

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Alteración hidrotermal asociada a los yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Suribérica

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:

Manuel Toscano Macías

Fecha de lectura: 2 de febrero de 2016

Bajo la dirección del doctor:

Gabriel Ruiz de Almodóvar

Huelva, 2016



ALTERACIÓN HIDROTHERMAL ASOCIADA A LOS YACIMIENTOS DE SULFUROS MASIVOS DE LA FAJA PIRÍTICA SURIBÉRICA

Manuel Toscano Macías

Tesis Doctoral

2015



**Universidad
de Huelva**

Área de Cristalografía y Mineralogía

Departamento de Geología

Facultad de Ciencias Experimentales



Universidad de Huelva

Facultad de Ciencias Experimentales

Departamento de Geología

Área de Cristalografía y Mineralogía

ALTERACIÓN HIDROTHERMAL ASOCIADA A LOS YACIMIENTOS DE SULFUROS MASIVOS DE LA FAJA PIRÍTICA SURIBÉRICA

Memoria presentada por Manuel Toscano Macías para optar al grado de Doctor por la Universidad de Huelva. Realizada en el Departamento de Geología de la Universidad de Huelva bajo la dirección del Dr. Gabriel Ruiz de Almodóvar.

El Director

El Doctorando

Dr. Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel

D. Manuel Toscano Macías

RESUMEN

Los depósitos de sulfuros masivos de Masa Valverde y Aznalcóllar-Los Frailes se localizan en el sector SE de la Faja Pirítica Suribérica (FPS). Estos depósitos se encuentran encajados en una secuencia vulcanosedimentaria carbonífera denominada Complejo Vulcanosedimentario (CVS). Más específicamente, ambos depósitos aparecen a techo de la primera secuencia volcánica félsica, generalmente referida como V₁.

Estos yacimientos tienen una morfología aproximadamente lenticular y se encuentran sobre una secuencia compleja de rocas alteradas hidrotermalmente. Las rocas encajantes son pizarras negras que yacen sobre rocas volcanoclásticas y coherentes de composición dacítica-riolítica. La mineralización consiste principalmente de pirita con cantidades accesorias de calcopirita, esfalerita, galena, arsenopirita y pirrotina.

El objetivo de este estudio es caracterizar la mineralogía, petrología y geoquímica del muro de la mineralización, integrando todos los datos disponibles para distinguir las diferentes zonas de alteración y sus características físico-químicas. Finalmente, se sugiere un escenario geológico plausible para la génesis de las mineralizaciones, antes de la deformación Varisca.

Se han identificado tres zonas en base a su mineralogía, textura y características geoquímicas. La zona más interna se caracteriza por una alteración penetrativa que ha destruido la mayor parte de las texturas volcánicas originales. En esta zona prácticamente no quedan minerales relictos. La asociación mineral consiste en clorita + cuarzo + sericita ± carbonato ± sulfuros. Se caracteriza por un intenso lavado de álcalis y un aumento en el contenido en Fe y Mg. Esta zona, generalmente denominada clorítica, está rodeada por otra zona de intensa alteración caracterizada por sericitización, sulfidización y silicificación, en la que la asociación mineral más común está compuesta por sericita + clorita ± cuarzo ± sulfuro. En esta zona el incremento en Fe y pérdida en Mg es menos significativo que en la zona interior. Por otra parte, existe una alteración periférica caracterizada por presentar sericitización y albitización con evidencias menores de silicificación. Geoquímicamente, esta zona se caracteriza por presentar un enriquecimiento en Na y K en relación a otras zonas. Todas estas facies de alteración se superponen a la Alteración hidrotermal regional. La distribución de la alteración es aproximadamente concéntrica y tiene un desarrollo irregular.

Las evidencias isotópicas obtenidas a partir de datos de isótopos de carbono, oxígeno y deuterio, junto con el estudio de inclusiones fluidas, indican que la circulación hidrotermal relacionada con la formación de los VMS estuvo dominada por agua marina en la que progresivamente la temperatura aumentó desde los 200 hasta los 350 °C. En algunos casos, los fluidos podrían haber llegado a su punto de ebullición.

Los datos disponibles son consistentes con la presencia de un sistema hidrotermal convectivo propiciado por un ascenso mantélico asociado a un estrechamiento cortical. Éste habría fundido progresivamente niveles corticales más superficiales en un ambiente geodinámico extensional/transpresivo. La actividad hidrotermal queda marcada por un progresivo aumento de temperatura que favoreció los procesos de lavado y facilitó los procesos de alteración hidrotermal, sostenida a lo largo de un período de tiempo prolongado. El lixiviado fue particularmente intenso en las zonas internas del sistema, donde fueron movilizados incluso los elementos "inmóviles". En esta zona clorítica, se ha descrito la precipitación de circón hidrotermal significativamente enriquecido en TRR.

El régimen hidrotermal evolucionó desde un sistema hidrodinámico difuso a uno focalizado de alta temperatura durante la etapa de alteración hidrotermal más intensa. Esta evolución provocó un cambio progresivo en la mineralogía y geoquímica de los VMS, evolucionando desde una mineralización polimetálica a cuprífera.

Palabras clave: Depósitos de sulfuros masivos, inclusiones fluidas, geoquímica de tierras raras, alteración hidrotermal, Faja Pirítica, vulcanismo, circón.

ABSTRACT

The Masa Valverde and Aznalcóllar-Los Frailes massive sulphide deposits are located in the SE sector of the Iberian Pyrite Belt (IPB). The deposits are hosted by a Carboniferous, Volcano-Sedimentary succession named Volcano-Sedimentary Complex (VSC). More specifically, both deposits occur at the top of the first felsic volcanic sequence, generally referred to as V₁.

Both deposits have a roughly lenticular morphology and overlie complex sequences of hydrothermally altered rocks. The host rocks are black shales, directly overlying volcanoclastic and coherent rocks of dacitic-rhyolitic composition. The mineralization consists mainly of pyrite and accessory amounts of chalcopyrite, sphalerite, galena, arsenopyrite and pyrrhotite.

The aim of this study is to characterize the mineralogy, petrology and geochemistry of the footwall of the mineralization, integrating all the available data in order to distinguish alteration zones and their physicochemical characteristics. We finally suggest a plausible geological scenario for the genesis of the mineralization, prior to the Variscan deformation.

Three alteration zones have been identified on the basis of their mineralogical, textural and geochemical characteristics. The innermost zone is characterized by a penetrative alteration that has destroyed most of the original volcanic textures. In this zone there are virtually no relict minerals. The mineral assemblage consists of chlorite + quartz + sericite ± carbonate ± sulphide. It is characterized by an extensive leaching of alkalis and an increase in the content of Fe and Mg. This zone, generally described as chloritic, is surrounded by another intense alteration area characterized by intense sericitization, sulphidation and silicification, in which sericite + chlorite ± quartz ± sulphide constitute the commonest assemblage. Here, both increase in Fe and loss of Mg are less significant than in the inner zone. The outer, peripheral alteration zone is characterized by sericitization and albitization with minor silicification. Geochemically, this zone is characterized by an enrichment in Na and K relative to the other zones. All these alteration facies are superimposed to regional hydrothermal alteration. The distribution thereof is approximately concentric and have an irregular development.

