan Coastal Ranges.
808 *Acta Geol. Hisp.* **1985**, *20* (3-4), 199-207.
- 809 55. Bordas, A., Borrell, F., Bosch, J. 10 anys de recerques arqueològiques a la serra de Les Ferreres (mines de Gavà, Baix Llobregat).
810 De la variscita al ferro: Neolític i Antiguitat. *Rubricatum* **2009a**, *4*, 10-14.
- 811 56. Frost, R.L., Weier, M.L., Erickson, K.L., Carmody, O., Mills, S.J. Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral
812 group. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 1047-1055
- 813 57. Fritsch, E., Karamelas, S., Mevellec, J.Y. Raman spectra of gem-quality variscite and metavariscite. **2017**, *48*: 1554-1558
- 814 58. E. Brok, C. Frandsen, D. E. Madsen, H. Jacobsen, J. O. Birk, K. Lefmann, J. Bendix, K.S. Pedersen, C. B. Boothroyd, A. A. Berhe,
815 G. G. Simeoni and S. Mørup. Magnetic properties of ultra-small goethite nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** (2014) 365003
816 (13pp)
- 817 59. Dyar, M., Jawin, E., Breves, E., Marchand, G., Nelms, M., Lane, M., Mertzman, S., Bish, D., Bishop, J. Mössbauer parameters of
818 iron in Phosphate minerals: Implications for interpretation of Martian data. *American Mineralogist*. **2014**, *99*, 914-942.
- 819 60. Balatskiy, D., Dedushenko, S., Gritsenko, Y., Ksenofontov, D., Perfiliev, Y. X-ray and Mössbauer study of phosphosiderite from
820 Atacama, Chile. *Hyperfine Interactions*. **2021**, *242*: 14.
- 821 61. Kovács, K., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Vértes, A., Gunneriusson, L., Sandström, Å. Mössbauer study of synthetic jarosites.
822 **2009**, 186:69-73.
- 823 62. Bosch, J. Gavà (Barcelone), mine et atelier au Néolithique. In G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du*
824 *Néolithique européen. Archaeopress Publishing Ltd.* **2019**, 43-58.
- 825 63. Molist, M., Oliva, M. La parure en variscite au Néolithique dans la partie est de l'Espagne. In G. Querré, S. Cassen, E. Vigier
826 (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen. Archaeopress Publishing Ltd.* **2019**, 351-364.
- 827 64. Nriagu, J. O., Moore, P. B. (Eds.) *Phosphate minerals.* Springer-Verlag, Berlin. **1984**, 442 pp.
- 828 65. Prietzel, J. Mobilization of X-ray amorphous and crystalline aluminum and iron phosphates by common soil extraction proce-
829 dures. *J. Soil Nutrition & Soil Sci.* **2017**. *180*,1, 14-17.
- 830 66. Werner, F., Mueller, C.W., Thieme, J., Gianoncelli, A., Rivard, C., Höschen, C., Prietzel, J. Micro-scale heterogeneity of soil phos-
831 phorus depends on soil substrate and depth. *Nature Comm., Scientific Reports.* **2017**. *7*, 3203. DOI:10.1038/s41598-017-03537-8
- 832 67. Fábregas, R., Rodríguez-Rellán, C. Palazuelo de las Cuevas and the exploitation of variscite in the North- West of Iberia. In G.
833 Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen. Archaeopress Publishing Ltd.* **2019**, 59-70.

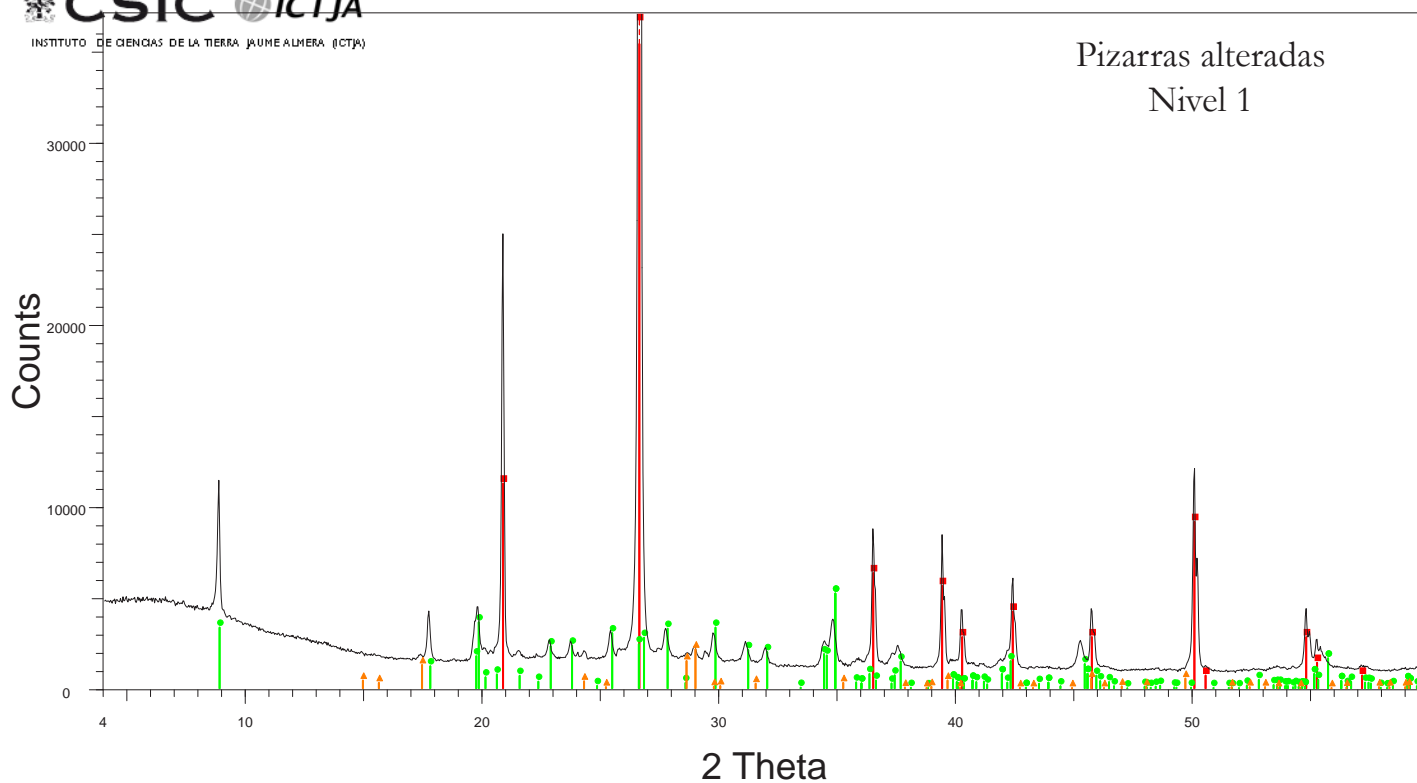
- 834 68. Domínguez-Bella, S., Ramos-Muñoz, J. Pico Centeno prehistoric variscite mines (Encinasola, Huelva, SW Spain). In G. Querré,
835 S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*. Archaeopress Publishing Ltd. **2019**, 71-83.
- 836 69. Fritsch, E., Rondeau, B., Lulzac, Y., Mocquet, B. Gemmology of gem phosphates: a review with particular attention to variscite
837 In G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique européen*. Archaeopress Publishing Ltd. **2019**, 25-
838 40.
- 839 70. Querré, G., Calligaro, Th., Cassen, S., Dabard, M.P., Domínguez-Bella, S. Provenance des parures en variscite du Néolithique
840 européen: élaboration d'un modèle chimiométrique. In G. Querré, S. Cassen, E. Vigier (Eds.), *La parure en callaïs du Néolithique*
841 *européen*. Archaeopress Publishing Ltd. **2019**, 105-128.
842

Anexo 5

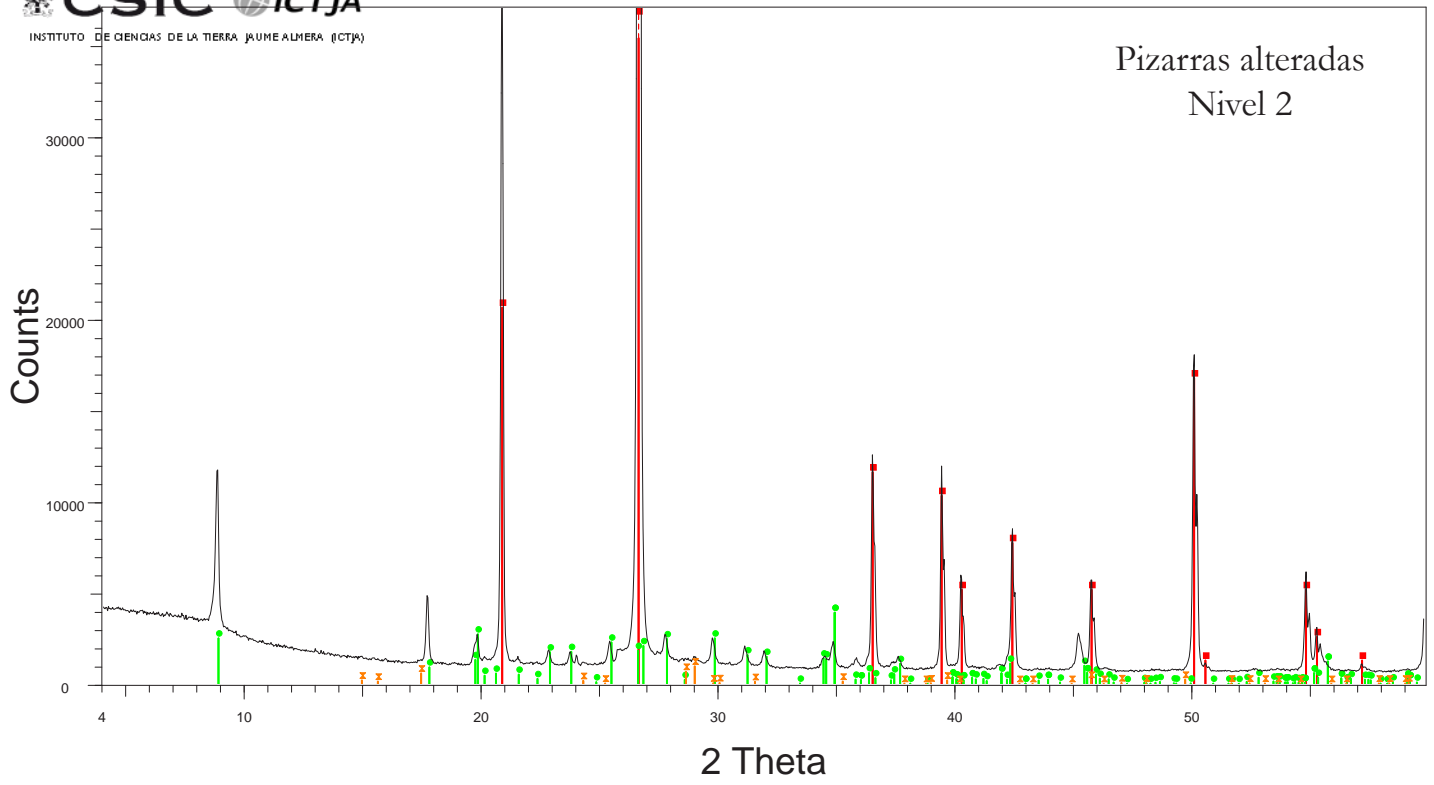
Espectros de las Difracciones de Rayos X
de la calcreta y de la roca encajante.



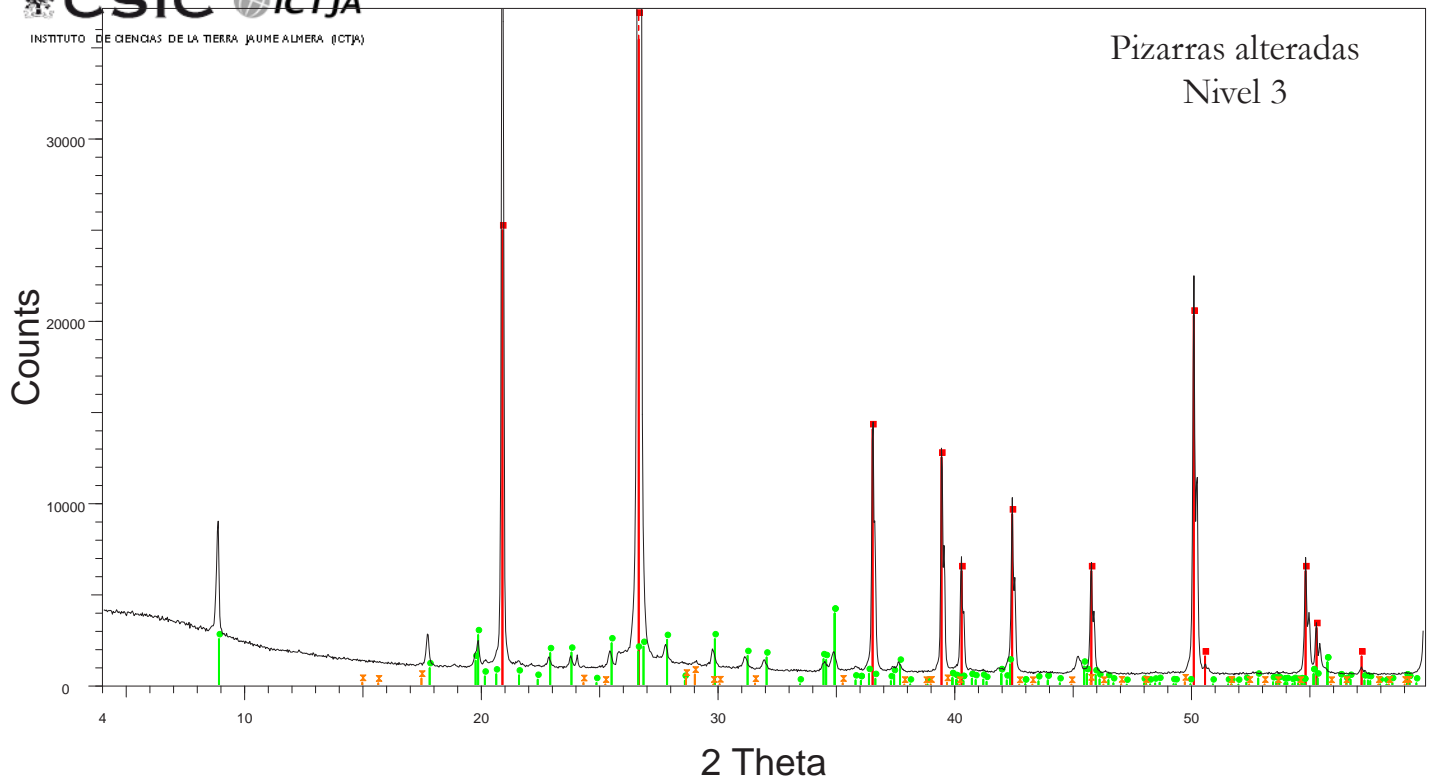
FGAVTOR - File: FGAVTOR.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 59.989 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 18/12/2018 20:49:24
 ■ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 ● 01-082-0576 (C) - Muscovite 2M1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂
 ⊗ 00-036-0427 (*) - Jarosite, OH-rich - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆



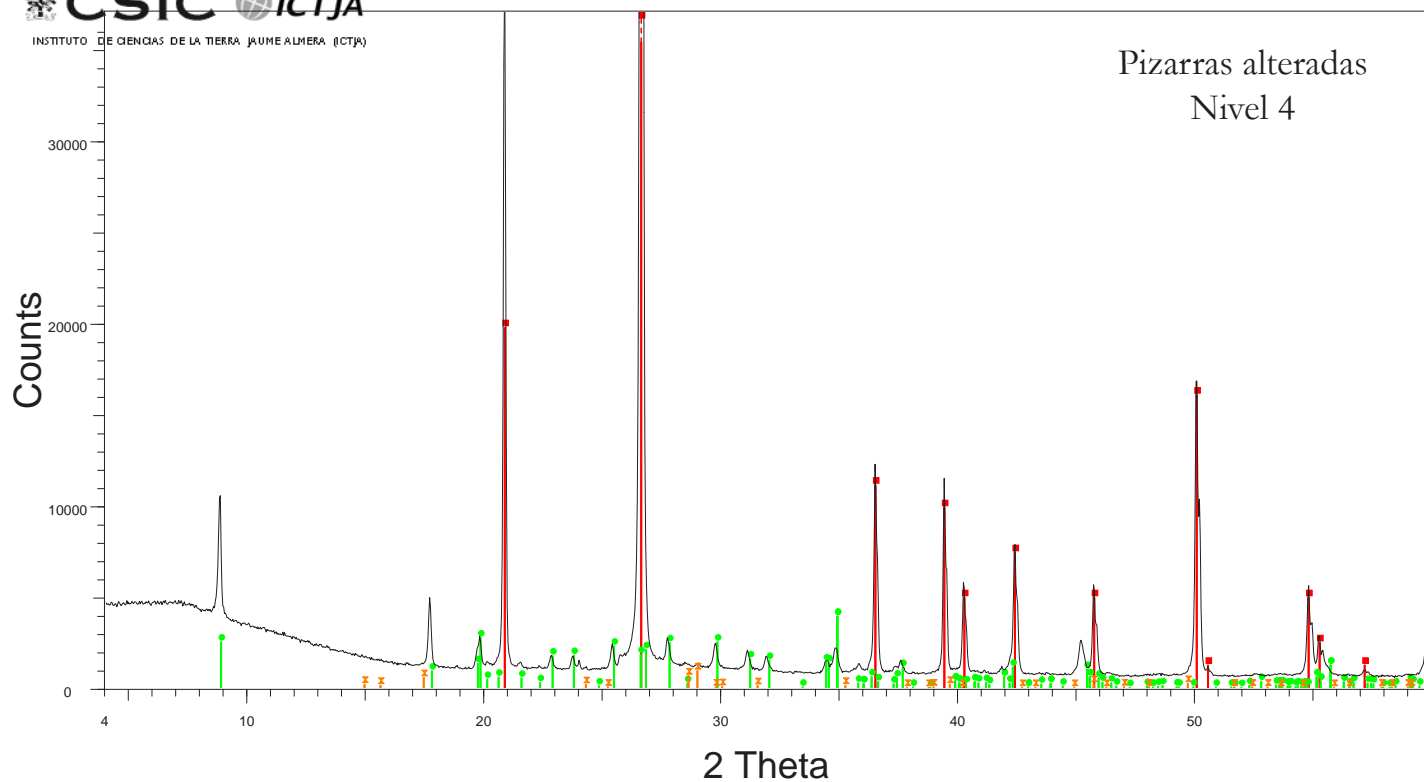
FGAV11N1 - File: FGAV11N1.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 59.989 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 13/12/2018 5:18:46
 ■ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 ● 01-082-0576 (C) - Muscovite 2M1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂
 ▲ 00-036-0427 (*) - Jarosite, OH-rich - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆



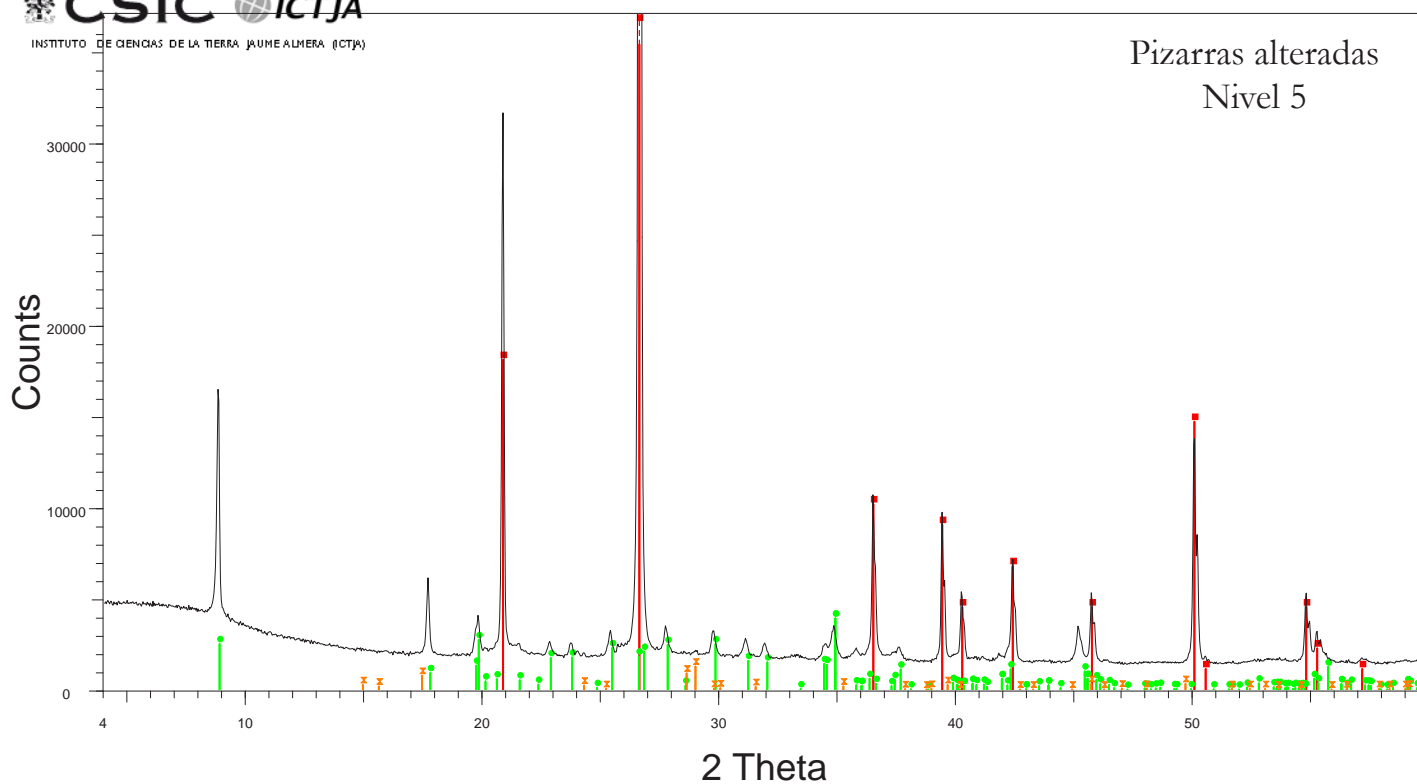
FGA11NL2 - File: FGA11NL2.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 59.989 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 18/12/2018 17:27:55
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 01-082-0576 (C) - Muscovite 2M1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂
 00-036-0427 (*) - Jarosite, OH-rich - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆



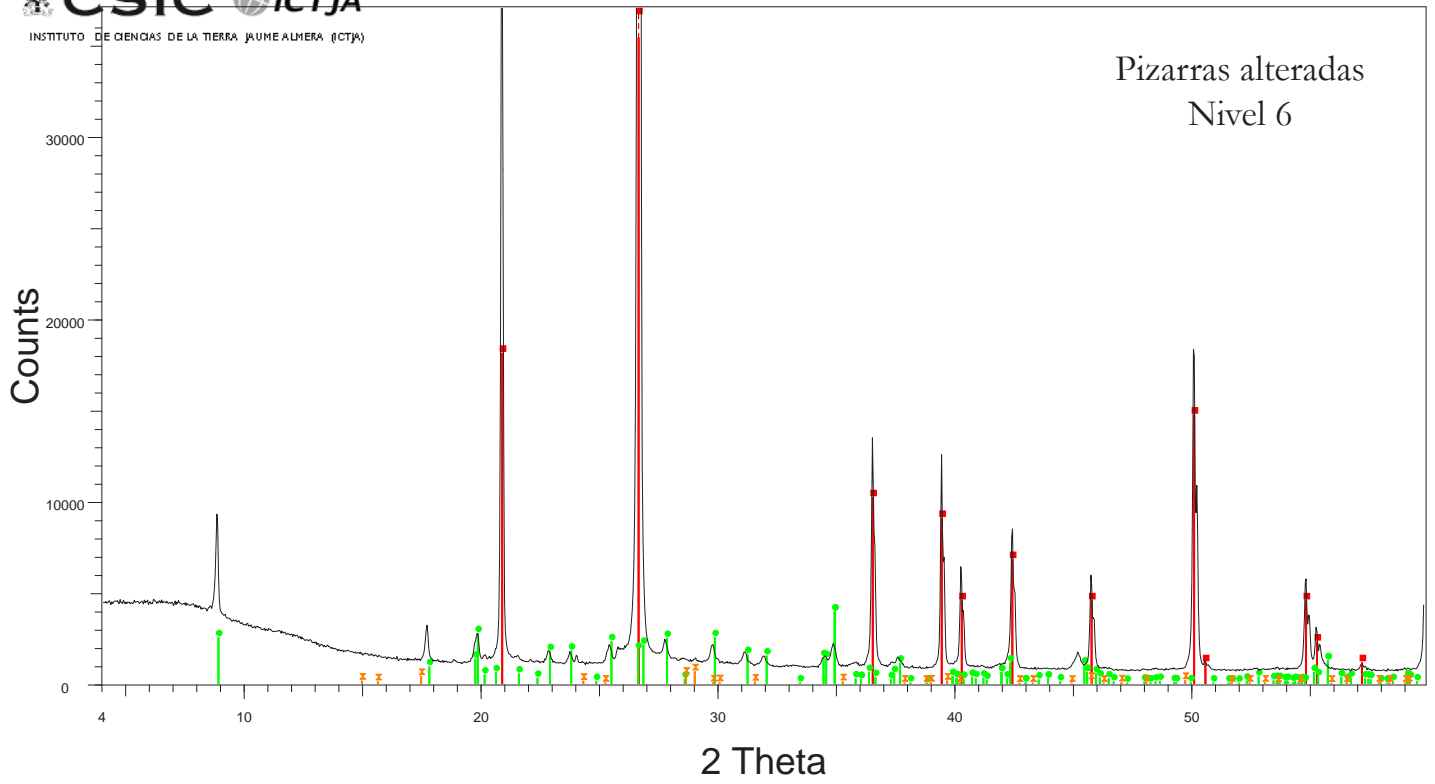
FGA11NL3 - File: FGA11NL3.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 59.989 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 18/12/2018 17:56:49
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 01-082-0576 (C) - Muscovite 2M1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂
 00-036-0427 (*) - Jarosite, OH-rich - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆



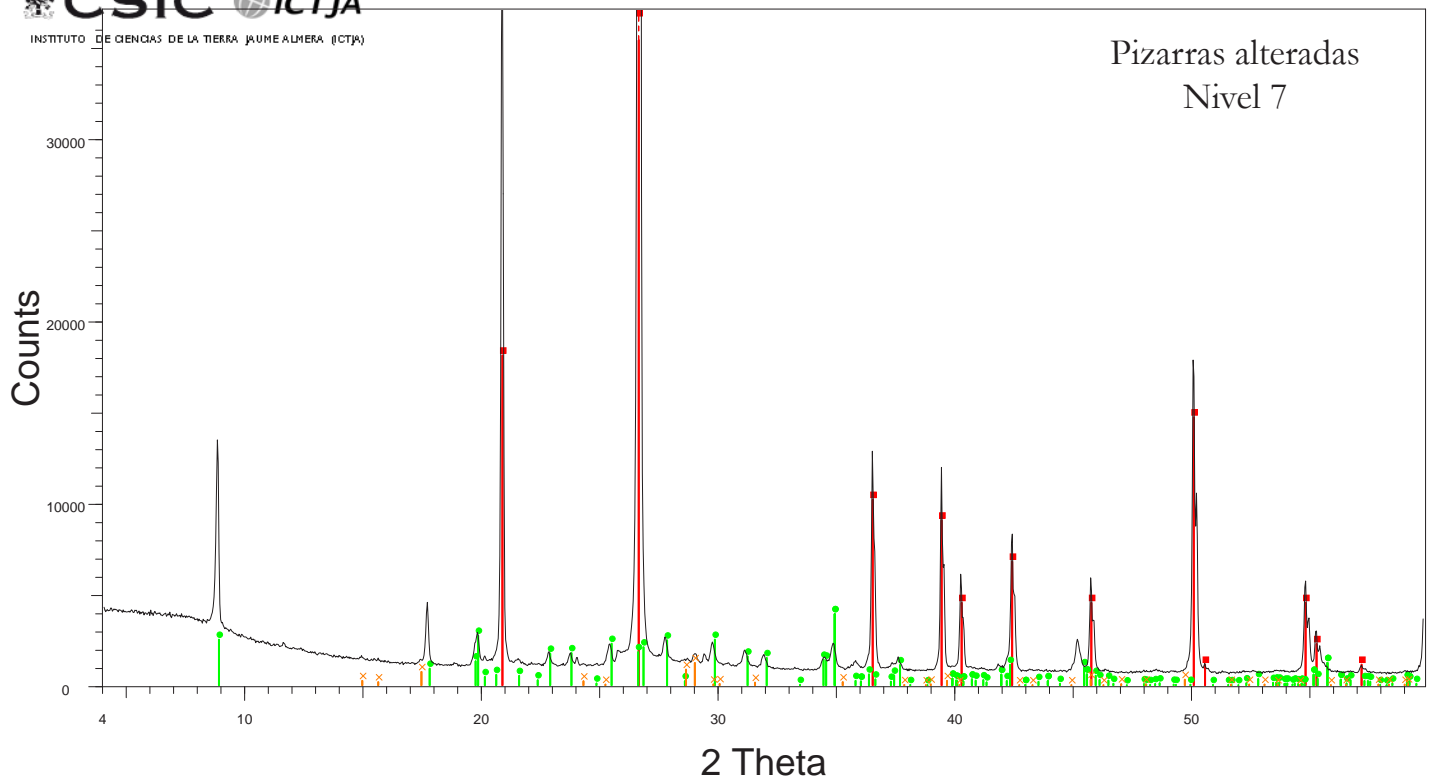
FGAV11NL4 - File: FGA11NL4.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 59.989 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 13/12/2018 5:47:34
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 01-082-0576 (C) - Muscovite 2M1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂
 00-036-0427 (*) - Jarosite, OH-rich - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆



FGAV11NL5 - File: FGA11NL5.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 59.989 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 18/12/2018 18:54:23
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 01-082-0576 (C) - Muscovite 2M1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂
 00-036-0427 (*) - Jarosite, OH-rich - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆



FGA11NL6 - File: FGA11NL6.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 59.989 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 18/12/2018 19:23:09
 ■ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 ● 01-082-0576 (C) - Muscovite 2M1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂
 ⊗ 00-036-0427 (*) - Jarosite, OH-rich - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆



FGA11NL7 - File: FGA11NL7.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 59.989 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 18/12/2018 19:51:55
 ■ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 ● 01-082-0576 (C) - Muscovite 2M1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂
 ⊗ 00-036-0427 (*) - Jarosite, OH-rich - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆

Anexo 6

Análisis geoquímicos de la roca total de la calcreta cuaternaria, los materiales encajantes y los fosfatos supergénicos a lo largo del perfil de meteorización.

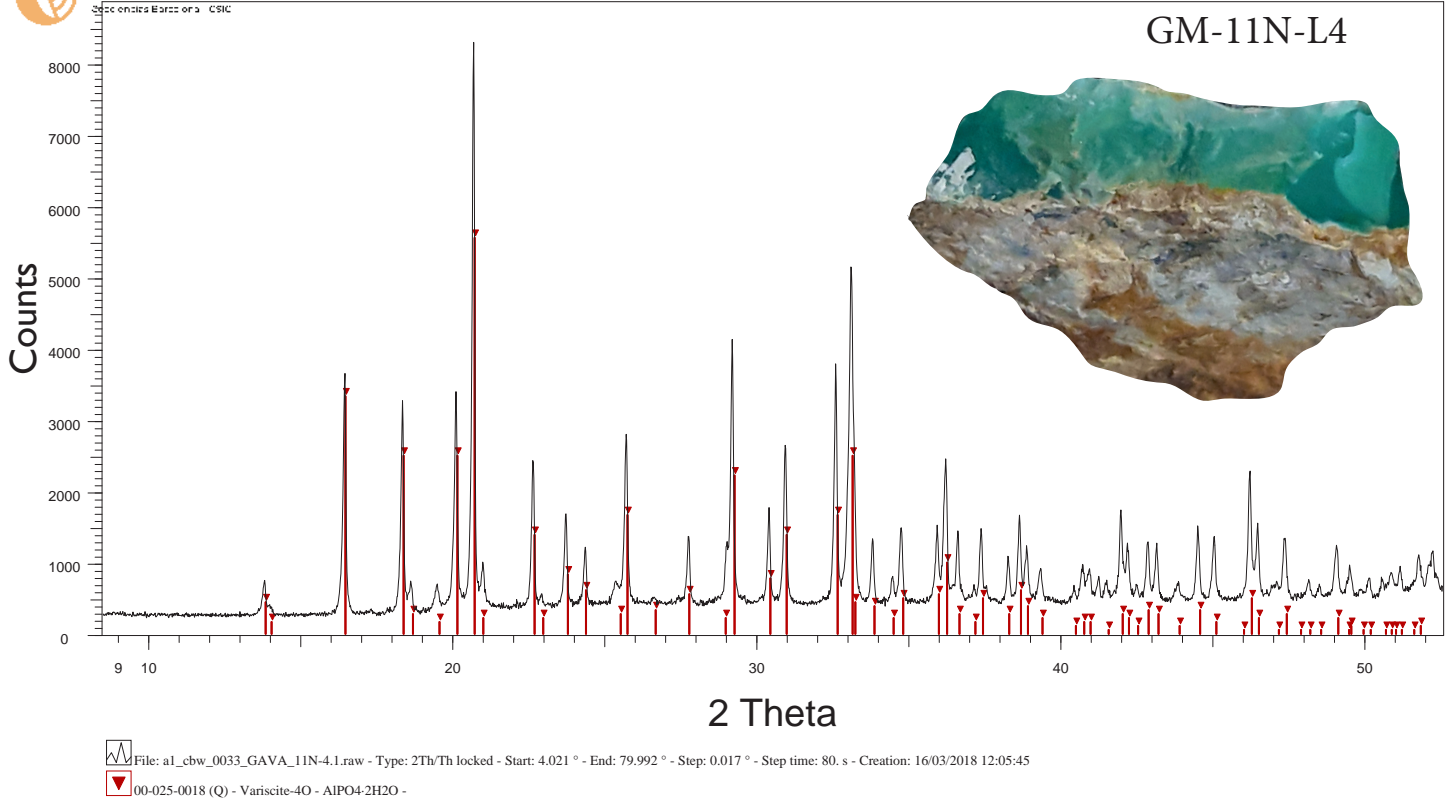
<u>Calcreta</u> <u>cuaternaria</u>		<u>Pizarras alteradas</u>							<u>Fosfatos supergénicos</u>				
estra	FGAV_TOR	11NL1	11NL2	11NL3	11NL4	11NL5	11NL6	11NL7	1.1	3.9	4.0	L4V	6.1
mina		1	2	3	4	5	6	7	1	3	4	4	6
<i>peso %</i>													
SiO ₂	12,24	81,31	89,63	92,83	91,69	82,49	92,26	88,05	5,49	14,04	15,03	9,40	7,08
TiO ₂	0,20	0,47	0,30	0,17	0,20	0,28	0,20	0,22	0,31	0,25	0,22	0,14	0,14
I ₂ O ₃	2,98	8,61	4,76	3,27	4,72	7,23	4,07	5,27	3,26	20,28	22,37	24,61	23,74
e ₂ O ₃	5,71	1,74	0,72	0,72	0,37	4,41	1,01	0,91	32,85	8,70	5,22	6,91	8,61
MnO	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,59	0,92	0,46	0,26	0,44	0,59	0,32	0,45	0,21	0,18	0,16	0,10	0,09
CaO	38,7	0,43	0,12	0,08	0,09	0,13	0,05	0,40	3,54	1,77	2,11	0,85	0,57
Na ₂ O	0,05	0,08	0,02	0,05	0,02	0,03	0,03	0,05	0,15	0,30	0,15	0,09	0,10
K ₂ O	1,78	2,35	1,24	0,8	1,17	1,80	0,98	1,25	0,03	0,20	0,30	0,49	0,70
P ₂ O ₅	0,40	0,07	0,07	0,04	0,03	0,17	0,06	0,18	30,63	32,24	29,14	33,16	34,19
LOI	33,77	4,52	1,76	1,18	1,43	2,68	1,40	2,20	22,58	21,40	23,75	22,40	23,08
Sum	96,43	100,52	99,08	99,41	100,17	99,82	100,38	98,99	99,06	99,39	98,46	98,15	98,33
<i>ppm</i>													
Sc	9	11	6	3	6	8	5	6	49	219	113	208	203
V	76	286	269	275	236	718	423	384	288	300	336	312	363
Cr	120	60	50	30	30	70	40	50	790	340	280	770	720
Co	1	8	< 1	1	< 1	4	1	1	< 1	1	4	2	5
Ni	< 20	30	< 20	< 20	< 20	70	< 20	< 20	< 20	< 20	80	50	40
Cu	40	50	10	20	10	150	30	40	230	40	340	90	100
Zn	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	80	< 30	< 30	70	< 30	< 30
Ga	14	17	9	7	8	13	9	10	29	20	15	72	69
Ge	< 1	5	3	1	2	2	2	2	< 1	< 1	1	1	< 1
As	98	16	10	< 5	< 5	51	< 5	6	852	192	219	631	714
Rb	26	74	37	22	34	51	28	37	< 2	7	4	5	5
Sr	256	29	32	17	13	37	19	47	309	442	452	430	491
Y	11	37	28	11	10	33	16	19	22	13	3	19	20
Zr	33	85	49	27	27	46	30	37	25	4	5	5	5
Nb	3	9	6	4	4	5	4	5	3	1	< 1	< 1	< 1
Mo	10	6	8	4	2	10	4	7	16	19	18	15	17
In	0,8	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,3	0,8	0,7	1,2	1,0
Sb	2,8	7,2	5,7	2,4	2,8	6,3	2,8	5,4	51,2	7,5	3,5	12,1	13,1
Cs	1,2	2,3	1,1	0,5	1,3	1,3	0,8	1,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ba	747	1494	990	711	961	1398	822	1136	842	5150	5877	1785	1434
La	25,5	52,1	43,6	15,0	11,9	31,2	17,3	22,2	2,6	18,7	5,2	32,0	36,9
Ce	41,7	69,3	65,6	27,1	21,7	55,6	28,6	41,8	1,7	28,9	5,5	76,0	87,7
Pr	5,9	8,7	9,3	3,4	2,6	7,1	3,8	5,4	0,4	4,3	0,6	17,2	21,4
Nd	29	31	34	14	10	27	15	23	1	14	2	77	96
Sm	5,0	4,4	5,8	2,5	1,7	6,6	3,4	5,7	0,4	2,6	0,5	15,0	16,9
Eu	0,8	0,9	1,0	0,4	0,4	1,3	0,8	1,3	0,1	0,6	0,1	2,9	3,6
Gd	2,8	3,2	4,0	1,8	1,5	4,6	2,9	5,0	0,9	2,4	0,6	8,9	10,0
Tb	0,4	0,6	0,6	0,3	0,2	0,7	0,4	0,6	0,2	0,3	< 0,1	1,0	1,0
Dy	2,0	4,0	3,9	1,7	1,3	4,5	2,6	3,3	2,1	1,9	0,5	4,0	4,5
Ho	0,4	0,9	0,8	0,3	0,3	1,0	0,5	0,6	0,5	0,4	0,1	0,6	0,7
Er	1,3	3,1	2,6	1,1	0,9	2,8	1,5	1,8	1,9	1,1	0,3	1,6	1,7
Tm	0,2	0,5	0,4	0,2	0,2	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2	< 0,1	0,2	0,2
Yb	1,0	3,9	2,7	1,3	1,0	3,1	1,5	2,0	2,5	1,1	0,3	1,0	1,0
Lu	0,14	0,7	0,4	0,2	0,2	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1
Hf	0,9	1,8	1,2	0,6	0,6	1,1	0,6	0,9	0,6	0,2	0,3	< 0,2	0,2
Ta	0,2	0,7	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3	0,4	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Pb	15	34	31	15	27	42	17	58	60	22	20	110	81
Th	6	7,8	5,5	3,0	3,2	5,0	3,5	4,0	3,1	2,5	3,1	3,8	4,0
U	2,4	5,2	4,9	3,7	2,5	7,0	3,8	5,5	4,2	6,0	6,4	12,8	8,3
REE	201,1	183,7	174,4	68,9	53,9	146,5	78,9	113,2	15,4	76,9	16,0	237,9	281,7