Isotopic evidence obtained from carbon, oxygen and deuterium isotopic data, coupled with fluid inclusion study, indicate that the hydrothermal circulation

related to the VMS formation was dominated by seawater in which temperature progressively increased from 200 to 350 °C. In cases, fluids could have been reached the boiling point.

The available data are consistent with a model of convective hydrothermal circulation triggered by a mantle rise associated with cortical thinning. This would have led to melting of progressively more shallow crustal levels in an extensional/transpressive geodynamic environment. Hydrothermal activity was marked by a progressive increase in temperature which stimulated leaching processes and triggered hydrothermal alteration, sustained along a protracted time span. Leaching was particularly intense in the inner zone, where even “immobile” elements were mobilized. In these chloritic zones, precipitation of hydrothermal zircon, significantly enriched in REE, has been described in detail.

The hydrothermal regime evolved from a predominantly diffuse to focused, high-T hydrodynamic regime during the most intense hydrothermal stage. This evolution caused a progressive change in the VMS mineralogy and chemistry, evolving from polymetallic to cupriferous.

Key words: Massive sulphide deposits, fluid inclusions, REE geochemistry, hydrothermal alteration, Iberian Pyrite Belt, volcanism, zircon.

AGRADECIMIENTOS

A la hora de expresar mi gratitud a todos aquellos que me incentivaron y apoyaron a lo largo de este tiempo es quizás el acto más ingrato de este trabajo, por falta de palabras y espacio, y ruego que excuses mis omisiones.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi director Dr. Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel que desde un principio me recibió con los brazos abiertos y me ha sabido orientar en el complejo mundo de la ciencia y quien me enseñó la importancia de los pequeños detalles, aunque aún me queda mucho por aprender de su capacidad de síntesis. A mi tutor, Emilio Pascual Martínez, le tengo que agradecer que me acogiese en su Grupo de Investigación y que haya sido desde entonces un maestro al que no siempre es fácil seguir, y con quien en más de una ocasión he tenido que hacer un acto de fe al ser incapaz de llegar su grado de observación.

Al Dr. Reinaldo Sáez le he de agradecer, además de su amistad, que me estimulase el pensamiento crítico y me enseñase a reconocer esos complejos materiales vulcanosedimentarios; así como hacerme entender que la mineralogía va un poco más allá del microscopio. Al Dr. Teodosio Donaire le tengo que reconocer haber estado ahí cuando se le ha necesitado y con quien he disfrutado muchas horas de laboratorio y campo.

Le agradezco al Dr. Jesús Copeiro del Villar y D. Sebastián Maroto Aranda, de la Empresa Nacional ADARO, que me facilitasen mi trabajo con los sondeos de "Masa Valverde". Al igual que a D. Ángel Maestre, de APIRSA, por permitirme acceder a sus instalaciones de "Aznalcóllar-Los Frailes".

He de agradecer la acogida que he tenido en los diferentes laboratorios que he visitado, en especial, al Professor Nesbitt que hizo muy grata mi estancia en su laboratorio de la Universidad de Southampton.

Mi más sincero agradecimiento a mis compañeros del Departamento de Cristalografía y Mineralogía (Universidad de Sevilla) y del Departamento de Geología (pasado y futuro) porque siempre han ofrecido su colaboración, en especial, al Dr. Jesús de la Rosa, por enseñarme a elaborar láminas; al Dr. Juan Carlos Fernández Caliani, por orientarme a en el mundo de la DRX; y al Dr. Ignacio Moreno-Ventas, por esas charlas sobre los números geológicos. No debo olvidar a Bea por las muchas molestias que se le originan. A Cristóbal Cantero por ofrecerme su amistad y conocimiento.

A todos los miembros del Grupo de Investigación Tharsis. A Alfonso y Manu por esas conversaciones no geológicas, que se echan de menos.

A toda la comunidad científica que me permite disfrutar aprendiendo día a día.

A Juanma por esa capacidad que tiene de ilusionarse y disfrutar con el mundo de la minería, por esas muchas charlas divertidas y esas difíciles preguntas. A JJ por enseñarme que a veces es necesario ser cuadrulado. A Miguel por ser algo más que un compañero de estudios. A Juan Luis por jugar a las tormentas de ideas informáticas. Al club de los pesados (M^a José, Florentina, Cinta, Antonio, Luis,..) por eso, por ser pesados.

À Valérie, que a sincèrement supporté les divagations et les monologues d'un thème que ne l'intéressait nullement. A mis compañeros de promoción Fernando Cámara y Francisco José Molina por compartir muy buenos momentos y charlas seudocientíficas. A mi amiga Isabel por seguir ilusionada con la Geología, aunque a veces los olivinitos no nos adoren.

A mis padres y familia por haberme facilitado siempre la vida, apoyando mis proyectos. Les agradezco la educación recibida, sus consejos y permitirme llenar la casa de papeles y piedras. A Leticia y Álvaro por ser mi motor, y desde aquí excusarme por mis ausencias (aunque no todas físicas) pasadas, presentes y futuras.

Y para aquellos que no lo vean así, que sepan que en las profundidades de esa alma polvorienta no hay sino la más abyecta rendición.

Contenido

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II: OBJETIVOS	33
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA	37
CAPÍTULO IV: GEOLOGÍA Y ALTERACIONES	53
HYDROTHERMAL ALTERATION RELATED TO THE "MASA VALVERDE" MASSIVE SULPHIDE DEPOSIT, IBERIAN PYRITE BELT, SPAIN	55
GEOLOGY AND GENESIS OF THE AZNALCÓLLAR MASSIVE SULPHIDE DEPOSITS, IBERIAN PYRITE BELT, SPAIN	61
CAPÍTULO V: GEOQUÍMICA DE LAS ALTERACIONES.....	89
GEOQUÍMICA DE LOS HALOS DE ALTERACIÓN HIDROTHERMAL RELACIONADOS CON LOS YACIMIENTOS DE SULFUROS MASIVOS DE AZNALCÓLLAR-LOS FRAILES: CRITERIOS DE EVALUACIÓN DE LA INTENSIDAD DE ALTERACIÓN	91
CARBONATOS HIDROTHERMALES ASOCIADOS AL DEPÓSITO DE SULFUROS MASIVOS "MASA VALVERDE" (FAJA PIRÍTICA IBÉRICA): CARACTERÍSTICAS TEXTURALES Y GEOQUÍMICAS	101
CAPÍTULO VI: INCLUSIONES FLUIDAS.....	107
MULTI-STAGE FLUID EVOLUTION IN THE MASA VALVERDE STOCKWORK (IBERIAN PYRITE BELT): EVIDENCE FROM FLUID INCLUSIONS.....	109
EVOLUCIÓN DE LOS FLUIDOS HIDROTHERMALES EN LA GÉNESIS DE LOS SULFUROS MASIVOS DE AZNALCÓLLAR (FAJA PIRÍTICA IBÉRICA): EVIDENCIAS A PARTIR DE INCLUSIONES FLUIDAS	113
CAPÍTULO VII: CIRCONES HIDROTHERMALES	119
GEOCHEMICAL DISCRIMINATION OF HYDROTHERMAL AND IGNEOUS ZIRCON IN THE IBERIAN PYRITE BELT, SPAIN.....	121
U-Pb DATING OF STOCKWORK ZIRCONS FROM EASTERN IBERIAN PYRITE BELT	135
CAPÍTULO VIII: MODELO GENÉTICO	141
GEOCHEMISTRY AND U-Pb DATING OF FELSIC VOLCANIC ROCKS IN THE RIOTINTO-NERVA UNIT, IBERIAN PYRITE BELT, SPAIN: CRUSTAL THINNING, PROGRESSIVE CRUSTAL MELTING AND MASSIVE SULPHIDE GENESIS	143
THE IBERIAN TYPE OF VOLCANO-SEDIMENTARY MASSIVE SULPHIDE DEPOSITS	161
CAPÍTULO IX: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	185
REFERENCIAS.....	203

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Suribérica (FPS) es una de las mayores provincias metalogénicas del mundo en relación a yacimientos de sulfuros masivos asociados a rocas volcánicas y sedimentarias. Tiene una extensión de aproximadamente 250 Km y una sección transversal comprendida entre 25 y 70 km (Ruiz de Almodóvar y Sáez, 1992; Carvalho *et al.*, 1999). Se trata de unas de las provincias referentes por sus contenidos en metales base. Su valor económico está intrínsecamente ligado a las considerables cantidades en Cu, Pb, Zn, Au y Ag que aparecen en los horizontes mineralizados, así como por la presencia de metales aplicados en alta tecnología como Cd, Ga, Se, In, Co, Ge y Se (Raiser *et al.*, 2011). La región ha sido, y sigue siendo, objeto de numerosos trabajos de investigación y exploración. En ella se conocen en la actualidad más de 85 depósitos, un número que se ha visto incrementado en las últimas décadas a consecuencia de la intensificación de la exploración en la región. Ésta ha conducido, de una parte, al incremento de los recursos de antiguos proyectos mineros como Aguas Teñidas (Rodríguez *et al.*, 1996), Sotiel (Santos *et al.*, 1996), Aznalcóllar (Pons *et al.*, 1996) o Riotinto (Escobar, 2001; Martin-Izard *et al.*, 2015); y de otra al descubrimiento de nuevas mineralizaciones profundas como Neves-Corvo (Leca, 1990), Masa Valverde (Ramírez Copeiro *et al.*, 1988), Lagoa Salgada (Oliveira *et al.*, 1993), Vallejín (Bonnemaison *et al.*, 1993), Las Cruces (Doyle, 1996) o La Magdalena (Pons, *op.cit.*). Todo ello hace que los recursos originales totales se sitúen en torno a los 2.000 Mt de sulfuros metálicos, destacando la presencia de ocho yacimientos supergigantes, entre los que destacan Riotinto (> 500 Mt) y Neves-Corvo (>250 Mt) (Leistel *et al.*, 1998; Sáez *et al.*, 1996, 1999; Tornos, 2006). El tamaño medio de los depósitos de la FPS es de 30,1 Mt de sulfuros masivos con una ley media de 0,85% de Cu, 1,13% de Zn, 0,53% de Pb, 38,5 gr/t de Ag y 0,8 gr/t de Au (Tornos *et al.*, 2005). No obstante, a pesar del enorme tamaño de los depósitos de la FPS, la mayoría de ellos están constituidos predominantemente por pirita, siendo, por consiguiente, depósitos de gran tamaño pero de baja ley, lo cual, junto con el fino tamaño de grano representa un problema para su tratamiento metalúrgico y en consecuencia condiciona de forma importante su rentabilidad.

Las evidencias más antiguas de actividad minera en esta provincia minera data del Calcolítico (III Milenio a.C.), intensificándose la actividad extractiva durante el

periodo Romano, quienes centraron la explotación del gossan y mineralización secundaria, y en menor proporción en mineralización primaria (Carvalho *et al.*, 1976; Nocete *et al.*, 2003; Matos & Sousa, 2008). Con posterioridad a este periodo la minería pasó a ser en la región una actividad de menor importancia hasta que en el siglo XIX importantes compañías mineras de origen británico y francés adquirieron los derechos mineros de la mayor parte de las antiguas minas de la FPS, llegando a una producción en ese periodo de aproximadamente 280 Mt con contenido del orden de 46% de S, 0.7% de Cu, 4% de Pb + Zn, 0.8 gr/t de Au e 30gr/t de Ag (Pinedo, 1963; Strauss & Madel, 1974; Barriga, 1990).

Las mineralizaciones, de edad paleozoica, se encuentran encajadas en una secuencia vulcanosedimentaria, igualmente paleozoica. Es frecuente la presencia de rocas sedimentario-exhalativas silíceas con elevadas concentraciones en manganeso e hierro, que se han originado por precipitación química a partir de los fluidos que percolan la secuencia litoestratigráfica y que representan indicios de proximidad de un ambiente mineralizante (Leistel, Marcoux & Deschamps 1998). En la FPS son muchos los depósitos que cuentan con la presencia de estos precipitados silíceos en diferentes niveles estratigráficos, normalmente a techo de la mineralización (Barriga, 1983; Toscano *et al.*, 1993; Leistel *et al.*, 1998; Thiéblemont, *et al.*, 1998; Ruiz *et al.*, 2002).

I.2. LITOESTRATIGRAFÍA

La FPS consta de unidades litológicas comprendidas entre el Devónico Superior y el Carbonífero Medio, que a su vez se encuentran localmente cubiertas por formaciones detríticas de edad Cenozoica (Cuencas del Guadalquivir, Tajo y Sado, terrazas fluviales terciarias y cuaternarias, así como depósitos aluvionares) (Leistel *et al.*, 1998). En términos de sucesión litoestratigráfica, ya Rambaud (1969) propuso una columna estratigráfica válida a nivel regional, aunque posteriormente Schermerhorn (1971) estableció la subdivisión más comúnmente utilizada en la

actualidad, quien considera tres formaciones principales, en base a la naturaleza de las secuencias sedimentarias y a la presencia de rocas volcánicas, cuyas características litológicas son de muro a techo:

1.2.1. Grupo Pelítico-Cuarcífero (Grupo PQ)

Esta unidad representa las rocas más antiguas de la FPS y aflora principalmente en los núcleos de los anticlinales, con potencias de 2 a 3 Km según [Strauss \(1970\)](#), aunque se desconoce su base. De edad Devónico Superior, esta formación consiste en una secuencia siliciclástica, constituida por una alternancia de filitas y niveles metareníticos que pueden tener decenas de metros de potencia. Estos paquetes están mayoritariamente formados por cuarcitas, aunque localmente pueden aparecer cuarzovacas y localmente aparecen niveles conglomeráticos de escasa entidad en relación espacial con las cuarcitas ([Moreno et al., 1997](#)). En la parte superior de la formación, como se ha citado previamente, aparecen niveles discontinuos de calizas fosilíferas que han permitido datar el techo del Grupo PQ.

Las estructuras sedimentarias (marcas de ripples, pistas, laminaciones cruzadas tipo “*herringbone*”, laminaciones cruzadas planas, slumping, etc) son indicativas de un ambiente deposicional poco profundo y altamente energético. [MacGillavry \(1961\)](#), [Strauss \(1970\)](#), [Fernández Álvarez \(1974\)](#), [Oliveira \(1983\)](#) y [Moreno et al., \(1996, 1997\)](#) sugieren para algunos afloramientos un medio de depósito somero (playa o llanura mareal), que [Oliveira \(1990\)](#) concreta como posiblemente un mar epicontinental. Sin embargo, [Schermerhorn, \(1971\)](#) y [Leca et al. \(1983\)](#) consideran que el depósito se produjo en aguas más profundas, en relación con corrientes de turbidez.