Anexo 7

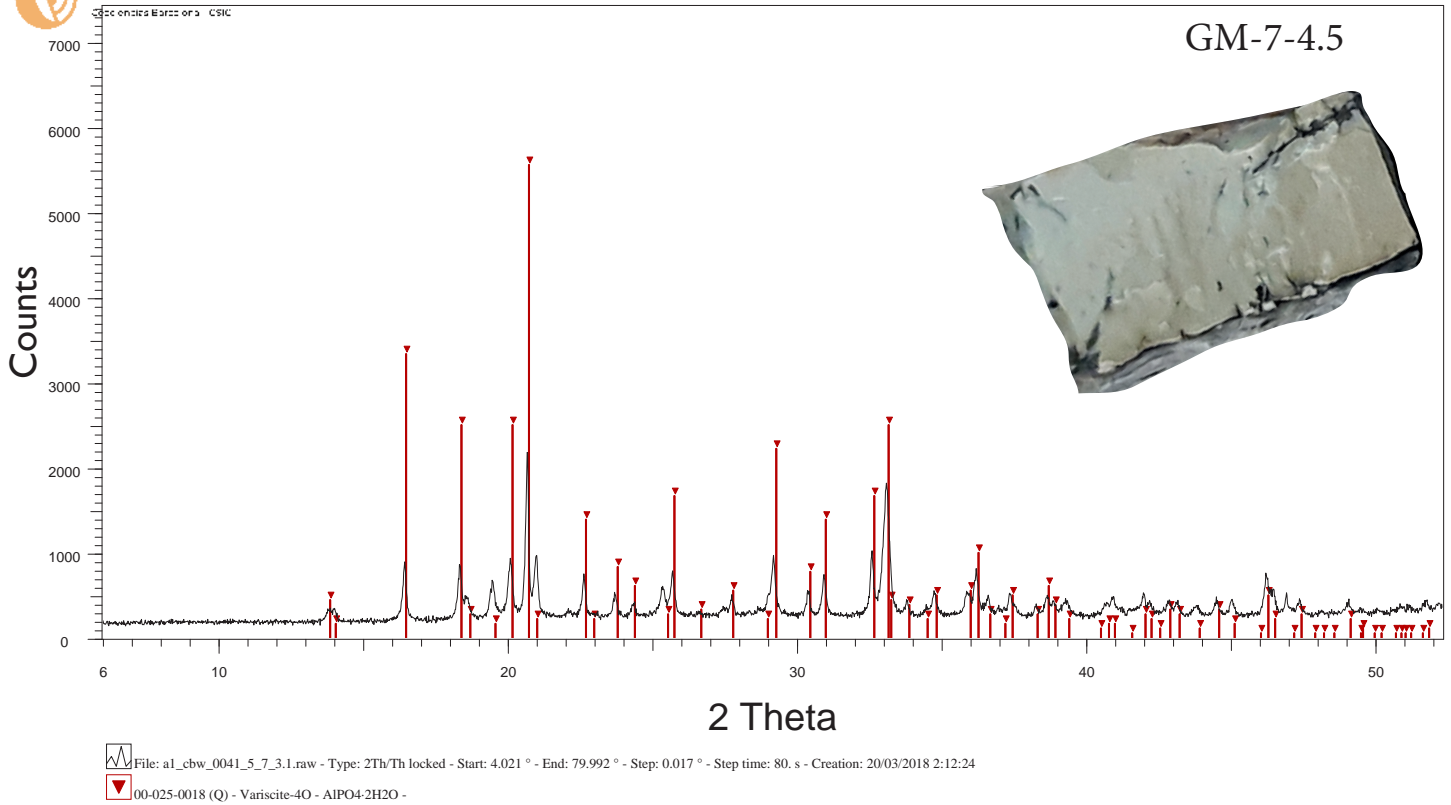
Espectros de las Difracciones de Rayos X
de las mineralizaciones supergénicas.

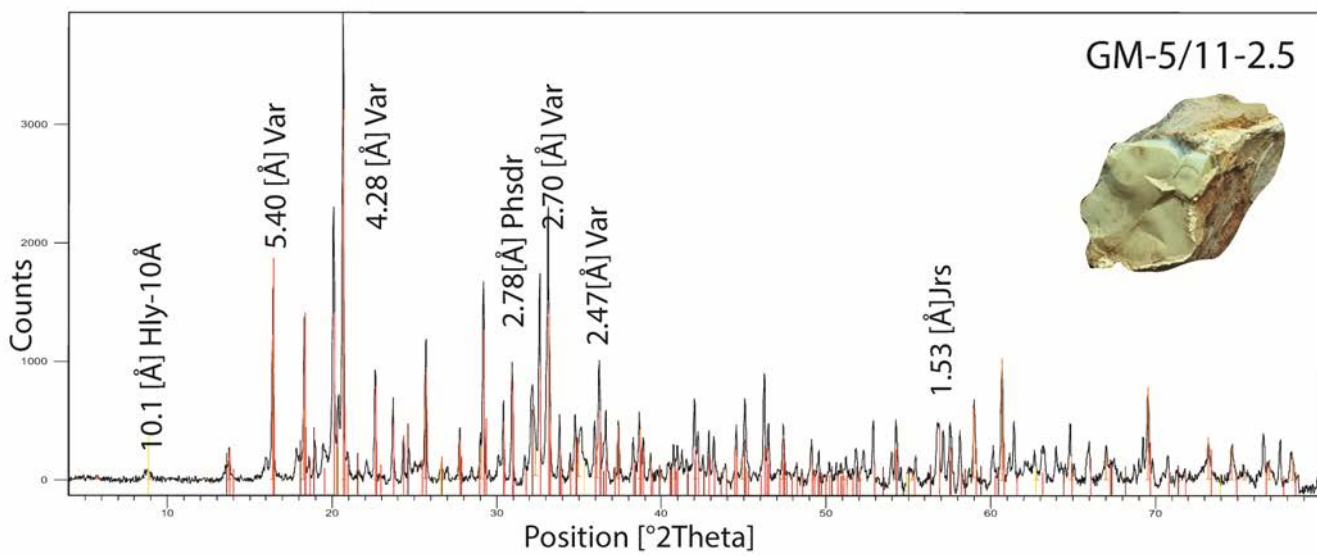
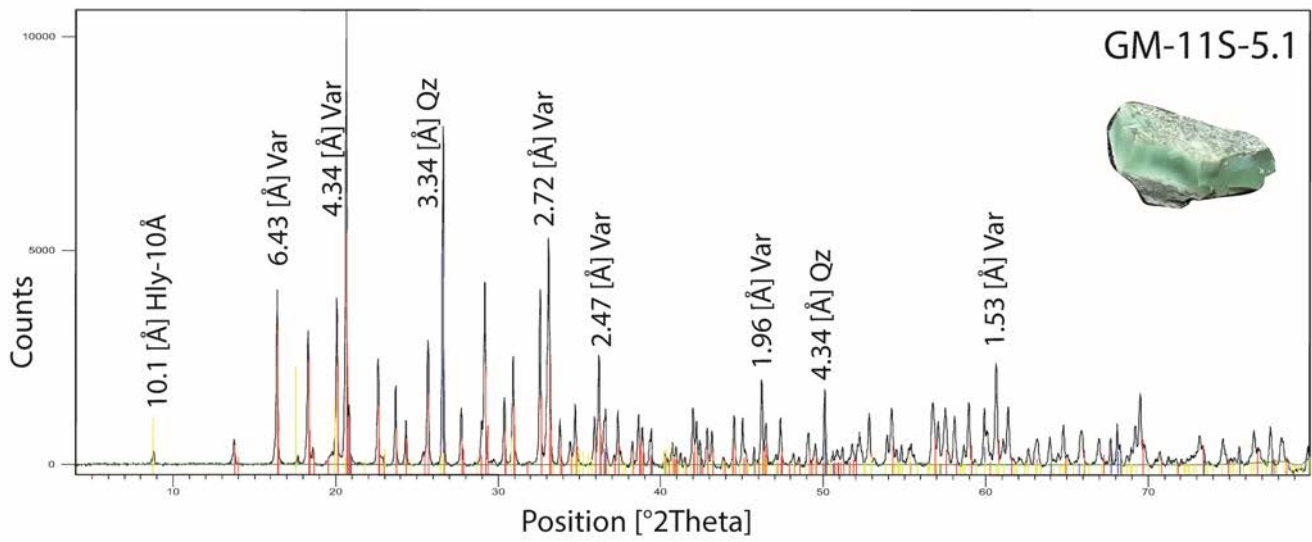
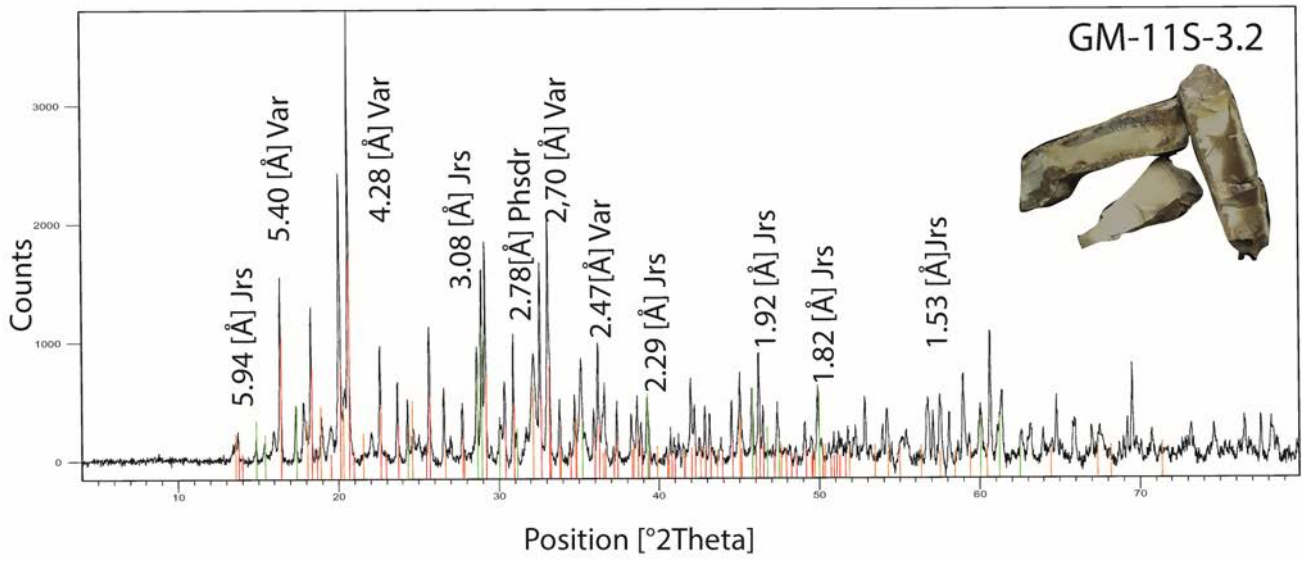


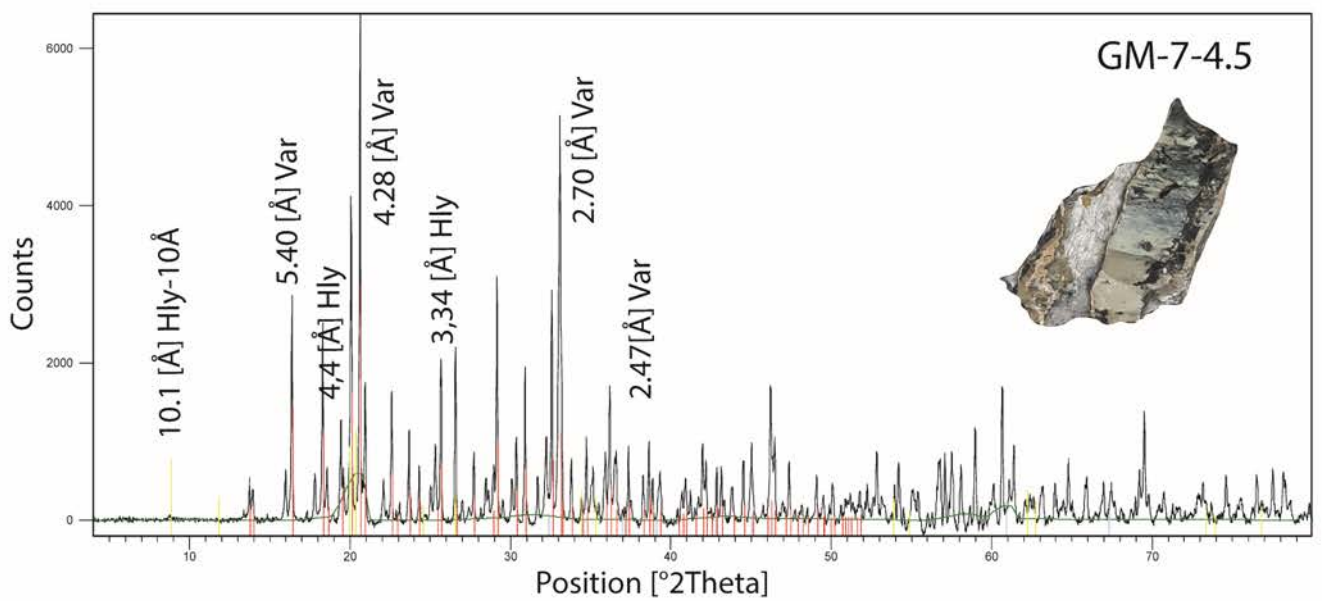
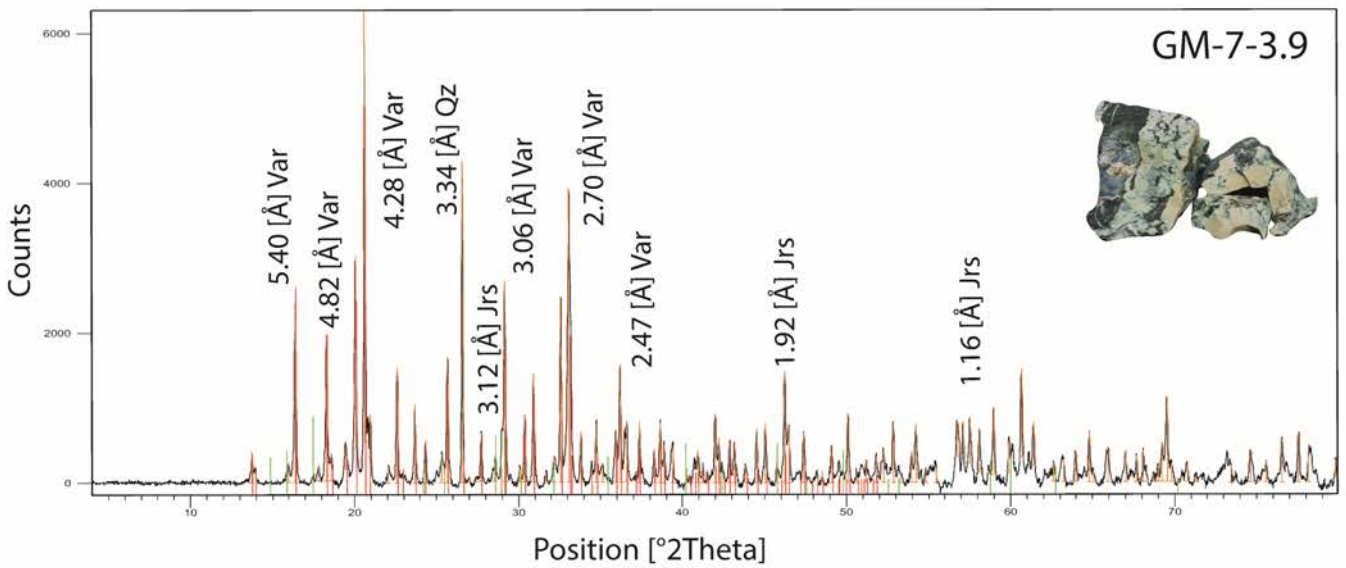
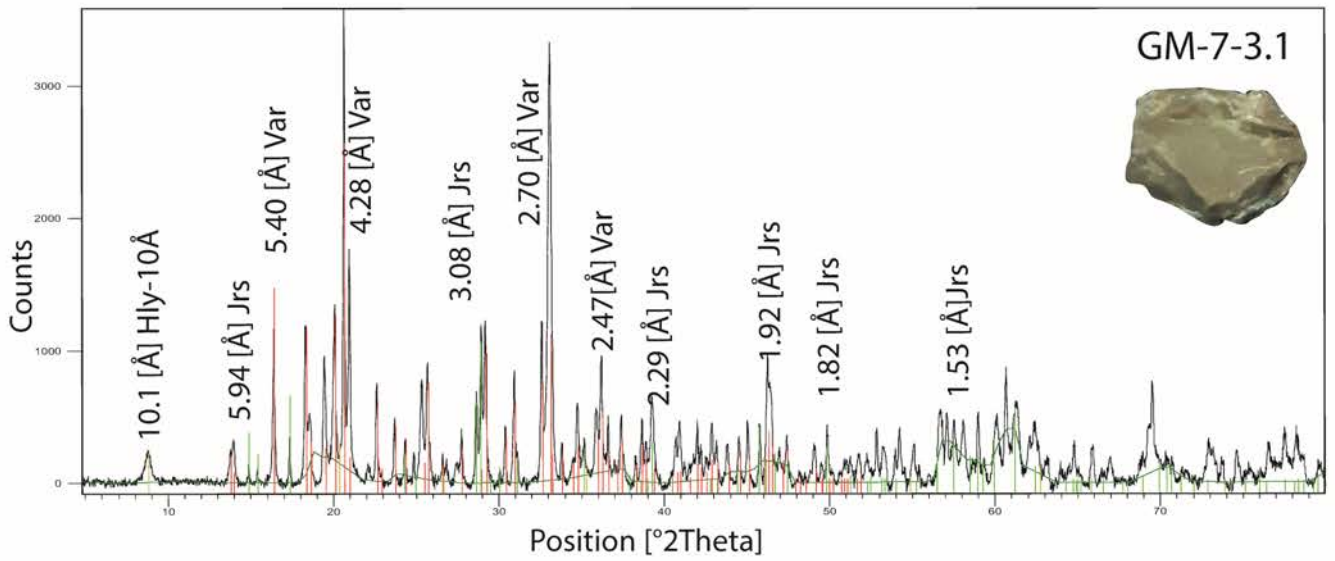
GEO3BCN
Geocèntric Barçelona CSIC