A techo, el grupo presenta un horizonte que contiene localmente lentículas y nódulos de carbonatos bioclásticos con conodontos, trilobites, climenideos y braquiópodos, datados como Fameniense Medio y Superior ([Pruvost, 1912](#); [Van der Boogaard & Schermerhorn, 1980, 1981](#)). Aunque la edad de estas rocas,

tradicionalmente se ha reconocido como Devónico Superior, datos palinológicos recientes amplía el rango temporal hasta un periodo comprendido entre Struniense Superior y Givetiense Inferior (Pereira *et al.*, 2010). Localmente, existe una transición gradual hacia el CVS, incluso pudiendo estar acompañada de una incipiente actividad volcánica (Silva, 1990).

Desde un punto de vista paleogeográfico, Oliveira & Quesada (1998) y Ribeiro *et al.* (2007), sugieren que se localizaba en el sector más oriental de la placa de Avalonia antes de su integración en la cadena Varisca después de la clausura del océano Rheico y la creación del supercontinente Pangea, a consecuencia de la colisión entre Gondwana y Laurasia durante el paleozoico tardío.

1.2.2. Complejo Vulcanosedimentario (CVS)

De edad Fammeniense Superior- Visseense Superior), se corresponde con una secuencia de rocas volcánicas y sedimentarias interestratificadas, cuya potencia total varía entre los 0 y 1300 metros, dependiendo de la proximidad de los centros volcánicos (Strauss, 1970; Carvalho, 1979; Oliveira, 1990; Tornos, 2006). El CVS consta de una gran variedad de tipos litológicos que se encuentran irregularmente distribuidos y que muestran una importante variación lateral y vertical de facies volcánicas (Lécolle, 1977; Donaire *et al.*, 2006; Rosa *et al.*, 2010; Valenzuela *et al.*, 2011b). Este complejo está representado principalmente por una sucesión de rocas volcánicas bimodales (Thiéblemont *et al.*, 1998), donde predominan las rocas félsicas. Las rocas félsicas son predominantemente piroclásticas con algunas formaciones coherentes de composición dacítica o riolítica (Donaire *et al.*, 2006; Rosa *et al.*, 2010; Valenzuela *et al.*, 2011b), mientras que las rocas máficas aparecen como sills (Boulter, 1993, 1996; Boulter *et al.*, 2001; Valenzuela *et al.*, 2011b) y coladas, ocasionalmente, con estructura pillow, que apuntan a un ambiente submarino (Almodóvar *et al.*, 1998; Rosa *et al.*, 2010; Valenzuela *et al.*, 2011b). Estas rocas máficas tienen una afinidad alcalina y toleítica continental, mientras que las rocas félsicas tiene una afinidad calcoalcalina con bajos contenidos en Al y elevado

en Nb en el caso de las riolitas, y elevado en Al y Nb en el caso de las dacitas (Mitjavila *et al.*, 1997; Thiéblemont *et al.*, 1998).

Las rocas plutónicas son poco frecuentes, consistiendo en diorita, tonalitas, gabros y granitos (Shütz *et al.*, 1987), a los que se ha atribuido un origen sinvolcánico, si bien sin pruebas concluyentes al respecto.

En varias estructuras antiformes de la FPS, como el anticlinal de La Puebla (Van der Boogaard, 1967; Routhier *et al.*, 1980), el anticlinal de Valverde (Molière, 1977; Routhier *et al.*, 1980) o el anticlinal de Pomarão (Oliveira *et al.*, 2006), se han reconocido tres episodios principales de vulcanismo félsico, separados por dos episodios de carácter máfico (Routhier *et al.*, 1980; Barriga, 1990; Oliveira, 1990; Sáez *et al.*, 1996; Leistel *et al.*, 1998; Carvalho *et al.*, 1999), aunque autores como Tornos (2006) sugieren que se trata de una simplificación abusiva a consecuencia de la enorme variación lateral de los depósitos volcánicos. No obstante, los episodios félsicos identificados son: a) El primer episodio (V₁) engloba secuencias vulcanoclásticas finas y cantidades menores de formaciones coherentes de naturaleza riolítica; b) el segundo episodio (V₂) está constituido igualmente por unidades vulcanoclásticas y cantidades subordinadas de rocas coherentes de composición riolítica y riodacítica; y, por último, c) el tercer episodio (V₃) está constituido por tufitas, parcialmente retrabajadas, y pizarras.

Debe tenerse en consideración que localmente aparecen intercalados niveles de rocas intrusivas de naturaleza máfica en las unidades V₁ y V₃. Como rocas sedimentarias, que aparecen intercaladas en la secuencia volcánica y que aparecen también intercaladas en los propios paquetes sedimentarios se incluyen pizarras negras, cherts, jaspes, nódulos carbonatados y sulfuros masivos. Conjuntamente con el último episodio volcánico es común encontrar pizarras moradas, representan el único nivel guía regional, equivalentes al "Upper Red Phyllite Member" de la Formación Touril de Van der Boogaard (1967), a los "Schistes bleus violettes" de Léca (1976) en Alcoutim, así como a las "ardoises violettes" del techo de la serie intermedia de Lécolle (1972).

A nivel regional, [Quesada \(1996\)](#) considera la presencia de dos dominios. Caracterizándose el dominio Sur del CVS por la presencia de abundantes sedimentos siliciclásticos depositados en un ambiente poco profundo con influencia continental, mientras que el dominio Norte exhibe potentes secuencias volcánicas con rocas sedimentarias subordinadas. La transición entre los dominios Norte y Sur se caracteriza por la presencia de sedimentos vulcanoclásticos, que [Tornos \(2006\)](#) interpreta como resultado de una deposición en condiciones subaéreas en un dominio topográficamente más elevado.

Las dataciones de U/Pb realizadas en circones de las rocas volcánicas ([Nesbitt et al., 1999](#); [Barrie et al., 2002](#); [Rosa et al., 2009](#); [Valenzuela et al., 2011a](#)) y las correspondientes a isótopos de Pb/Pb, Rb/Sr y Re/Os ([Marcoux, 1998](#); [Pomies et al., 1998](#); [Mathur et al., 1999](#); [Relvas et al., 2001](#); [Munhá et al., 2005](#)) indican una edad próxima a los 350 Ma, es decir, Tournaisiense Superior – Viseense Inferior. Se considera que este magmatismo ha sido coetáneo con una tectónica extensional, especulándose que el escenario geodinámico más plausible fue el desarrolló una pluma mantélica en el SO de la Península Ibérica en los inicios del Carbonífero. Esta pluma mantélica habría estado más activa durante el periodo de tiempo comprendido entre 355 y 335 Ma, que coincide con la edad de las rocas máficas del Varisco ([Simancas et al., 2003](#)).

Sobre su posición con respecto al Grupo PQ infrayacente existen dos corrientes de opinión. La mayoría de los autores consideran el contacto PQ-CVS como concordante, donde la transición entre el Grupo PQ y el CVS parece ser gradual (p. ej.: [Oliveira et al., 2005](#); [Mateus et al., 2014](#)). Los yacimientos de sulfuros masivos se encuentran albergados en los materiales que comprenden los dos primeros episodios volcánicos del CVS; no obstante, [Mateus et al., \(2015\)](#) considera que podría haber mineralizaciones hospedadas en el Grupo PQ. Por otra parte, otros autores, entre los que se encuentran [Lécolle \(1977\)](#) y [Routhier et al. \(1980\)](#) consideran la existencia de una superficie de discordancia entre PQ y CVS, que sería la manifestación de movimientos tectónicos finidevónicos, cuyo efecto más significativo fue la compartimentación en dominios de la cuenca Dinantiense, condicionando así la actividad volcánica y el depósito de los yacimientos de sulfuros

masivos y manganeso. La existencia de tales dominio aunque con diferente disposición también ha sido sugerida por Sáez *et al.* (1999).

El predominio de rocas dacíticas y riolíticas, así como otras consideraciones geoquímicas, tienden a excluir un medio de arco isla para el vulcanismo de la Faja Pirítica Ibérica (Munhá, 1983; Mitjavila *et al.*, 1997; Thiéblemont *et al.*, 1998; Valenzuela *et al.*, 2011b), aunque esta interpretación no es unánime (Lécolle, 1977; Routhier *et al.*, 1980; Onézime *et al.*, 2003). La hipótesis más aceptada apunta a que el CVS se generó por un proceso de extensión cortical (Schermerhorn, 1975; Munhá, 1983; Simancas, 1983; Sáez *et al.*, 1996; Mitjavila *et al.*, 1997; Leistel *et al.*, 1998; Thiéblemont *et al.*, 1998; Valenzuela *et al.*, 2011a,b).

I.2.3. Grupo Culm

También denominado Grupo Flysch del Bajo Alentejo (Oliveira *et al.*, 1979). De edad comprendida entre el Viseense Superior y el Westfaliense, constituye una secuencia turbidítica de aguas profundas, que localmente puede llegar a tener una potencia de 5 Km (Oliveira *et al.*, 1979; Oliveira, 1983; Moreno, 1986; Oliveira *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 2013). La base de esta secuencia se caracteriza por la presencia de metaconglomerados groseros, en los que a veces aparecen clasto de naturaleza volcánica, cherts y pizarra, aparte de grauvacas, pizarras, cuarcitas, cuarzovacas y conglomerados, sugieren un origen en los materiales de la FPS (Schermerhorn, 1971) e incluso un origen intraformacional en el caso de los conglomerados, pero sin posibilidad de excluir que parte de estos clastos tengan su origen en la ZOM (Oliveira *et al.*, 2006).

Entre las últimas manifestaciones del CVS y el inicio del Culm *sensu stricto*, se dispone de una serie poco potente de pizarras negras ricas en fauna de *Posidonia* y *Goniatites*. Este nivel ha sido denominado "serie de transición" (Moreno y Vera, 1985). Las dataciones faunísticas en dicho nivel y los datos sobre el inicio de la sedimentación molásica en la cuenca de Santa Susana (Schermerhorn, 1971)

delimitan, a escala regional, una edad para el Grupo Culm comprendida entre el Viseense Superior y el Westfaliense-D.

En la descripción litoestratigráfica del Culm, [Oliveira et al. \(1979\)](#) distinguen dos grupos de rocas: serie basal, esencialmente pizarrosa, y serie turbidítica, Las pizarras de la serie basal representan la sedimentación autóctona de la cuenca y desarrollan una plataforma alrededor de relieves positivos ([Moreno, 1986](#)), mientras que la serie turbidítica representa la sedimentación alóctona, alimentada con detritus procedentes del desmantelamiento de relieves emergidos y de la propia plataforma en relación con fluctuaciones del nivel del mar ([Mutti, 1985](#)), probablemente ocasionadas por movimientos tectónicos de la orogenia Varisca. Igualmente, se especula que su origen esté asociado con la deposición en una cuenca tipo “*foreland*” durante el Viseense Superior- Westfaliense Inferior ([Oliveira, 1990](#)), con materiales de múltiples fuentes como el borde SO de Ossa-Morena, la propia FPS y la placa de Avalonia ([Jorge et al., 2012](#)).

I.3. MARCO TECTÓNICO

La Faja Pirítica Suribérica forma parte de la cordillera Varisco-Hercínica que forma un amplio arco que se extiende desde zonas centroeuropeas (zonas de Moldavia y Saxo-Thuringian) hasta la zona Armoricana central, pasando a través de la Zona Surportuguesa (ZSP). Esta zona constituye la unidad más meridional del Macizo Ibérico ([Oliveira, 1990](#); [Oliveira et al., 2006, 2013](#)). Además de ésta, el Macizo Ibérico representa la rama Sur del arco Ibero-Armoricano ([Silva & Pereira, 2004](#)), que está constituido por cinco unidades tectonoestratigráficas, que son de Norte a Sur ([Fig. 1](#)): a) Zona Cantábrica (ZC); b) Zona Oeste Astur-Leonesa (ZAL); c) Zona Centro-Ibérica (ZCI); d) Zona de Ossa-Morena (ZOM); y e) Zona Surportuguesa (ZSP) ([Lötze, 1945](#); [Julivert et al., 1974](#); [Quesada, 1991](#)).

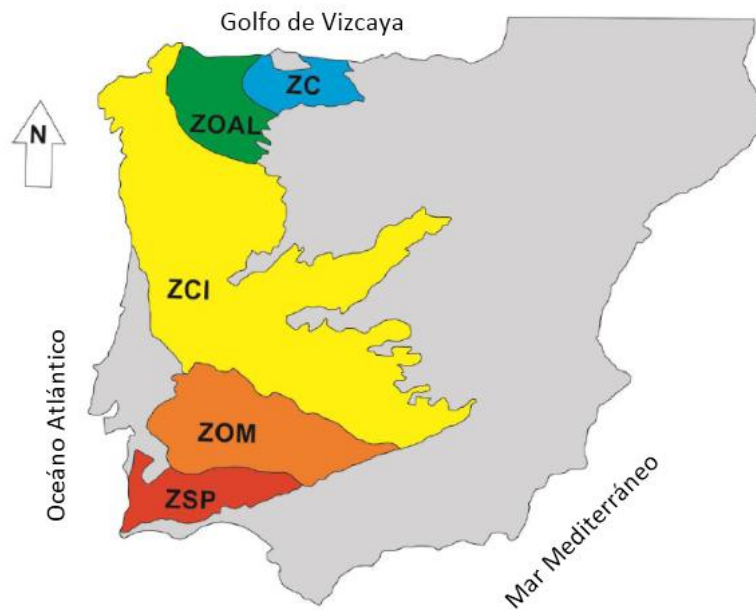


Figura 1. Esquema de las unidades tectonoestratigráficas del Macizo Ibérico. Modificado de Ribeiro *et al.* (1990).

La ZSP, localizada en el extremo SO del orógeno Varisco Ibérico, se encuentra separada del autóctono ibérico por la sutura varisca, que a su vez se formó durante el cierre del paleo-oceáno Rheico. La referida sutura está marcada por los terrenos exóticos del Pulo do Lobo, referidos por Ribeiro *et al.* (1990) como un prisma de acreción oceánico, y por las ofiolitas de Beja-Acebuches (Quesada, 1991, 1992; Quesada *et al.*, 1994). Esta sutura se corresponde con una zona de subducción asociada al cierre del paleo-oceáno bajo un régimen de deformación transpresivo que terminó acrecionando la ZSP a la ZOM durante las primeras fases de la orogenia Varisca (Ribeiro *et al.*, 1990; Silva *et al.*, 1990; Quesada *et al.*, 1994). Como consecuencia de esta subducción oblicua se produjeron las condiciones idóneas para una apertura transtensiva de cuencas intracontinentales en los márgenes continentales previamente adelgazados de la ZSP (Silva *et al.*, 1990; Quesada, 1998; Tornos *et al.*, 2002; Jesus *et al.*, 2007), propiciando el escenario adecuado para una importante actividad magmática que precede a la colisión continental (Munhá, 1983; Mitjavila *et al.*, 1997).