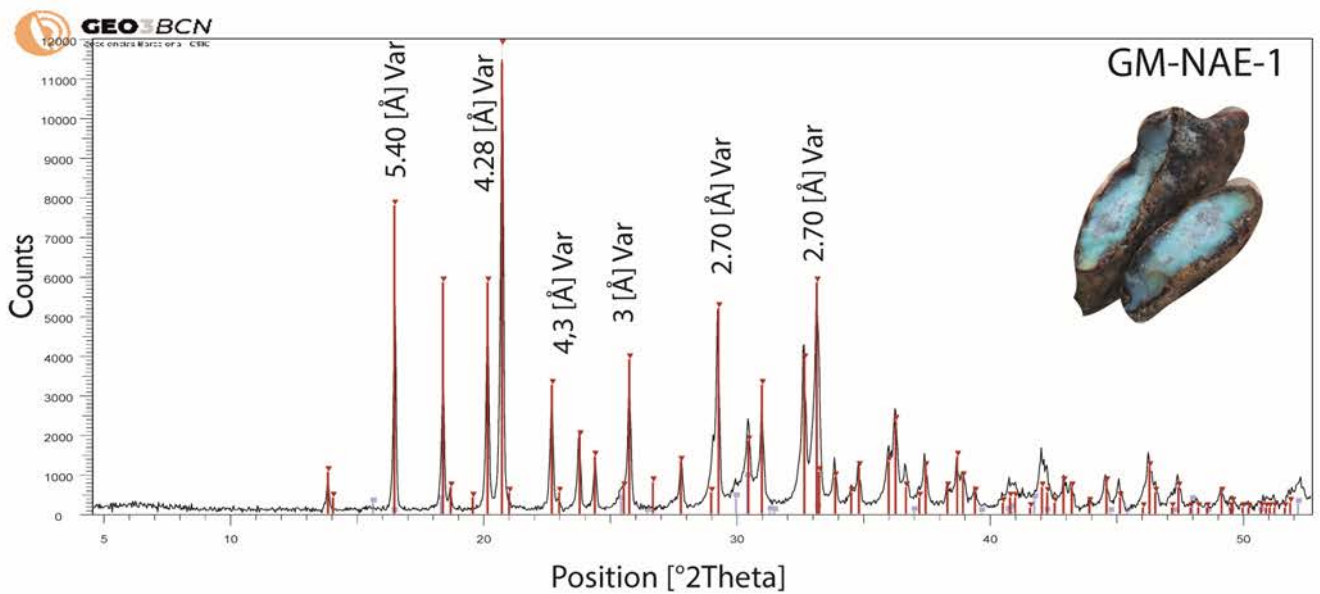
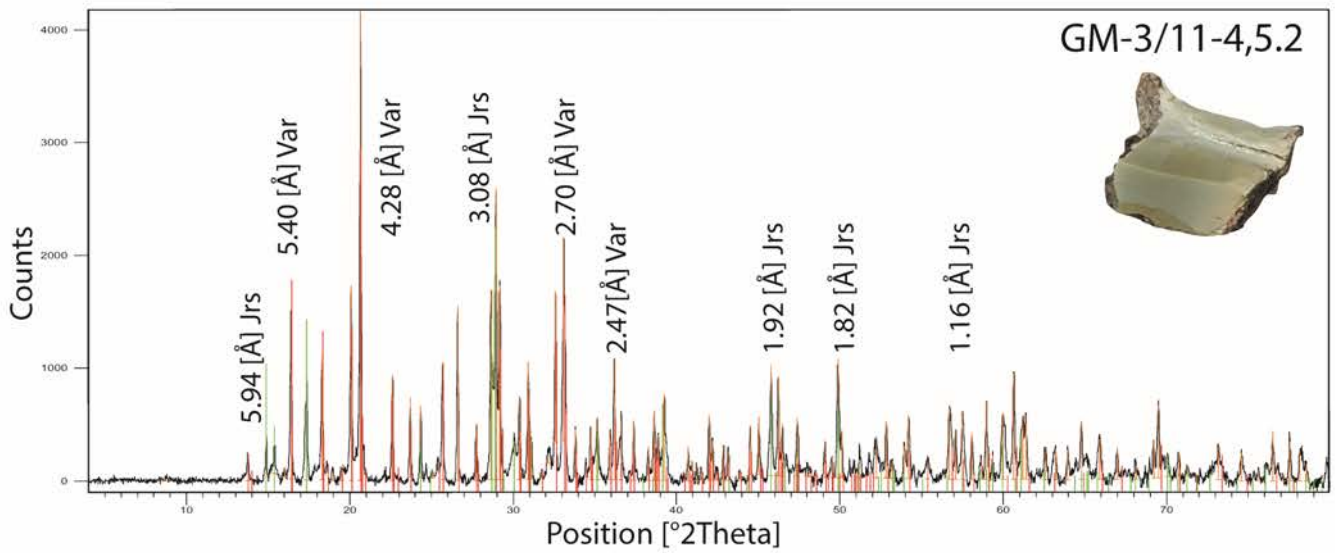
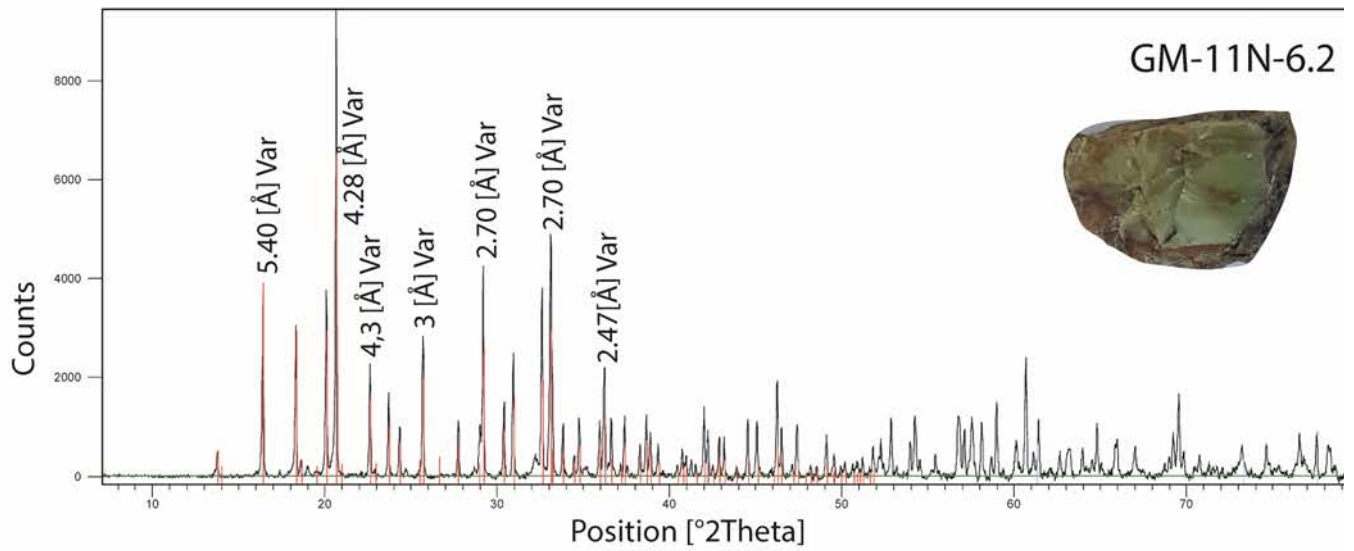


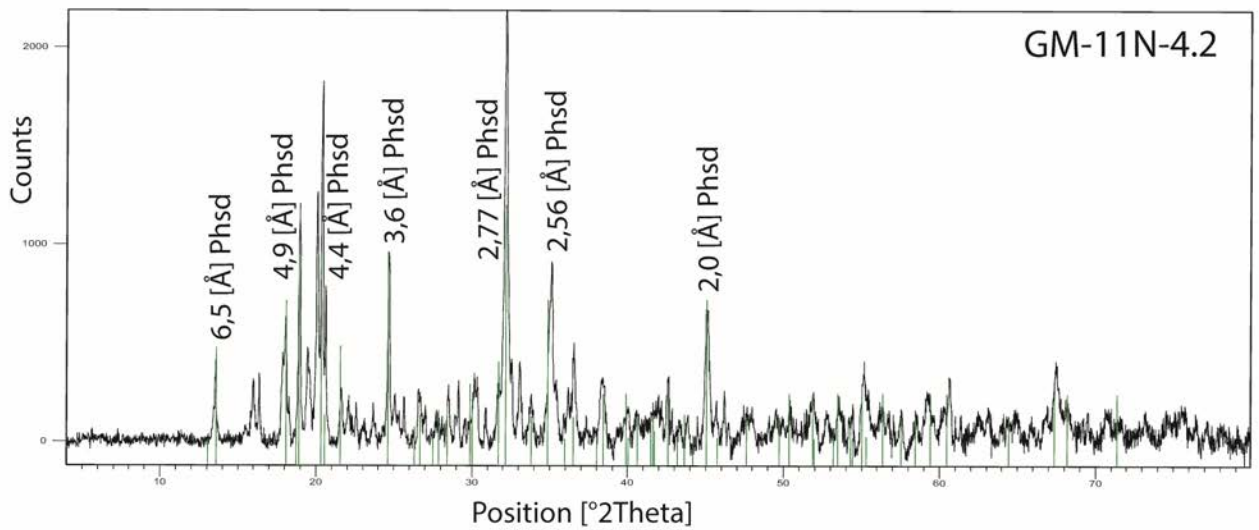
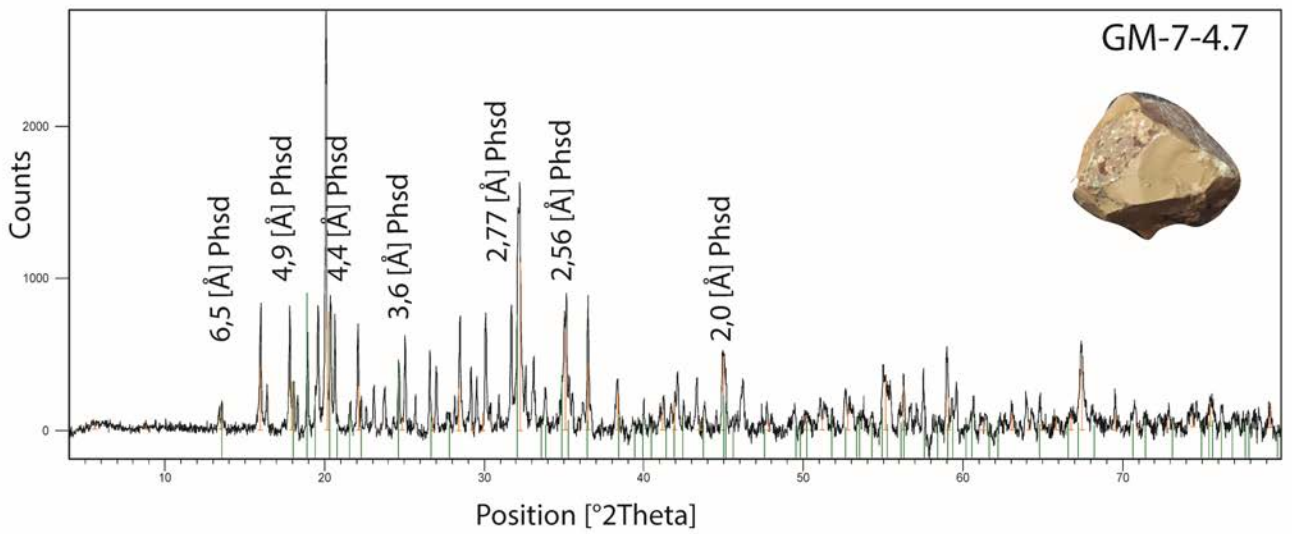
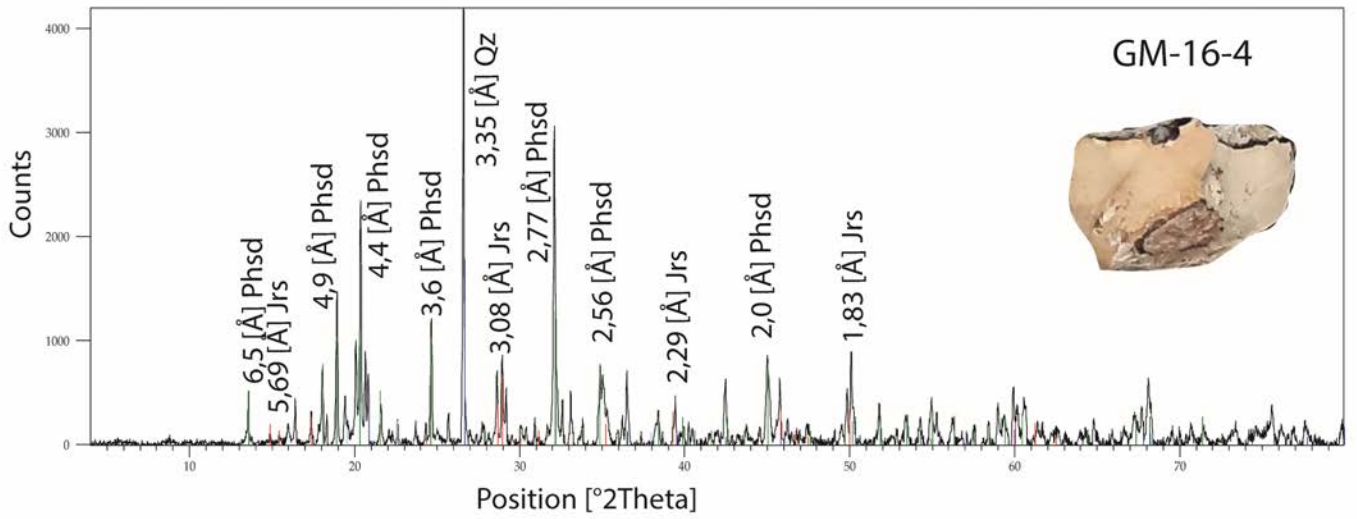
GEO3BCN
Geocèntric Barçelona CSIC

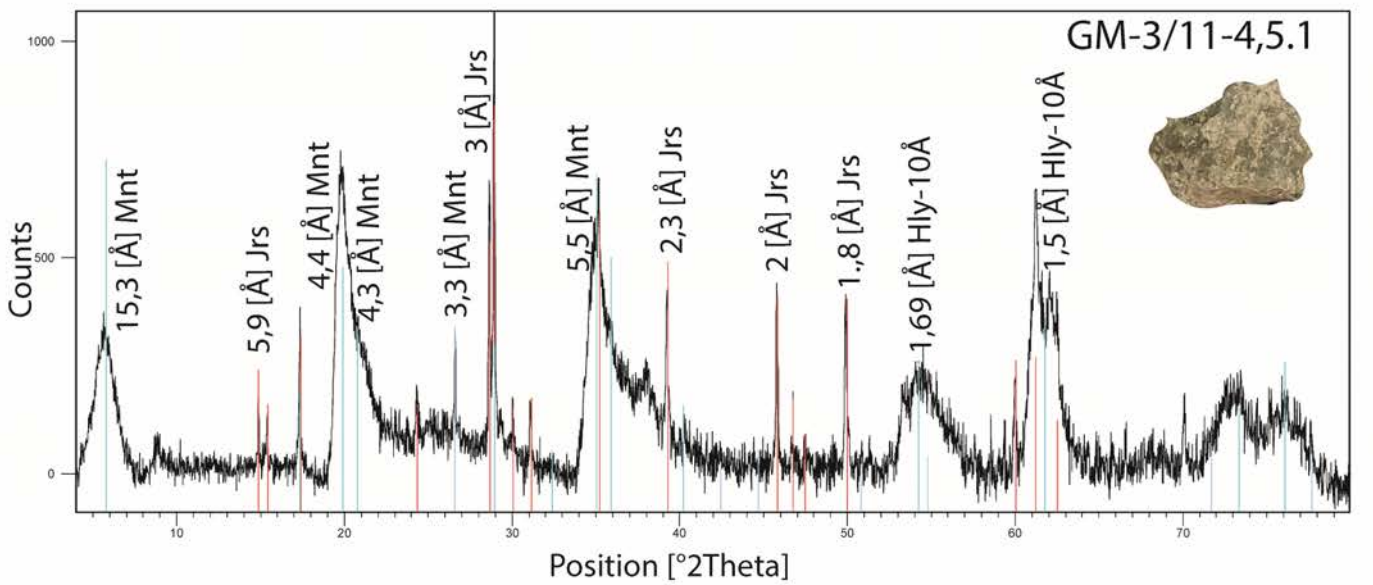
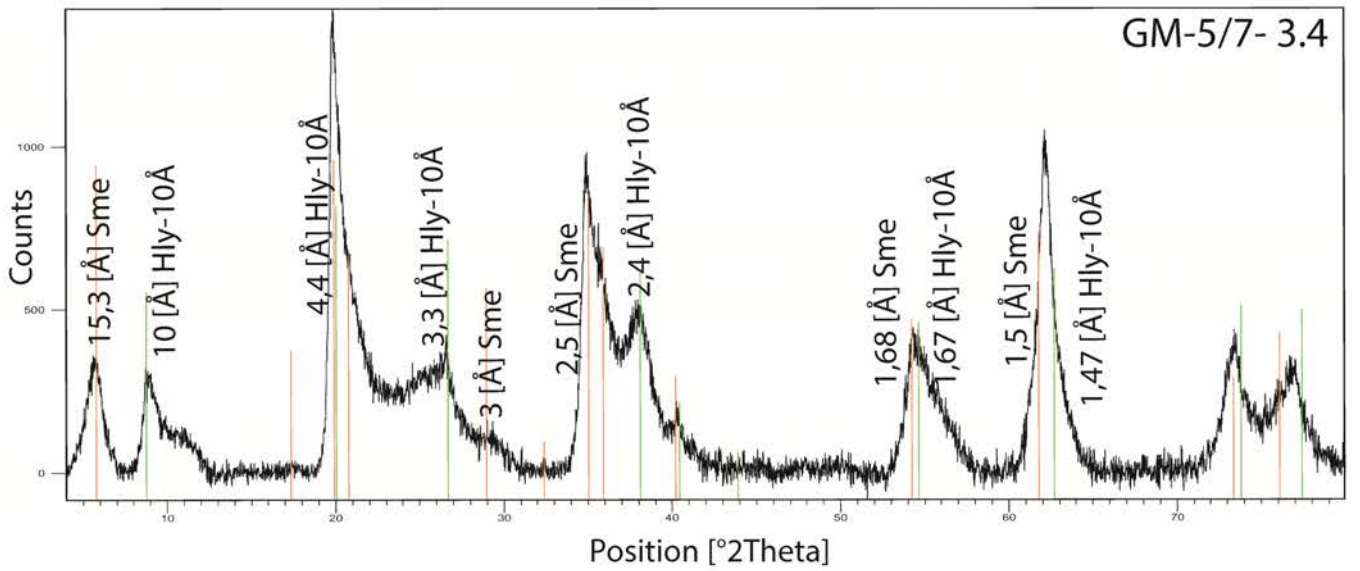
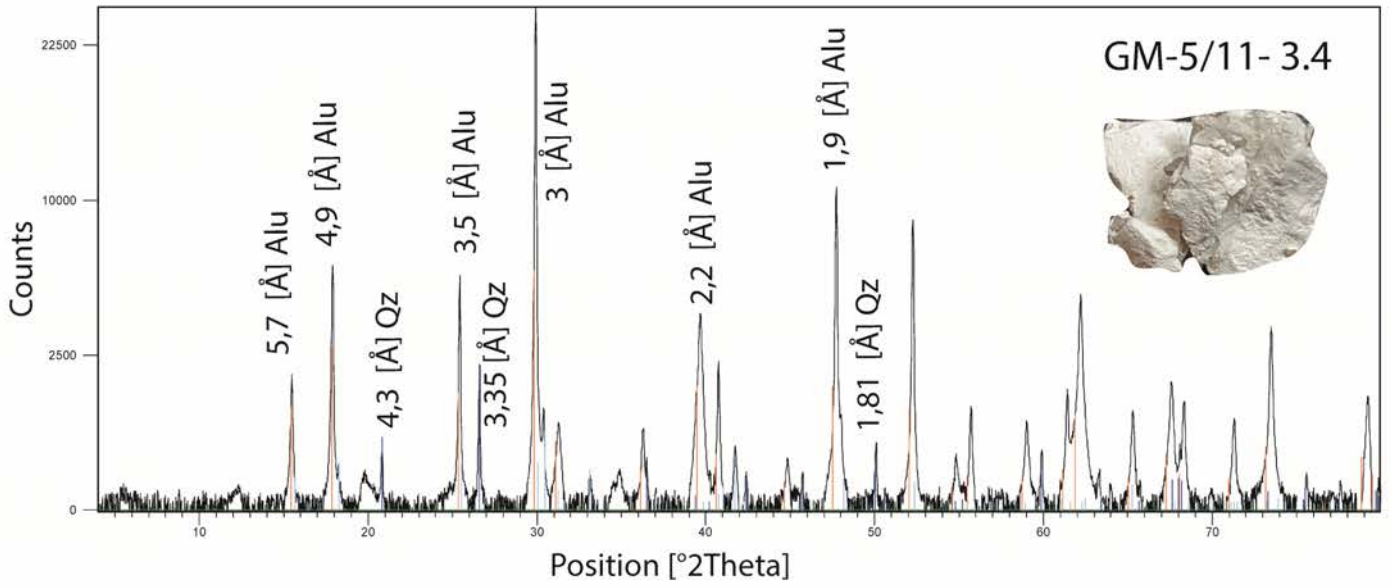


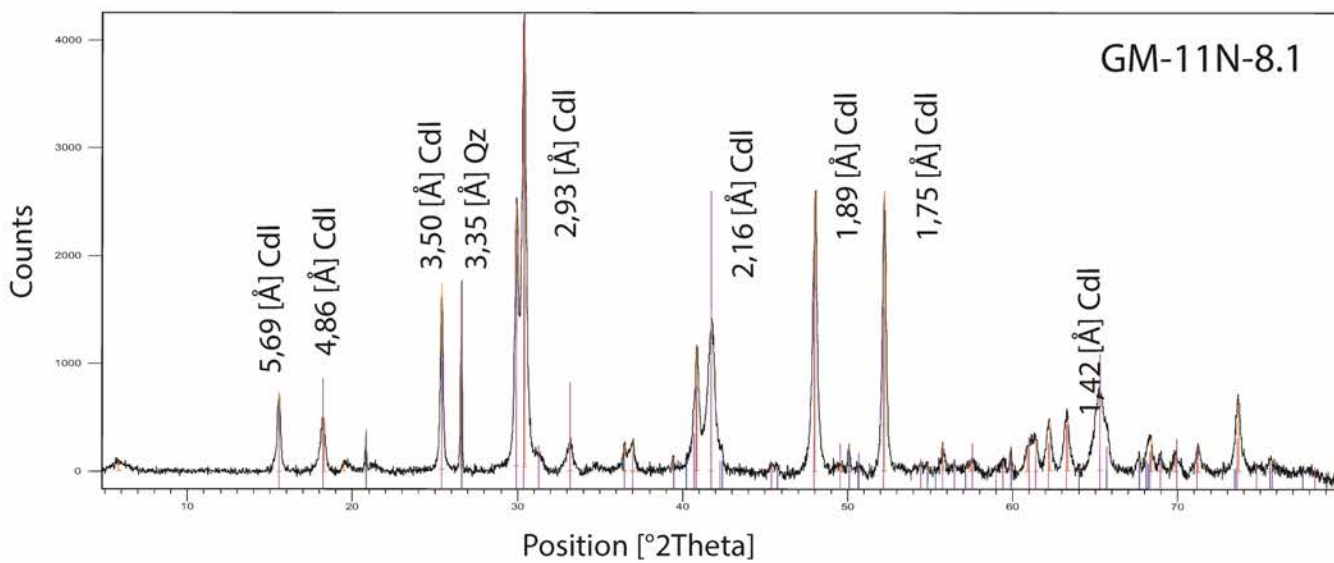
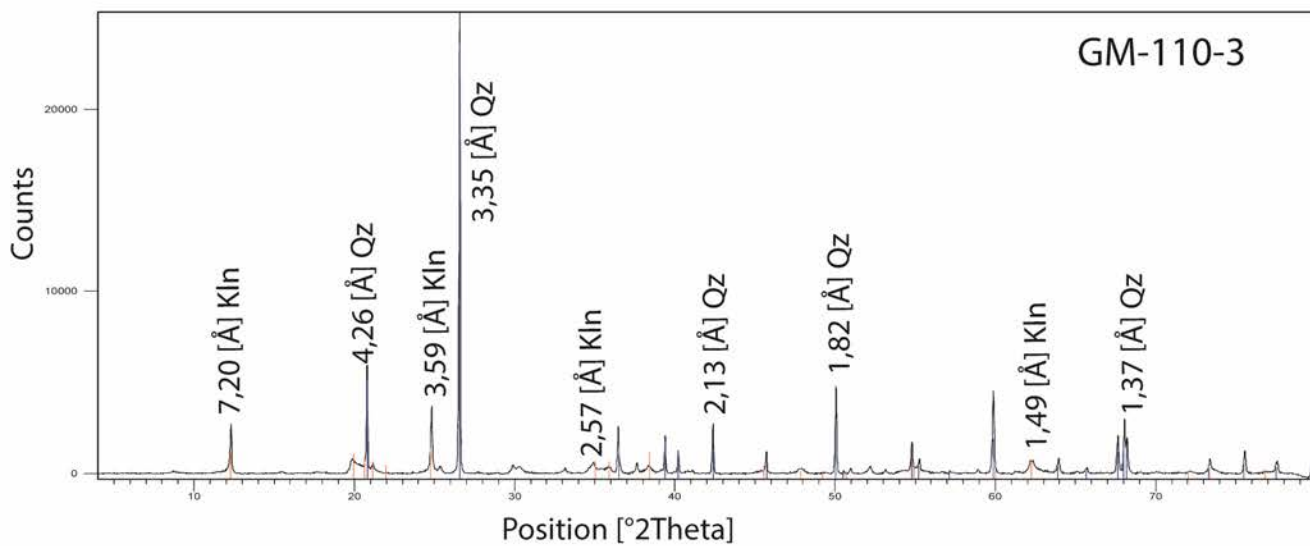
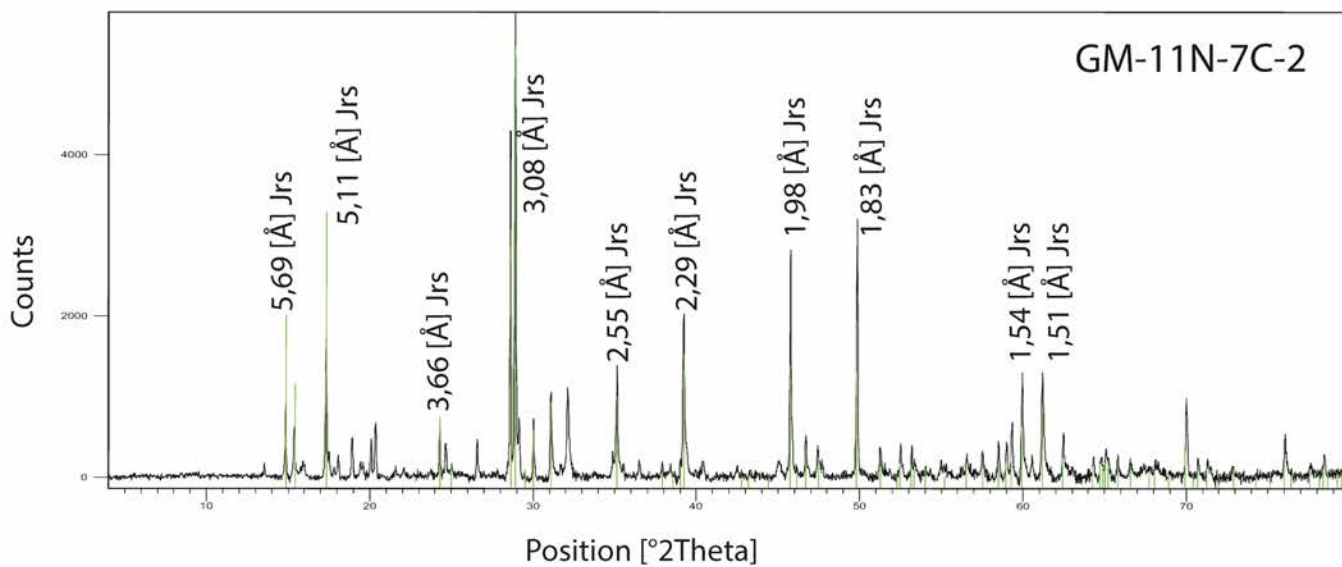












Anexo 8

Análisis con sonda electrónica (EPMA)
de muestras geológicas del PAMiG.

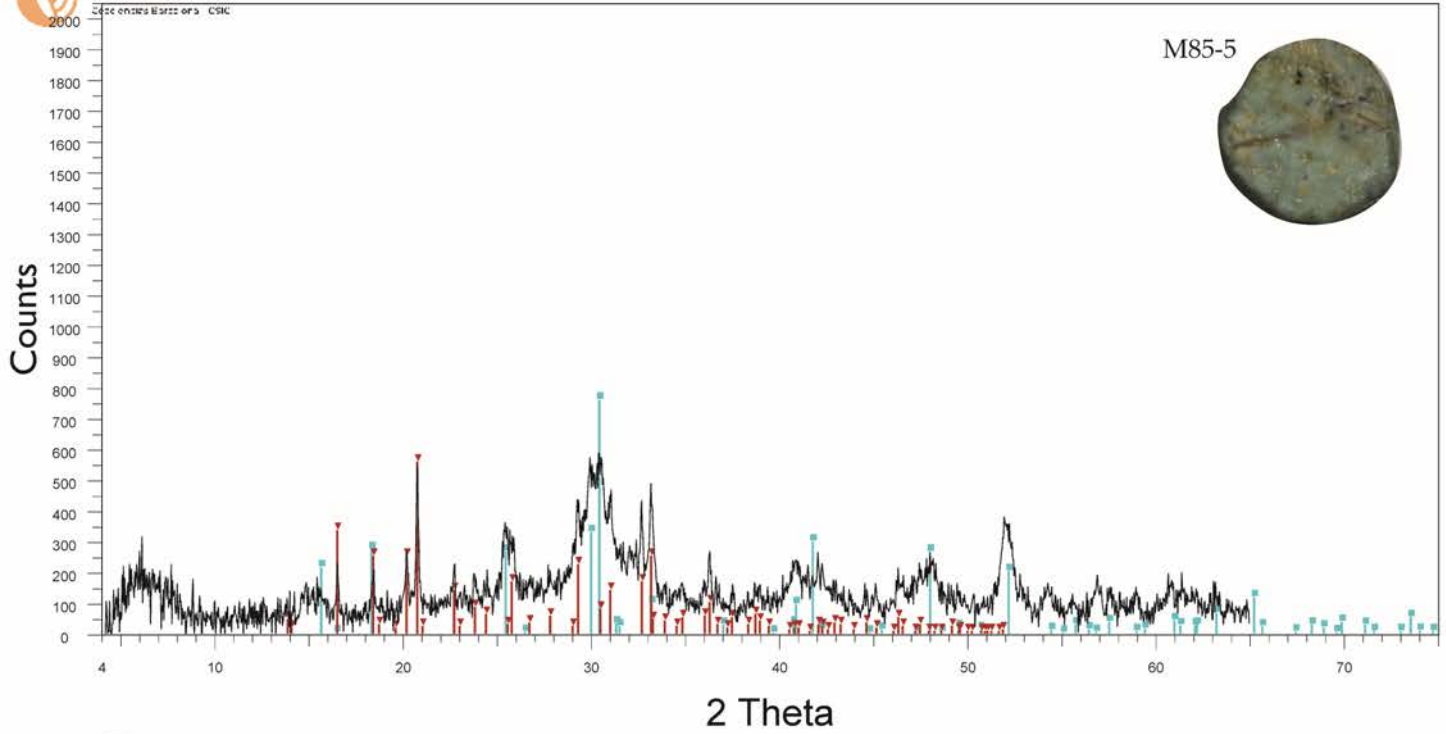
Mineral VARISCITA																		
ID muestra	3-n	5/11-2A2	11S-3.4	11S-3.3	7-3.1	7-3.3	7-3.7	7-3.8	7-4.5	11S/3-4.1	11/3-4.5	11S/3-4.5.5/7-5.1	11N-5.1	11S-5.1	11N-6.1	11N-6.2	11N-7.2	
Nivel mina	1	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4,5	5	5	6	6	7	
	peso %																	
SiO ₂	1.75	0.15	0.62	0.19	2.87	4.08	3.60	2.10	1.69	9.52	2.29	7.33	0.13	2.45	0.22	2.41	4.95	
Al ₂ O ₃	29.6	28.9	28.4	29.0	29.5	28.6	29.2	27.0	27.3	25.83	28.5	30.24	29.1	29.9	30.7	29.6	28.6	
FeO	2.79	3.05	2.82	2.51	1.91	2.59	1.28	1.74	4.12	1.90	1.82	0.59	2.63	1.47	1.02	3.71	3.23	
Fe ₂ O ₃ calculado	3.10	3.39	3.13	2.79	2.12	2.88	1.42	1.93	4.58	2.11	0.46	0.66	2.92	1.63	1.14	4.12	3.59	
MgO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.07	bdl	bdl	0.05	0.09	0.11	0.00	bdl	0.12	bdl	bdl	0.04	
CaO	0.28	0.21	0.36	0.06	0.67	1.29	1.04	0.68	0.35	0.98	0.39	0.79	0.16	2.31	0.16	0.50	3.62	
K ₂ O	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.07	0.73	0.27	0.42	0.01	0.07	0.04	0.03	0.06	
P ₂ O ₅	45.0	44.7	44.6	45.0	43.7	41.2	43.0	41.5	44.1	39.08	44.2	39.60	46.1	41.0	47.4	44.2	39.2	
SO ₃	0.03	0.02	0.14	0.08	0.06	0.11	0.06	1.80	0.08	0.05	0.13	0.03	0.08	0.16	0.04	0.07	0.12	
V ₂ O ₃	0.23	bdl	0.08	0.02	0.07	0.03	0.07	0.04	0.11	0.16	0.15	0.10	0.05	0.06	bdl	0.05	0.05	
Cr ₂ O ₃	0.05	0.08	0.06	0.07	0.05	0.07	0.04	0.07	bdl	bdl	0.04	bdl	0.14	0.17	0.14	0.07	0.07	
Total	79.5	77.1	77.1	76.8	78.7	78.0	78.1	73.1	77.6	78.57	77.7	79.22	78.1	77.3	79.6	80.5	79.7	
<i>apfu</i>																		
Si	0.045	0.004	0.017	0.005	0.075	0.108	0.094	0.057	0.045	0.251	0.060	0.191	0.004	0.066	0.006	0.062	0.131	
Al	0.899	0.909	0.889	0.910	0.905	0.893	0.902	0.867	0.853	0.801	0.885	0.926	0.897	0.943	0.925	0.893	0.887	
Fe ³⁺	0.060	0.068	0.063	0.056	0.042	0.057	0.028	0.040	0.091	0.042	0.040	0.013	0.058	0.033	0.022	0.079	0.071	
Mg	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.000	0.002	0.005	0.002	0.002	0.001	
Ca	0.008	0.006	0.010	0.002	0.019	0.037	0.029	0.020	0.010	0.028	0.011	0.022	0.004	0.066	0.004	0.014	0.102	
K	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.025	0.009	0.014	0.000	0.003	0.001	0.001	0.002	
P	0.983	1.008	1.005	1.014	0.963	0.924	0.953	0.957	0.990	0.873	0.985	0.872	1.020	0.929	1.025	0.960	0.876	
S	0.001	0.000	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	0.037	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	
V	0.005	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	
Cr	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.003	0.004	0.003	0.001	0.001	
Total cationes	2.001	1.996	1.995	1.989	2.006	2.027	2.009	1.980	1.996	2.026	1.998	2.038	1.986	2.048	1.983	2.010	2.073	
Oxígenos	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	