La deformación desarrollada por la colisión continental tuvo con consecuencia la formación de pliegues y estructuras de tipo “*thin-skinned*”, vergentes hacia el SO, y cuya intensidad de deformación aumenta hacia el NE (Ribeiro & Silva, 1983; Silva *et al.*, 1990). Este patrón de deformación se desarrolla encima de un desmembramiento cortical basal (Silva, 1989; Silva *et al.*, 1990; Quesada 1996, 1998) e implica un transporte tectónico de varias decenas de kilómetros (Castroviejo *et al.*, 2011). Las fases tardi- y post-Varisca de la ZSP se caracterizan por un régimen tectónico distensivo del tipo “*strike-slip*” (Arthaud & Matte, 1977), responsable de la formación de diferentes sistemas con orientación E-O y mayor deformación a lo largo del límite ZOM-ZSP (Simancas, 1983; Crespo & Orozco, 1988). Se ha especulado con el posible control estructural de estas estructuras en la implantación de un magmatismo bimodal a lo largo del dominio NE de la FPS (Simancas, 1983; de la Rosa, 1992).

A su vez, la ZSP se subdivide en cinco unidades estructurales (Fig. 2) (Oliveira, 1990; Leistel *et al.*, 1998; Oliveira *et al.*, 2013), concretamente: 1) Ofiolitas de Beja-Acebuches, 2) Antiforme del Pulo do Lobo, 3) Faja Pirítica Suribérica, 4) Flysch del Bajo Alentejo y 5) Sector suroeste de Portugal.

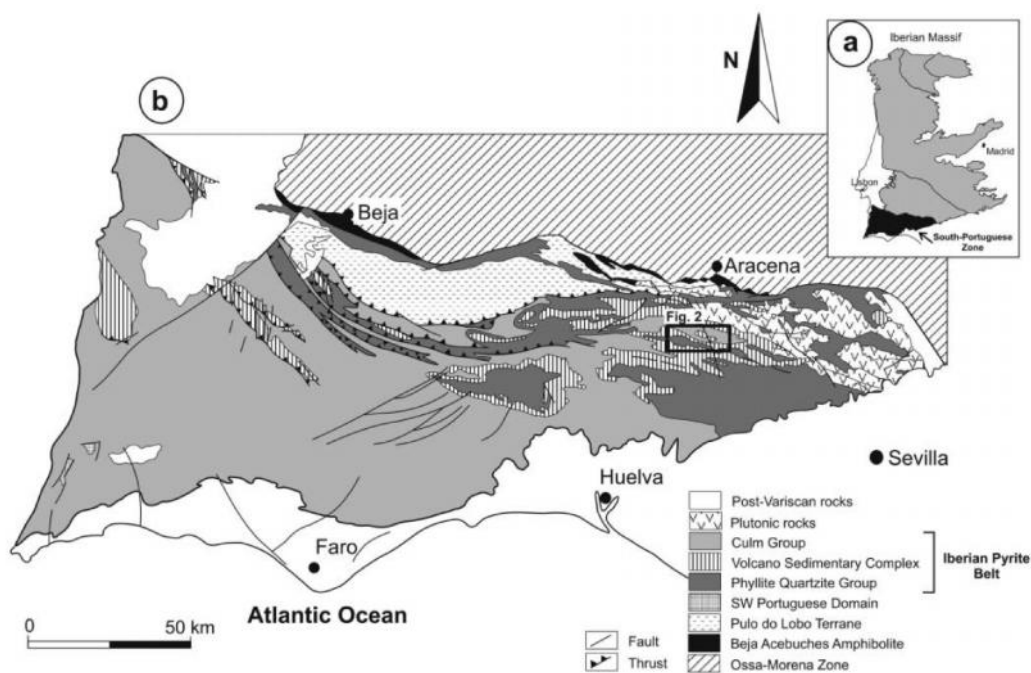


Figura 2. Mapa Geológico de la Zona ZSP. Modificado de Valenzuela *et al.* (2011a).

Durante el Viseense se produjo una colisión entre Ossa-Morena y la ZSP, evento geológico que se piensa que es el responsable de la estructura geológica de la FPS. La indentación generada en la secuencia por la colisión de Laurasia con Gondwana durante la formación del supercontinente Pangea originó estructuras fuertemente vergentes a lo largo del arco Ibero-Armoricano. A consecuencia de dicho arqueamiento, se desarrolló localmente un régimen colisional oblicuo, debido a la aplicación simultánea de esfuerzos de cizalla y compresivos. El resultado en términos tectónicos fue la rotación progresiva de la dirección de las estructuras compresivas principales que comienzan presentando una dirección próxima a N-S en los dominios más al NO y se van rotando aproximadamente a E-O hacia la zona central de la ZSP (Silva *et al.*, 1990). Simultáneamente, el régimen de deformación transpresivo es el responsable de la transección de los pliegues, es decir, sus planos axiales, perpendiculares a la dirección de máxima curvatura están oblicuos con respecto a la esquistosidad correspondiente (Silva *et al.*, 1990; Quesada, 1991). Por todo ello, existe una componente senextra en todos los cabalgamientos vinculados al arqueamiento orogénico que está más desarrollada cuanto mayor sea la componente transpresiva local, aunque también variará con la orientación relativa del tensor de deformación en cada estructura en particular. Internamente, la arquitectura de la unidad geotectónica de la ZSP es típica de una cuenca “*foreland*”, marcada por una tectónica compresiva de tipo “*thin-skinned tectonics*”.

La compresión se manifestó primeramente en los dominios proximales a la sutura varisca, incluso durante el Viseense, desplazándose progresivamente hacia el S durante el Viseense y parte del Westfaliense. Tal migración de la deformación fue mimetizada por una migración concomitante de la sedimentación del Grupo Flysch en el Bajo Alentejo, que se trata de una potente secuencia turbidítica vinculada a la orogenia, yendo acompañada por una disminución tanto en la intensidad del plegamiento como en el grado metamórfico, pasando de unas facies de esquistos verdes alta en el complejo ofiolítico de Beja-Acebuches y en los terrenos exóticos del Pulo do Lobo, a facies de prehnita-pumpellita en el sector más meridional. Típicamente, en la ZSP, las estructuras más frecuentes generadas durante esta fase

describe una secuencia de pliegues flexurales apretados vergentes hacia el SO, con frecuentes roturas del flanco inverso.

La falta generalizada de marcadores estratigráficos o de niveles guía fiables hace que sea problemática la estimación de la magnitud de las estructuras, tanto en la amplitud de los pliegues como los componentes cinemáticos de las estructuras cabalgantes.