Mineral	CRANDALLITA				FOSFOSIDERITA				PERHAMITA			
	ID muestra	11S-3.4	11N-7.2	108-5	7-1.2	7-1.2	5/11-3.6	7-4.7	11N-4.2	11S/3-4.5.4	11N-7C.2	11S/3-4.5.5
Nivel mina	3	7	1	1	1	3	4	4	4.5	7	4.5	4.5
wt. %												
SiO ₂	5.20	4.52	3.18	2.64	0.91	5.30	6.89	2.18	0.71	3.98	20.47	26.23
Al ₂ O ₃	29.0	29.8	4.34	2.82	2.48	4.44	8.08	6.06	2.32	0.99	21.64	22.69
FeO	2.36	1.74	30.5	32.77	33.72	28.9	24.5	33.7	32.22	32.1	0.77	0.77
Fe ₂ O ₃ calculated	2.62	1.93	33.9	36.42	37.47	32.2	27.2	37.5	35.81	35.7	0.86	0.85
MgO	0.03	0.27	0.16	0.09	0	0.47	0.21	0.20	0.17	0.48	0.32	0.27
CaO	12.3	11.3	3.73	1.89	0.41	6.02	2.50	5.24	4.21	10.9	11.06	10.99
K ₂ O	bdl	0.03	0.14	0.01	0	0.04	0.07	0.15	0.04	0.15	0.28	0.23
P ₂ O ₅	24.7	32.0	34.6	33.96	36.23	29.9	33.9	40.1	33.58	29.0	21.81	16.20
SO ₃	0.20	0.09	0.04	0.07	0.04	0.01	0.12	0.11	0.05	0.13	0.06	0.07
Total	73.6	79.7	76.8	74.36	73.86	75.1	76.2	87.7	73.47	77.6	76.65	77.58
apfu												
Si	0.418	0.329	0.098	0.084	0.029	0.169	0.206	0.059	0.023	0.128	8.691	11.030
Al	2.745	2.557	0.157	0.106	0.093	0.167	0.285	0.192	0.090	0.038	10.829	11.245
Fe ³⁺	0.159	0.106	0.783	0.873	0.897	0.773	0.612	0.759	0.884	0.865	0.275	0.270
Mg	0.004	0.029	0.007	0.004	0	0.022	0.009	0.008	0.008	0.023	0.203	0.171
Ca	1.060	0.880	0.123	0.065	0.014	0.206	0.080	0.151	0.148	0.377	5.031	4.952
K	0.000	0.003	0.005	0	0	0.002	0.003	0.005	0.002	0.006	0.153	0.122
P	1.683	1.969	0.901	0.916	0.976	0.808	0.857	0.913	0.933	0.791	7.839	5.767
S	0.012	0.005	0.001	0.002	0.001	0.000	0.003	0.002	0.001	0.003	0.018	0.022
Total cations	6.081	5.878	2.081	2.050	2.010	2.149	2.056	2.094	2.089	2.231	33.039	33.579
Oxygens	10.50	10.50	4	4	4	4	4	4	4	4	59	59

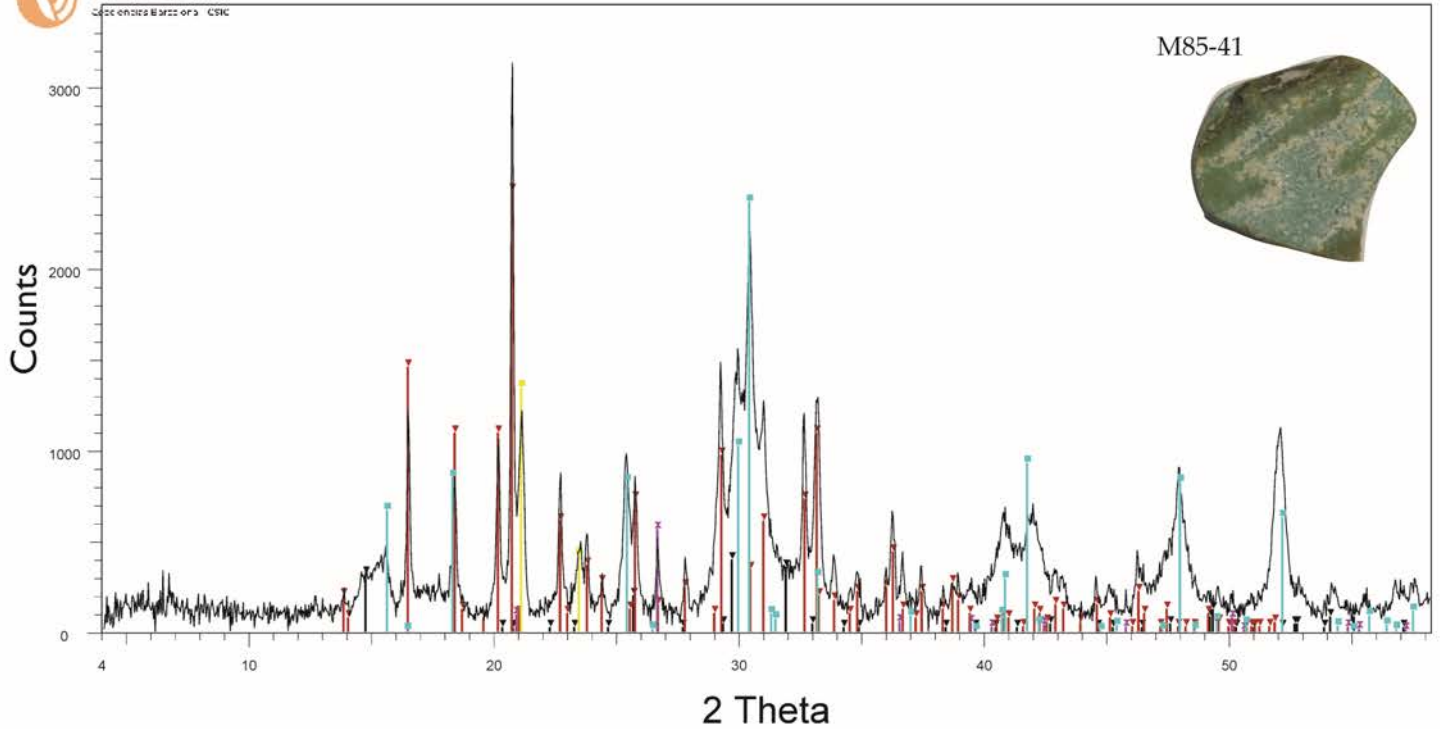
Mineral	HALOYSITA					JAROSITA				APATITO		
	ID muestra	11N-1.4	11N-1.20	7-2.2	11S-2.5L3	5/11-3.6	5/11-5.1	11N-6.7	11S-2.5L	11S-3.1	11S-3.3	7-4.9
Nivel mina	1	1	2	2.5	3	5	6	2.5	3	3	4	3
wt. %												
SiO ₂	51.1	44.50	51.9	43.72	51.5	51.8	40.91	0.01	0.02	1.26	0.08	0.02
Al ₂ O ₃	34.3	32.21	26.4	32.59	31.0	26.3	28.32	2.42	1.09	6.19	0.55	0.05
FeO	4.68	1.32	9.16	2.18	5.98	10.1	2.27	38.6	40.4	36.5	40.6	0
Fe ₂ O ₃ calculated	5.20	1.47	10.2	2.42	6.65	11.3	2.52	42.8	44.9	40.6	45.1	0
MgO	0.45	0.22	0.75	0.13	0.45	0.74	0.14	bdl	bdl	0.01	bdl	0.24
CaO	1.22	0.52	1.36	0.65	1.27	1.57	0.42	0.05	0.08	0.21	0.22	49.59
K ₂ O	0.10	0.14	0.04	0.09	0.06	0.02	0.17	6.69	7.20	7.16	7.46	0.01
P ₂ O ₅	0.20	0.08	0.22	0.18	0.06	0.10	0.12	2.07	1.08	1.09	1.03	35.58
SO ₃	0.07	0.03	0.08	0.01	bdl	0.05	0.03	30.0	31.0	27.4	28.9	0.19
Total	92.5	79.68	90.1	79.91	90.4	91.2	72.67	49.8	50.5	52.6	50.2	86.21
apfu												
Si	2.087	2.094	2.199	2.052	2.153	2.185	2.108	0.001	0.002	0.123	0.008	0.002
Al	1.653	1.786	1.319	1.803	1.526	1.309	1.720	0.278	0.125	0.711	0.066	0.005
Fe ³⁺	0.160	0.052	0.324	0.086	0.209	0.357	0.098	0.000	0.000	0.000	0.000	0
Mg	0.028	0.015	0.047	0.010	0.028	0.047	0.010	0.000	0.000	0.001	0.000	0.033
Ca	0.053	0.026	0.062	0.033	0.057	0.071	0.023	0.005	0.008	0.022	0.025	4.929
K	0.005	0.008	0.002	0.006	0.003	0.001	0.011	0.832	0.893	0.890	0.973	0.002
P	0.007	0.003	0.008	0.007	0.002	0.004	0.005	0.171	0.089	0.090	0.089	2.794
S	0.002	0.001	0.003	0	0.000	0.002	0.001	2.196	2.263	2.002	2.218	0.013
Total cations	3.995	3.985	3.964	3.996	3.978	3.974	3.978	6.628	6.722	6.827	6.875	7.778
Oxygens	7	7	7	7	7	7	7	11	11	11	11	12

Anexo 9

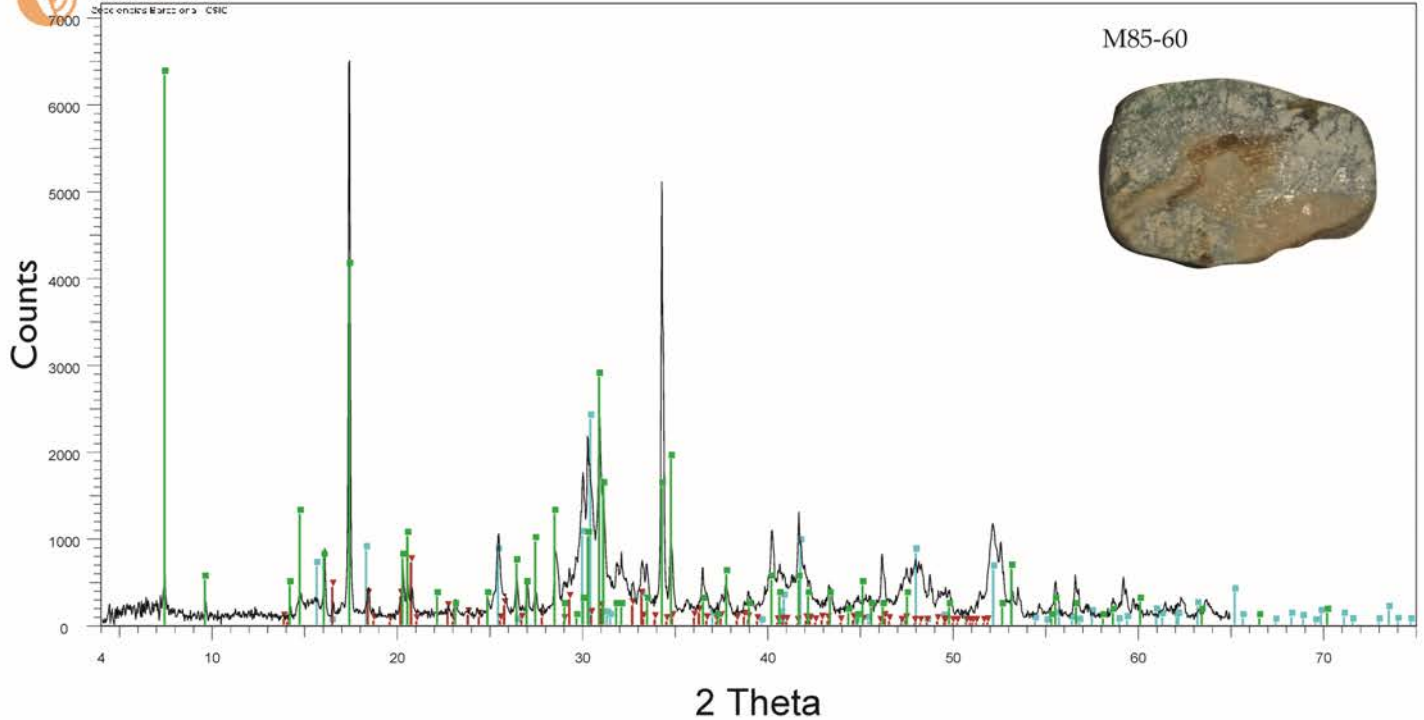
Espectros de las Difracciones de Rayos X
de las muestras arqueológicas.



85_5 - File: 85_5.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192 s - Creation: 27/04/2021 11:23:28
 01-070-2069 (C) - Crandallite - $\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{PO}_3(\text{O}_0.5(\text{OH})_0.5))_2$ -
 00-025-0018 (Q) - Variscite-4O - $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -

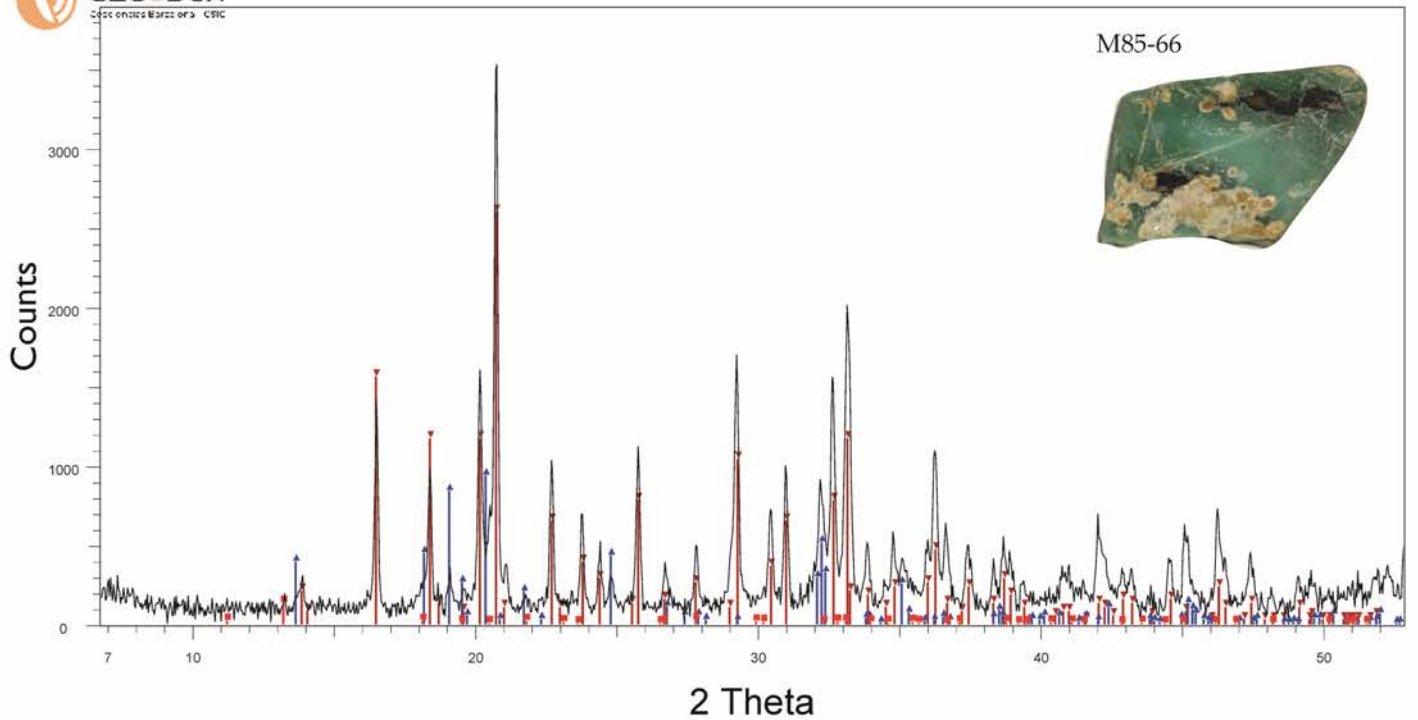


85_41 - File: 85_41.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192 s - Creation: 27/04/2021 12:05:27
 01-070-2069 (C) - Crandallite - $\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{PO}_3(\text{O}_0.5(\text{OH})_0.5))_2$ -
 00-041-0224 (I) - Bassanite, syn - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ -
 00-025-0018 (Q) - Variscite-4O - $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2 -
 DIF - plastelina -



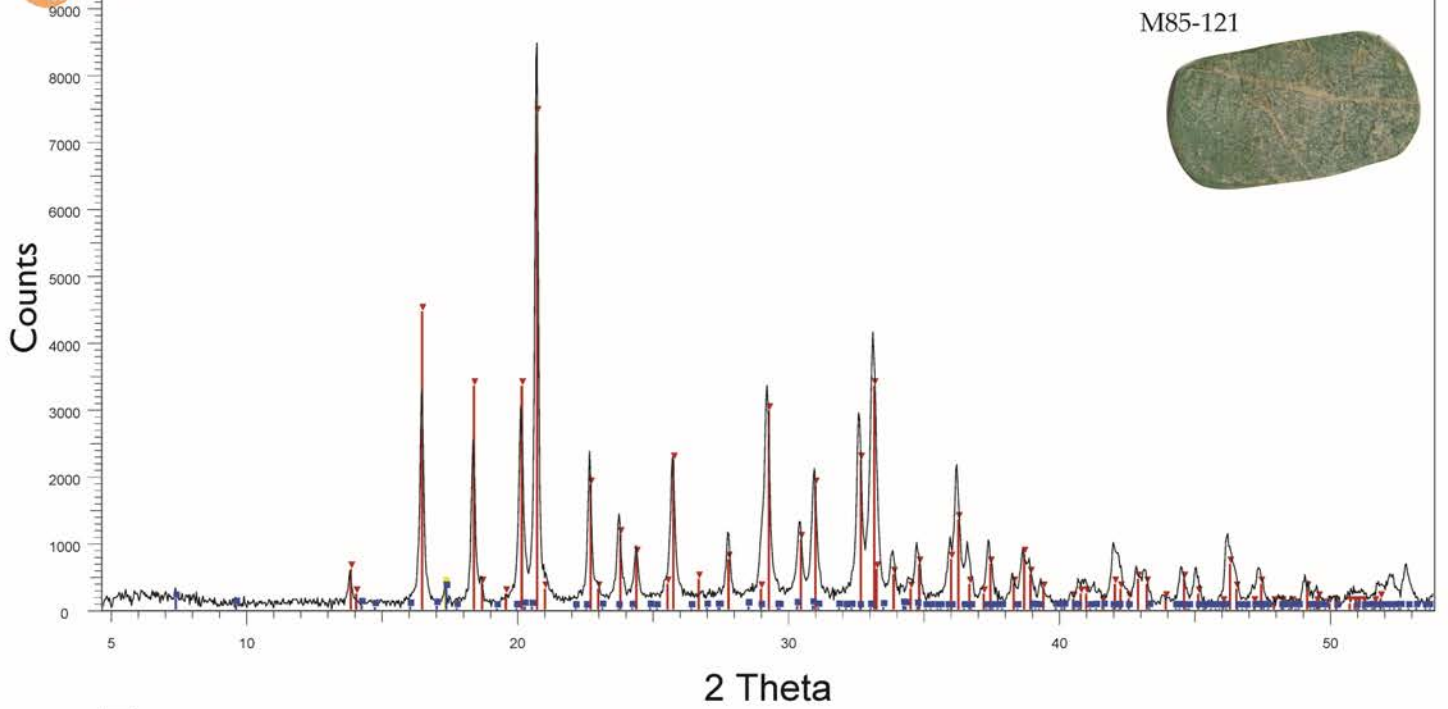
85_60 - File: 85_60.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 27/04/2021 12:36:35

- 01-070-2069 (C) - Crandallite - $\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{PO}_3(\text{O}_0.5(\text{OH})_0.5))_2$ -
- ▼ 00-025-0018 (Q) - Variscite-4O - $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -
- 00-035-0624 (*) - Montgomerite - $\text{Ca}_4\text{MgAl}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -

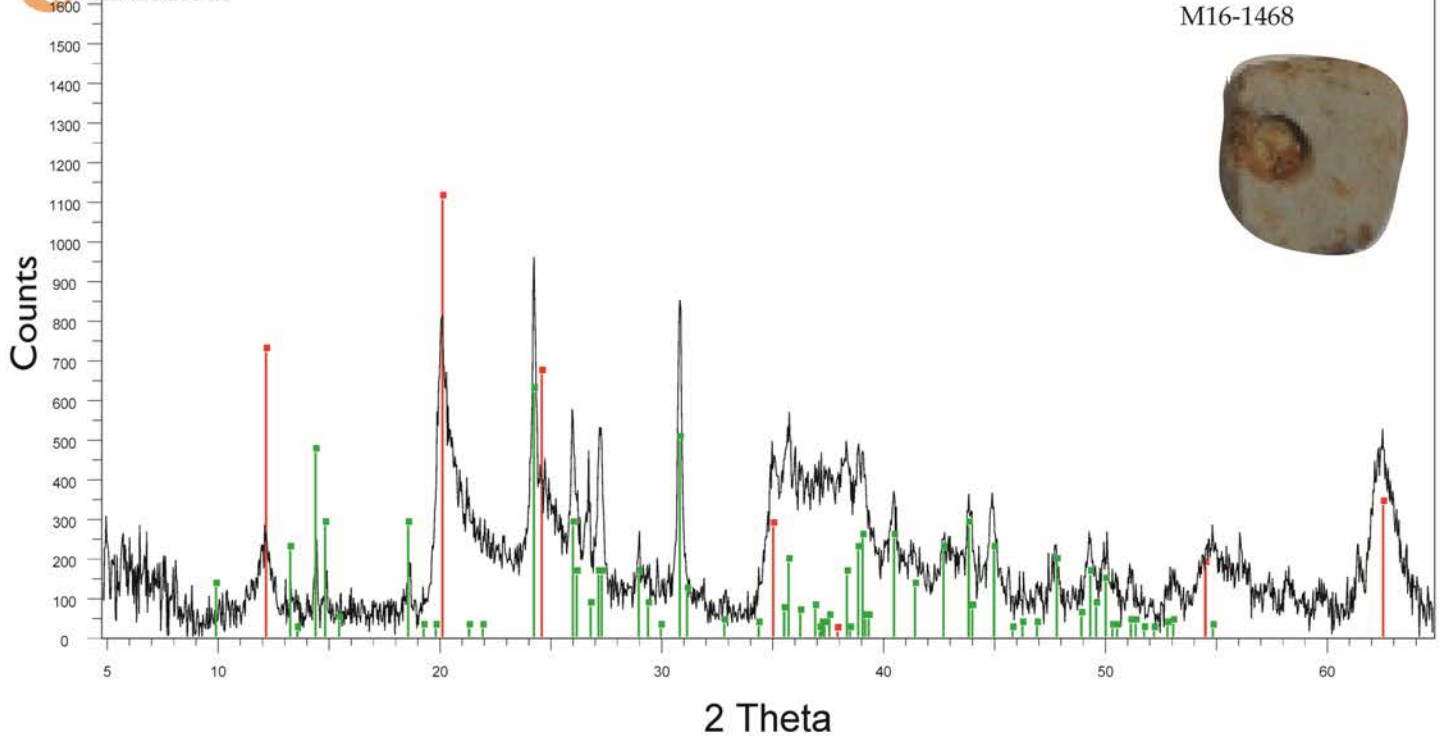


85_66 part verda - File: 85_66.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 27/04/2021 13:07:41

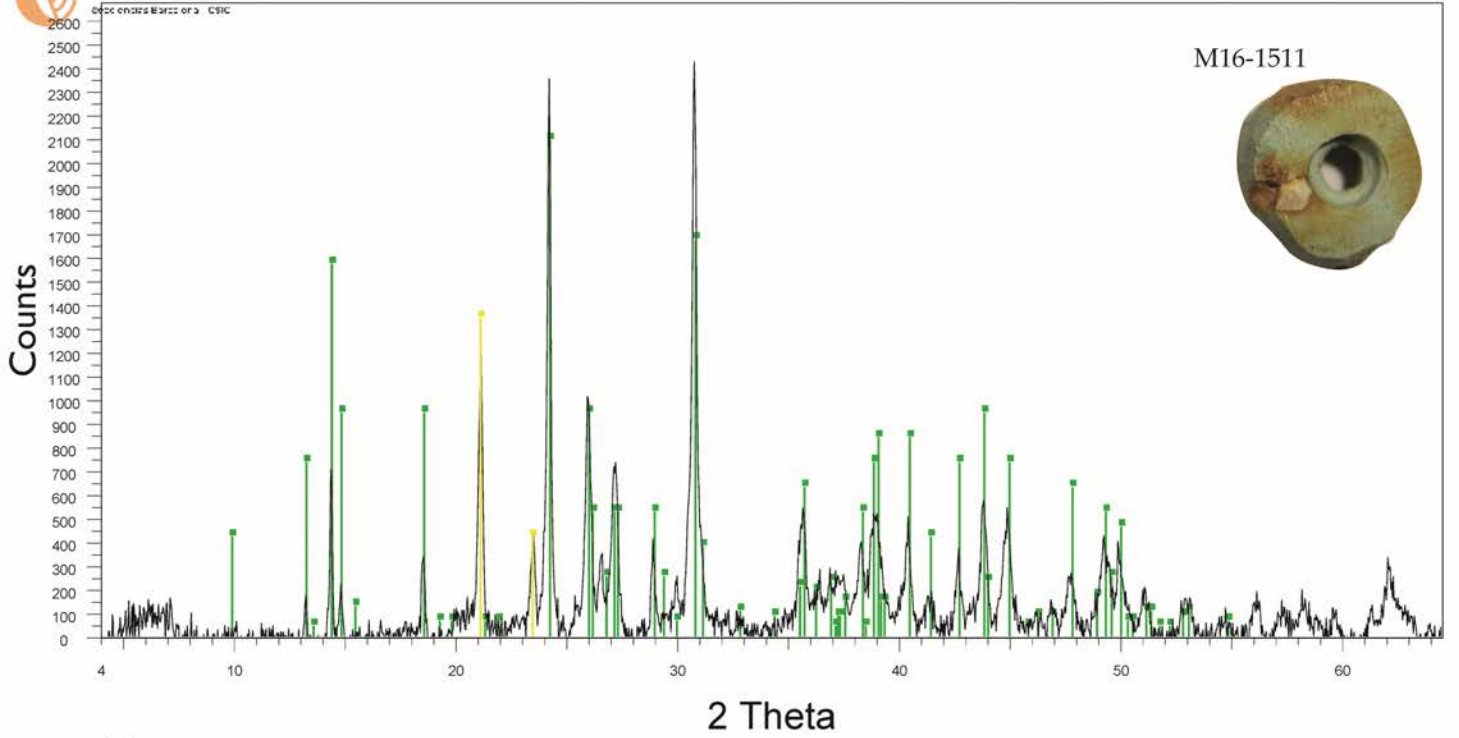
- ▼ 00-025-0018 (Q) - Variscite-4O - $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -
- ▲ 01-072-0471 (C) - Phosphosiderite - $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -
- 00-030-0662 (*) - Vivianite, syn - $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -



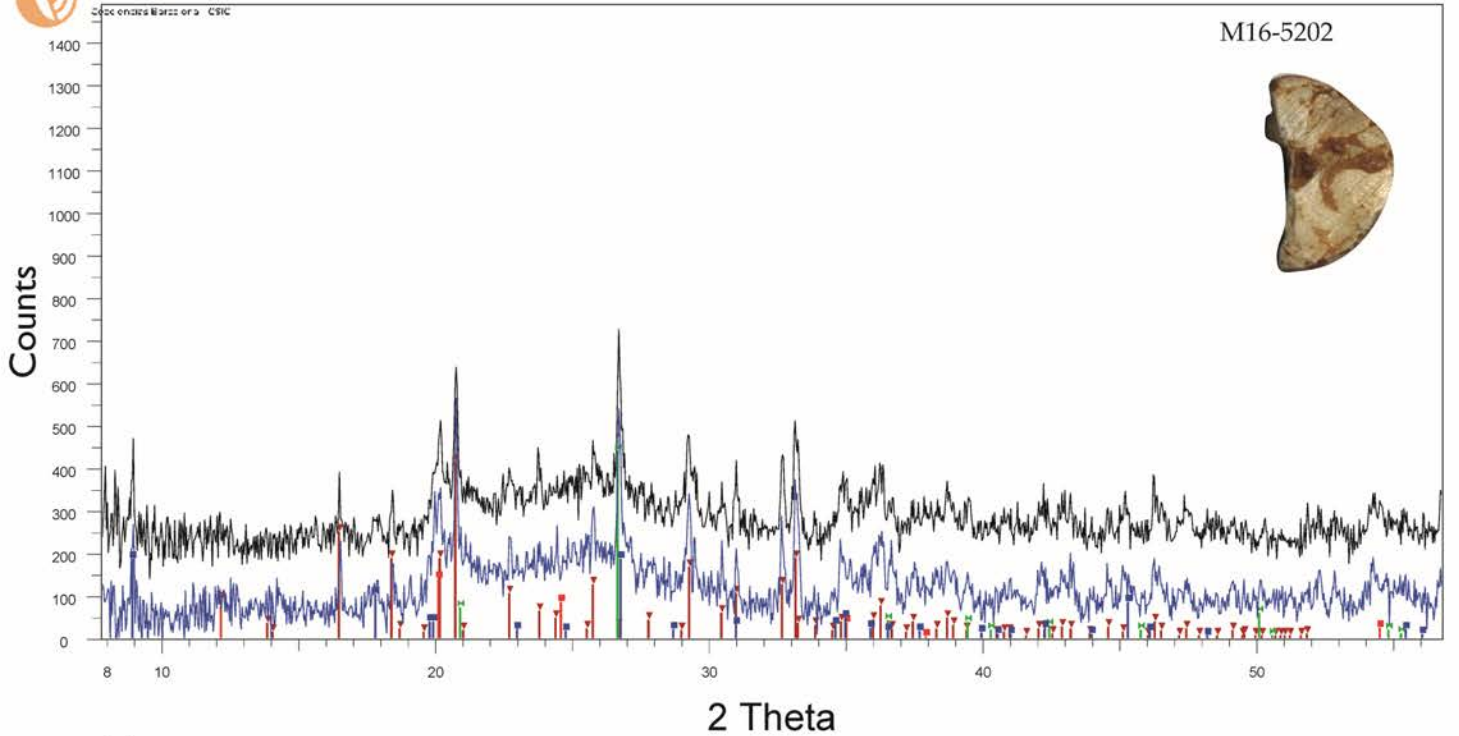
85_121 - File: 85_121.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 27/04/2021 13:38:47
 00-025-0018 (Q) - Variscite-4O - AlPO4·2H2O -
 DIF - 85_121 - 85_121.dif -
 01-085-1456 (C) - Montgomeryite - Al4Ca4Mg(PO4)6(OH)4(H2O)12 -



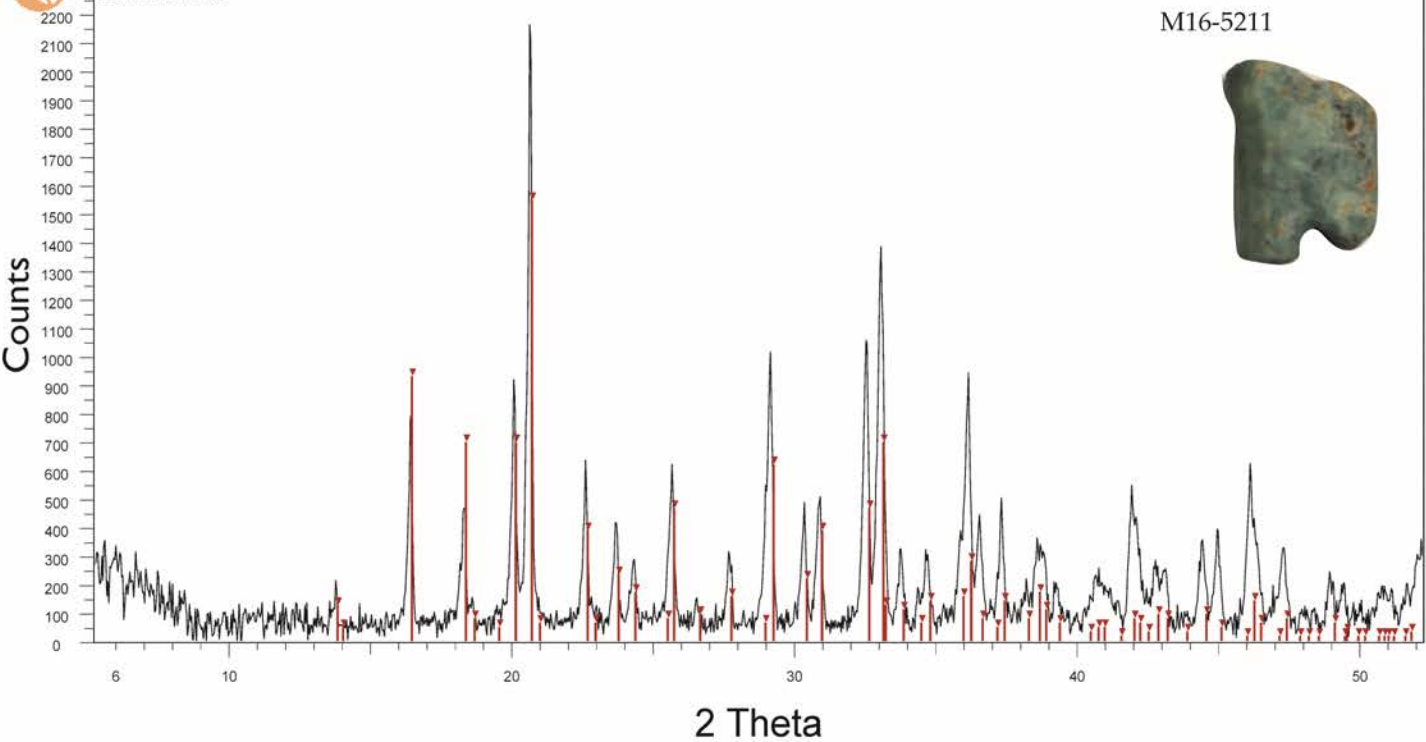
16_1468 - File: 16_1468.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 27/04/2021 17:00:40
 00-050-1655 (I) - Turquoise - CuAl6(PO4)4(OH)8·4H2O -
 00-029-1487 (*) - Halloysite-7A - Al2Si2O5(OH)4 -