Como se ha referido previamente, las dataciones relativas y absolutas establecidas en la ZSP cubren un periodo temporal que se extiende desde el Devónico Superior (Frasniense-Fameniense) hasta el Carbonífero Medio (Westfaliense-D). La edad proporcionada por las formaciones hasta ahora datadas sugiere un gradiente regional marcado por edades progresivamente decreciente desde la zona de sutura. La complejidad estructural es fuerte, pudiendo observarse principalmente dos episodios principales de deformación en régimen comprensivo, que originan estructuras predominantemente de dirección NO-SE. El primer evento data del Viseense Superior y ha sido caracterizado por varios autores como el responsable de la formación de mantos de corrimiento con desplazamientos kilométricos, llegándose a sugerir que la FPS constituye un complejo imbricado de mantos de corrimiento (ITGE, 1999). Mientras que el segundo evento origina el plegamiento de los mantos corrimientos previamente generados durante el primer evento tectónico y es el responsable de la generación de la esquistosidad regional S_{1b}. Generalmente, S_{1a} y S_{1b} son casi coplanares, indicando que la S_{1a} es traspuesta por la S_{1b} en los flancos de pliegues similares.

Los dominios septentrionales de la ZSP se caracterizan por la presencia de un vulcanismo bimodal predominantemente félsico, comprendido en una secuencia sedimentaria marina de carácter distal, esencialmente constituida por una potente sucesión filitas, con intercalaciones de niveles y paquetes lenticulares de cuarcitas y, menos frecuentemente, cuarzovacas, cuya abundancia varía con el nivel estratigráfico y con la localización geográfica. Esta sucesión, que es característica de la FPS, parece haberse depositado en una cuenca compartimentada de tipo “pull-

apart” en cuyo interior se desarrollaría el vulcanismo (Silva *et al.*, 1990; Quesada, 1991).

Esta cuenca, tectónicamente inestable, parece representar un margen continental adelgazado formada en un régimen transpresivo de la placa oceánica (“*slab break-off*”) asociado a las fases iniciales del régimen colisional (Jesus, 2011). Los vestigios del régimen térmico desencadenado por este episodio se encuentran sobre todo en el límite N de la sutura, ya en ZOM, más expresamente, indirectamente a partir del grado metamórfico relativamente elevado restringido a los dominios de la ZSP más próximos a la sutura.

Las características geotectónicas de la FPS permiten subdividirla en dos ramas principales (Oliveira, 1990; Oliveira *et al.*, 2013). La primera de ellas es la rama Sur, parautoctona, que presenta estructuras tectónicas en anticlinal enraizadas, donde la sucesión estratigráfica establecida por Shermerhorn (1971) se mantiene en términos generales en disposición normal o afectada por cabalgamientos que se restringen a los flancos inversos de los pliegues, como sucede en el anticlinal de Valverde del Camino; mientras que la rama Norte, alóctona, se caracteriza por presentar el conjunto de materiales del Grupo PQ y el CVS sistemáticamente superpuestos por escamas tectónicas, es decir, el conjunto Grupo PQ y CVS autóctonos se encuentra bajo mantos de corrimiento constituidos por rocas cuarcíticas y filitas atribuibles al Grupo PQ y puntualmente algunos dominios atribuibles al CVS, constituido por rocas sedimentarias y vulcanoclásticas finas. Según Oliveira (1990), las cuarcitas y filitas que aparecen geoméricamente superpuestas al CVS son equivalente laterales del Grupo PQ debido a que presentan características litológicas y sedimentológicas semejantes a los dos litotipos que integran ese grupo en los dominios autóctonos.

I.4. METAMORFISMO

El metamorfismo regional afecta a toda la ZSP y es contemporáneo o, en algunos casos, posterior a la primera fase (Astúrica) de deformación Varisca, que se desarrolla entre el Viseense Superior y el Wesfaliense-D. Los minerales metamórficos que se han desarrollado tanto paralela como oblicuamente a la S_1 se presentan deformados por una segunda fase S_2 , que origina una foliación de crenulación postmetamórfica. [Munhá \(1990\)](#) distinguió cuatro zonas metamórficas, de grado relativamente bajo, en base a las transformaciones mineralógicas producidas en las rocas volcánicas básicas y en datos de cristalinidad de la illita presente en las rocas metasedimentarias de bajo grado, que implicaba un gradiente positivo de temperatura en dirección Norte, pasando de unas facies de zeolitas al Sur hasta facies de esquistos verdes alta en el dominio del Pulo do Lobo ([Munhá, 1983,1990; Abad et al., 2001, 2002](#)). Estas zonas son subparalelas a la sutura Varisca del SO Ibérico, donde el grado de metamorfismo incrementa de forma progresiva desde facies de zeolitas en el extremo Sur, hasta las facies de esquistos verdes alta en la Formación Pulo do Lobo ([Munhá, 1983,1990, Abad et al., 2001, 2002](#)).

I.5. METALOGENIA

La abundancia y densidad de depósitos minerales en la FPS es una singularidad que ha hecho que esta región sea considerada una de las mayores anomalías metalogenéticas de la corteza terrestre ([Ruiz de Almodóvar y Sáez, 1992](#)). A lo largo de toda la FPS, además de las casi 85 masas de sulfuros masivos descubiertas, existe varios centenares de pequeñas mineralizaciones de manganeso ([Pinedo, 1963; Ramírez Copeiro y Maroto, 1995; Jorge, 2000](#)), que fueron explotados en el pasado, sobretudo, como pequeñas explotaciones familiares, complementarias a la actividad agrícola/forestal de la zona. Igualmente, existen numerosos depósitos filonianos de Cu, Sb, Ba y/o Pb ([Pinedo Vara, 1963; Leistel et al., 1998](#)).

En varias mineralizaciones de sulfuros masivos de la FPS se han llevado a cabo estudios conducentes a la caracterización de los patrones de alteración hidrotermal asociada al muro de la mineralización masiva (Schütz *et al.*, 1987; Barriga, 1983; Barriga & Kerrich, 1984; Relvas, 1991, 2000; Toscano *et al.*, 1993, 2002; Pascual *et al.*, 1996; Relvas *et al.*, 2006; Sánchez-España *et al.*, 2003; Donaire *et al.*, 2010). Las rocas que hospedan la mineralización no son las mismas a lo largo de la FPS, siendo común que sean pizarras negras y/o rocas félsicas, aunque en algún yacimiento se encuentra relacionada con rocas básicas (Sáez, *op. cit.*).

I.5.1. TIPOLOGÍA

Los depósitos VHMS de la FPS son de tipo félsico-siliciclástico (Carvalho *et al.*, 1999), según la clasificación de Barrie (1999), y principalmente de tipo Zn-Pb-Cu y Zn-Pb-Cu según la clasificación de Large (1992) basada en el contenido en metales base. La potencia de los yacimientos varía entre un metro y decenas de metros, que puede verse incrementada a consecuencia de los fenómenos de apilamiento tectónico (p. ej.: La Zarza y Aznalcóllar) y con una extensión que en algunos casos puede llegar a ser kilométrica, y muchos de ellos presentan una zona de alteración hidrotermal a muro, a pesar de la tectónica de cabalgamientos sugerida para la región. Estos depósitos son exhalativos o se han formado justo por debajo del nivel agua/roca a consecuencia del reemplazamiento de las rocas volcánicas y/o pizarras.

Los minerales mayoritarios presentes en la mineralización son piritita, esfalerita, calcopiritita y galena, con cantidades subordinadas de cobres grises, casiterita, estannita, electrum, arsenopiritita, bournonita, cobaltina, pirrotina y sulfosales de Cu-Bi y Cu-Pb (p. ej.: Marcoux *et al.*, 1996; Almodóvar *et al.*, 1998; Gaspar, 2002).