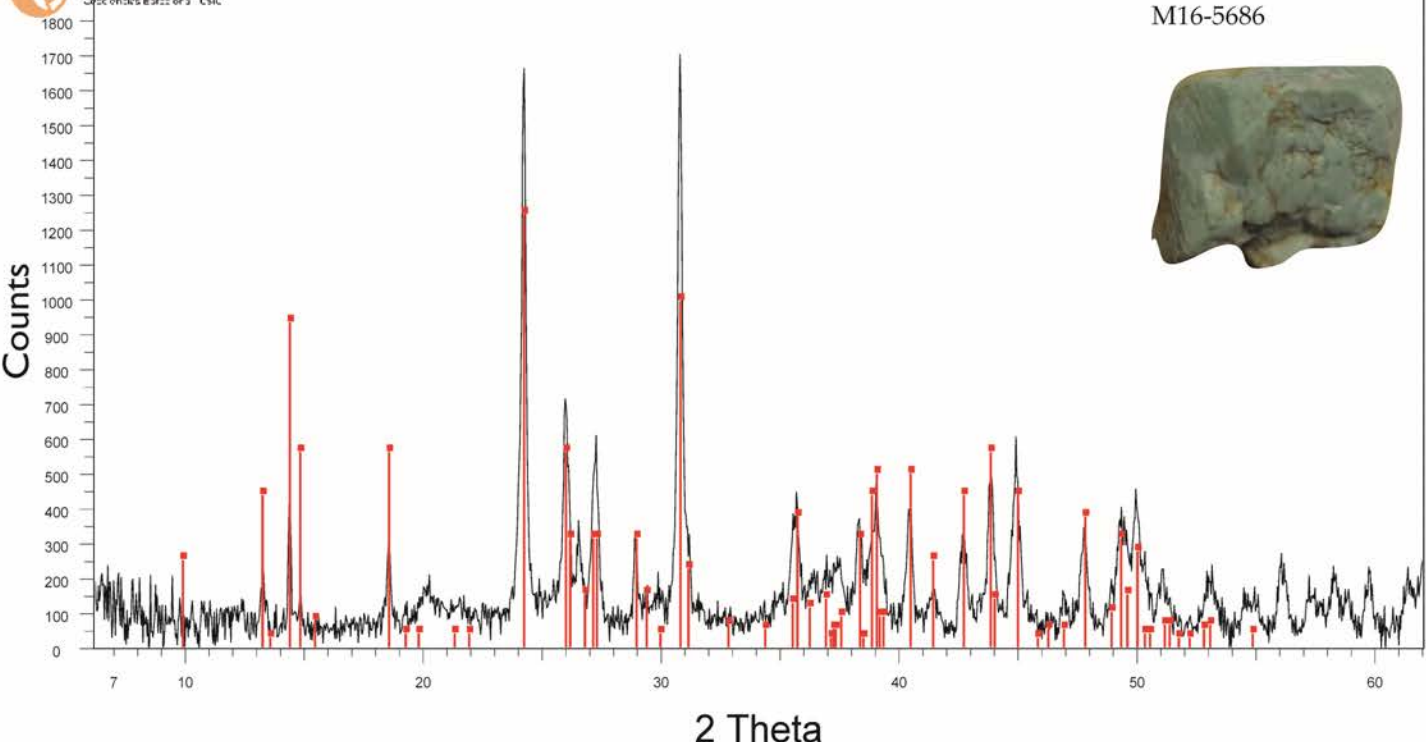
16_1511 - File: 16_1511.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192 s - Creation: 27/04/2021 19:05:01
 00-050-1655 (I) - Turquoise - CuAl6(PO4)4(OH)8·4H2O -
 DIF - plastelina -



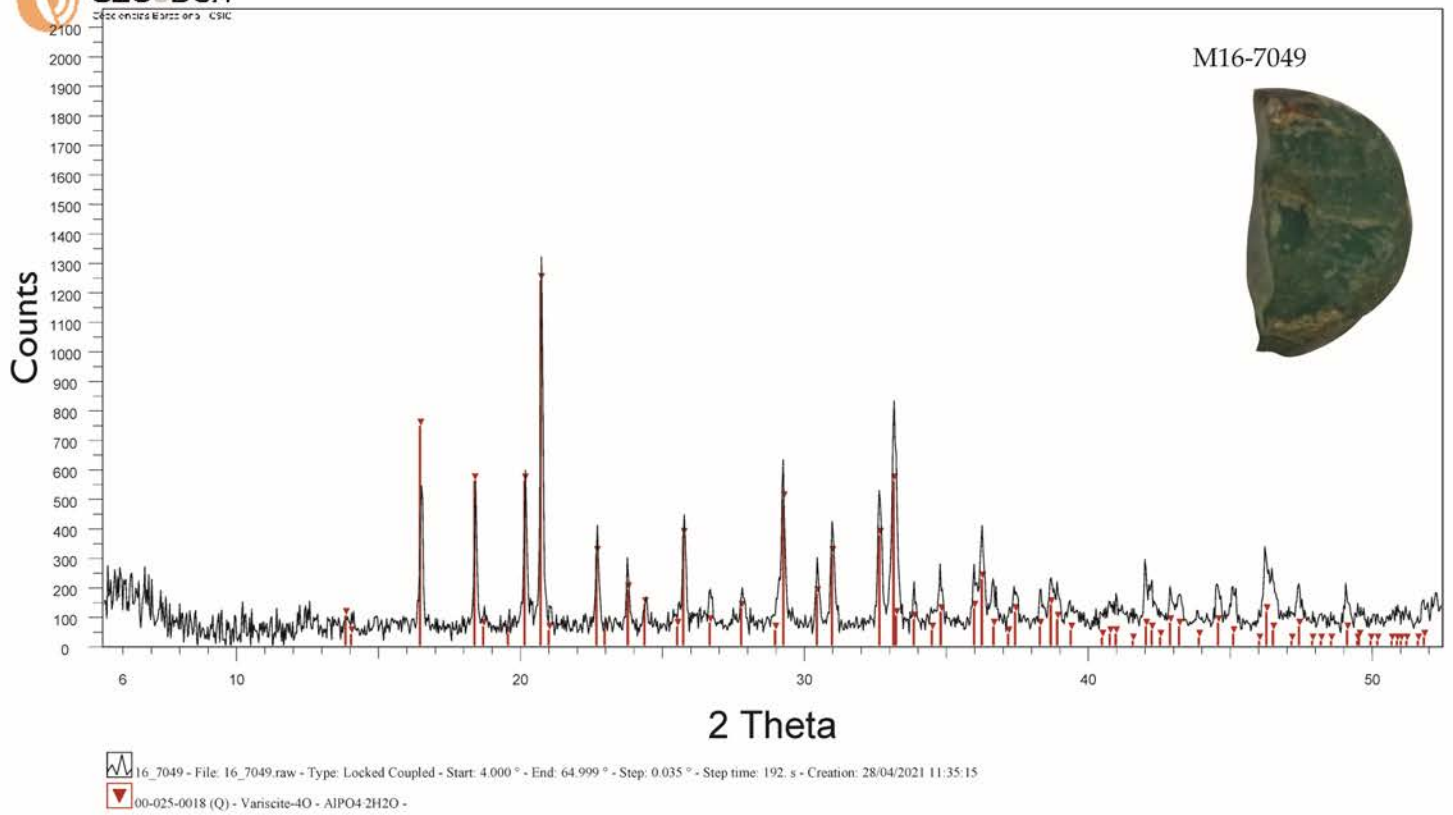
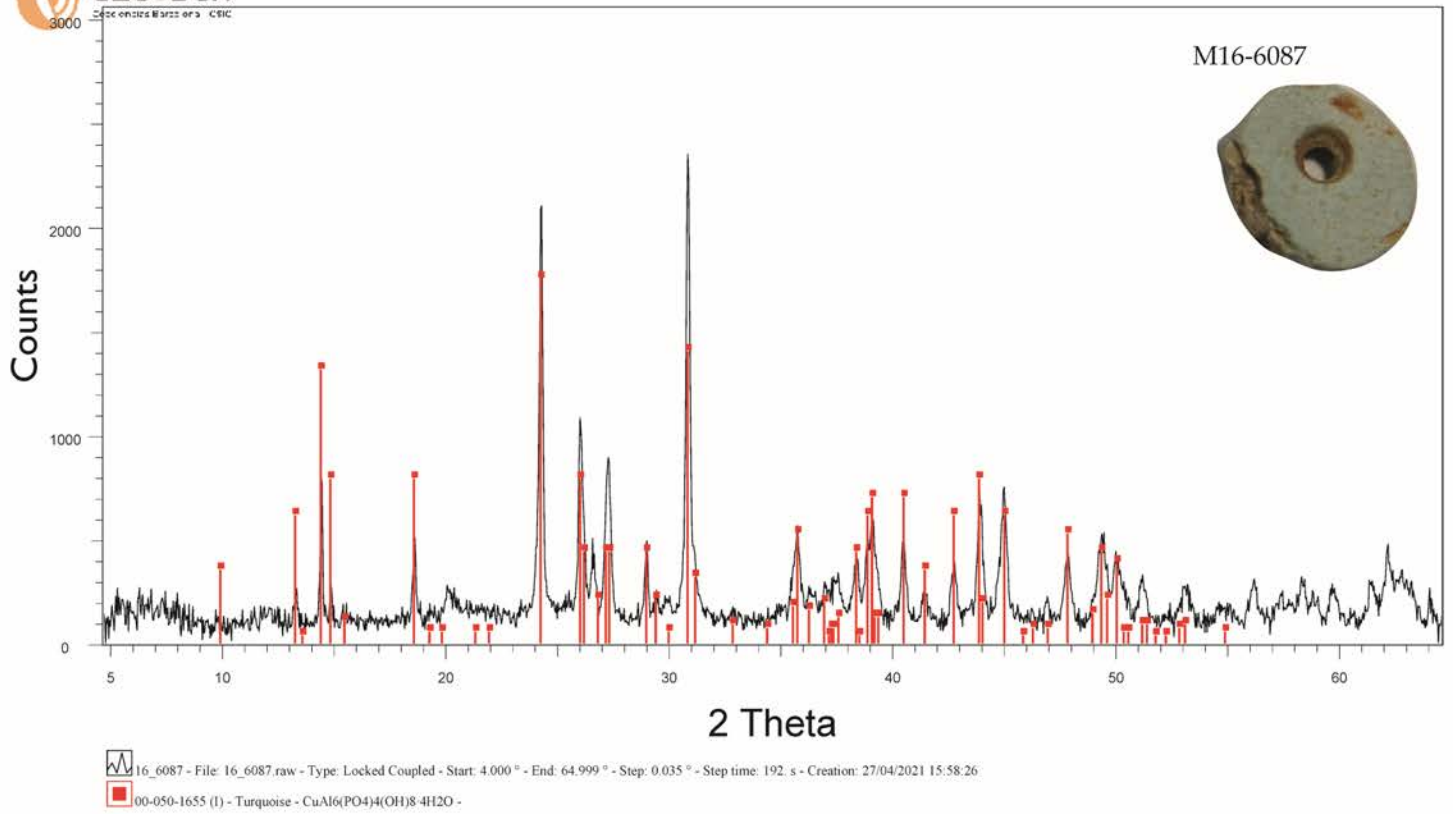
16_5202 - File: 16_5202.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192 s - Creation: 28/04/2021 9:30:41
 16_5202 - File: R16_5202.raw - Type: 2Theta - Start: 4.000 ° - End: 59.601 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192 s - Creation: 28/04/2021 12:09:48
 00-025-0018 (Q) - Variscite-4O - AlPO4·2H2O -
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 -
 00-007-0042 (I) - Muscovite-3T - (K,Na)(Al,Mg,Fe)2(Si3.1Al0.9)O10(OH)2 -
 00-029-1487 (*) - Halloysite-7A - Al2Si2O5(OH)4 -



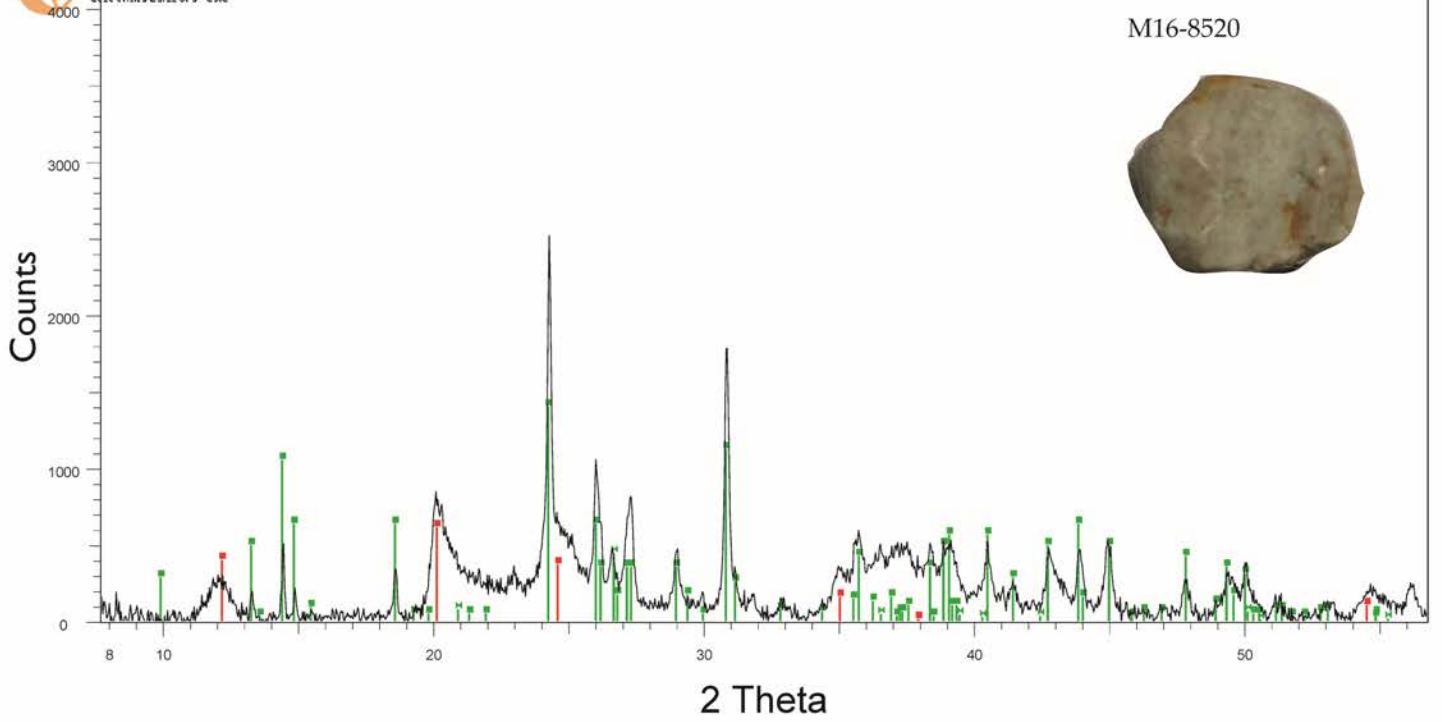
16_5211 - File: 16_5211.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 28/04/2021 10:01:58
00-025-0018 (Q) - Variscite-4O - AlPO4·2H2O -



16_5868 - File: 16_5868.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 27/04/2021 16:29:34
00-050-1655 (I) - Turquoise - CuAl6(PO4)4(OH)8·4H2O -

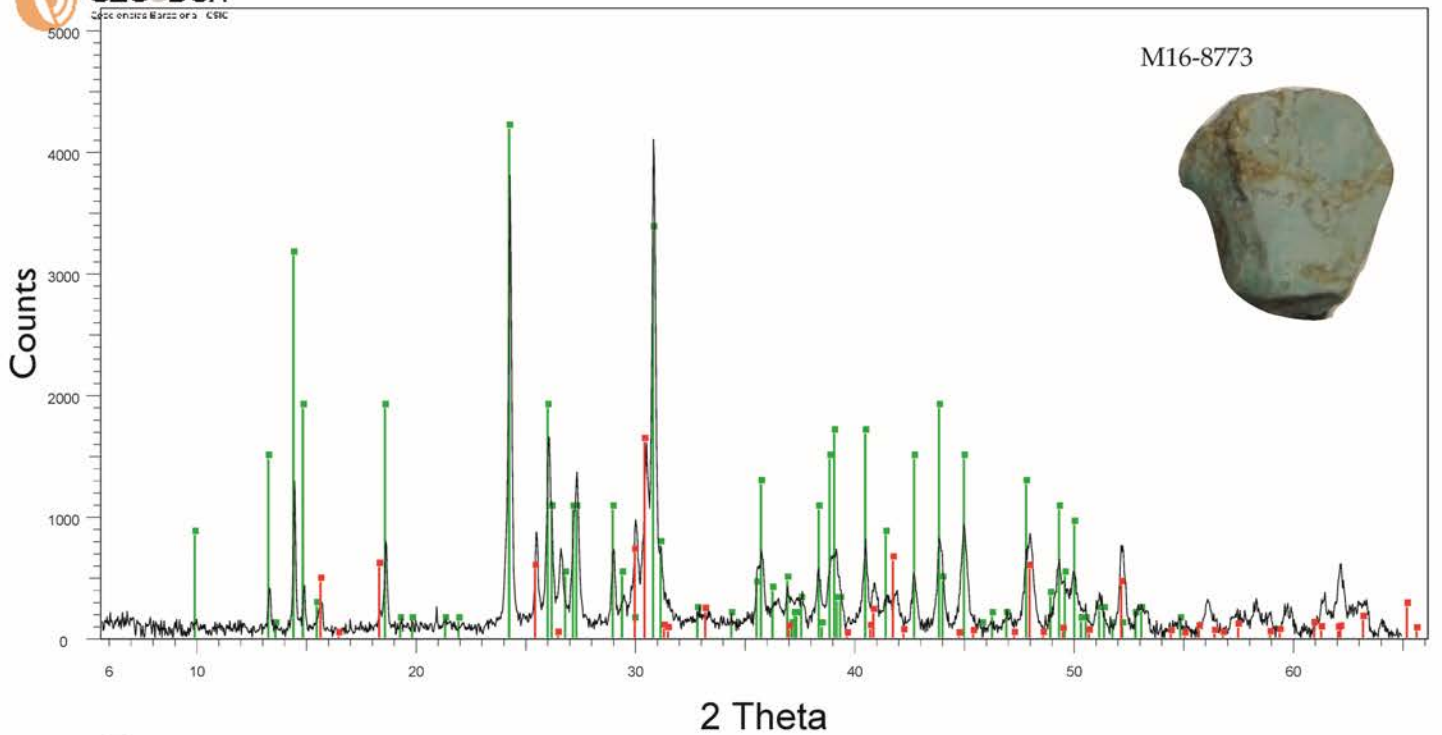


M16-8520



16_8520 - File: 16_8520.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 27/04/2021 20:07:11
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 -
 00-050-1655 (I) - Turquoise - CuAl6(PO4)4(OH)8·4H2O -
 00-029-1487 (*) - Halloysite-7A - Al2Si2O5(OH)4 -

M16-8773



16_8773 - File: 16_8773.raw - Type: Locked Coupled - Start: 4.000 ° - End: 64.999 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 192. s - Creation: 27/04/2021 18:33:56
 01-070-2069 (C) - Crandallite - CaAl3(OH)6(PO3(OO:5(OH)0.5)2) -
 00-050-1655 (I) - Turquoise - CuAl6(PO4)4(OH)8·4H2O -

La luz del alba sorprendió a Shahrasad y ella dejó de hablar.

«*¡Qué historia tan extraordinaria!*», exclamó su hermana Dinarsad.

«*Pues esto no es nada en comparación con lo que os contaré la próxima noche*», replicó Shahrasad.

(Las mil y una noches)