La zonación de los metales consiste en una zona rica en Cu correspondiente con la base de la mineralización y el stockwork, con un enriquecimiento en Zn+Pb hacia la zona superior y lateral del depósito.

Estos depósitos han sido clasificados según diferentes sistemas a lo largo del tiempo. Tradicionalmente, han sido divididos en mineralización masiva (>35% en S), semimasiva a diseminada, también conocidos como “azufrones” (Pinedo Vara, 1963) (<35% en S) y stockwork (5-25% S) (Strauss *et al.*, 1977). Como se ha referido anteriormente, según la clasificación de Large (1992) serían en su mayor parte depósitos tipo Zn-Pb-Cu y Zn-Pb-Cu, con un menor número de depósitos de tipo Cu, Cu-P y Zn-Pb. Desde el punto de vista minero, las mineralizaciones se suelen clasificar como piríticas, cobrizas y polimetálicas.

De acuerdo con su posición paleogeográfica, estos VHMS se clasifican como autóctonos (o proximales), transicionales o alóctonos (o distales) (Bernard *et Soler*, 1974; Sáez & Almodóvar, 1992). Y, por su contexto geológico, Tornos (2006), los clasificó en dos grandes grupos: 1) Depósitos relacionados con pizarras negras y 2) depósitos vinculados a rocas volcánicas félsicas.

La edad de las mineralizaciones establecida mediante isótopos de U/Pb, Re/Os y Rb/Sr (Nesbitt *et al.*, 1999; Dunning *et al.*, 2002; Mathur *et al.*, 1999; Relvas *et al.*, 2001; Barrie *et al.*, 2002; Munhá *et al.*, 2005) indican una edad comprendida entre 358 y 346 Ma. Mientras que la datación de las pizarras negras donde encajan algunos de los depósitos indican una edad Struniense tardío (Pereira *et al.*, 1996, 2012; González *et al.*, 2002; Matos *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2013).

I.5.2. EVOLUCIÓN DE LAS HIPÓTESIS GENÉTICA

Con respecto a las hipótesis genéticas de los sulfuros masivos existe un antes y un después marcado por Oftedahl (1958). El periodo previo estuvo incontestablemente dominado por las hipótesis epigenéticas. En efecto, para muchos autores de esta época, las masas piríticas de esta región están ligadas genéticamente a pórfidos intrusivos. Sin embargo, aunque coincidentes en el carácter epigenético de los depósitos, la fuente de las soluciones enfrentó a los investigadores. Por una parte, algunos investigadores proponían una fuente hidrotermal (Collins, 1885; Gonzalo y Tarín, 1886; Finlayson, 1910; Bateman, 1927; Williams, 1934). Mientras que, otros

autores formulaban un origen magmático para los fluidos mineralizadores. Así, [Vogt \(1893, 1899\)](#) introdujo en esta región el concepto de inyección ígnea. [Demay \(1926\)](#) aporta ciertos matices a la teoría de [Vogt \(1899\)](#), en la que la pirita se forma a alta temperatura (800 °C), antes de la consolidación de las rocas ígneas, donde el aporte de azufre resulta de un ascenso fumarólico a través de un magma semilíquido. Más tarde, [Fourmarier \(1928\)](#) propone que sean las rocas graníticas intrusivas postectónicas las responsables de la emanación pirítica.

Frente a estos modelos epigenéticos, [Romer \(1872, 1876\)](#) y [Klockmann \(1894, 1902\)](#) defendían una hipótesis sinsedimentaria para la generación de tales yacimientos.

Es a partir de la década de los 60, cuando el papel mineralizador del vulcanismo ácido cobra poco a poco más importancia, siendo abandonadas progresivamente las teorías epigenéticas abandonadas y se orientan hacia el concepto vulcanosedimentario vigente en la actualidad. [Apps \(1961\)](#) y [Kinkel \(1962\)](#) proponen una relación genética entre las masas de sulfuro y el vulcanismo ácido infrayacente. Según [Kinkel \(1962\)](#), en las etapas finales del ciclo volcánico, las partes superiores de los aparatos volcánicos, constituidos por rocas piroclásticas, son percoladas localmente por emanaciones volcánicas que depositan los sulfuros. Este depósito se produciría por precipitación y/o reemplazamiento en las rocas piroclásticas no litificadas.

[Strauss & Madel \(1974\)](#), y posteriormente [Strauss et al. \(1974, 1977\)](#), se inclinan por un origen sedimentario-exhalativo para los depósitos de sulfuros masivos y, probablemente, también para los depósitos de manganeso asociados. La pirita así depositada sería susceptible de ser erosionada y resedimentada en medios más pizarrosos.

Para [Schermernhorn \(1971\)](#), los yacimientos son exhalativos y redesimentados. Los sulfuros son acumulados como geles en los flancos de los aparatos volcánicos submarinos, y posteriormente como consecuencia de la actividad volcánica, las masas sulfuradas se deslizan hacia medios más profundos.

Bernard et Soler (1974) son los primeros en aplicar a los depósitos de la FPS el modelo Kuroko de VMS, distinguiendo tres tipos de masas. Las masas tipo I estarían enraizadas sobre su stockwork alimentador enclavado sobre una protusión, que representarían los dispositivos más proximales; mientras que las masas tipo II y III son más distales, y se situarían en medios litológicos diferentes, esencialmente piroclásticos. Este modelo ha sido aplicado desde entonces profusamente a diferentes depósitos de la FPS (Fernández Álvarez, 1974; Salpeteur, 1976, Aye, 1977; Lécolle, 1977; Molière, 1977; Bernard et Soler, 1984; Routhier *et al.*, 1980; García Palomero, 1980; Strauss *et al.*, 1981; Ruiz de Almodóvar y Sáez, 1992; Sáez *et al.*, 1996), reconociendo zonas de transformación hidrotermal con reemplazamiento hidrotermal en las rocas del muro. Si bien, Routhier *et al.* (1980) puntualiza que la presencia de sulfuros masivos no depende de una sucesión volcánica determinada, y que los centros de emisión volcánicos no muestran una relación espacial clara con las masas.

Sawkins (1980) considera que las mineralizaciones piríticas de la FPS probablemente se habrían formado en un medio relativamente profundo, donde las rocas andesíticas están ausentes.

Barriga (1983), sin abandonar el modelo general de los depósitos Kuroko, propone para el depósito de Aljustrel, una significativa variación sobre tal modelo, en el que los sulfuros masivos precipitan en un medio restringido favorecido por la presencia de una capa silíceo semipermeable que propiciaría la filtración de las soluciones hidrotermales.

Por consiguiente, el dogma general en las últimas décadas ha girado en torno al modelo VMS tipo Kuroko (Hofstetter, 1980; Sierra, 1984; Barriga, 1990; Barriga & Carvalho, 1983; Relvas, 1991; Ruiz de Almodóvar y Sáez, 1992; Leistel *et al.*, 1994; Sáez *et al.*, 1996; Solomon, 2008; Martin-Izard *et al.*, 2015), si bien Sáez *et al.* (1999) proponen un carácter más sedimentario que el tradicional entendido para los depósitos VMS, así mismo invocan al magmatismo máfico como motor térmico de los sistemas hidrotermales. Aunque también han surgido modelos altamente especulativos, habiendo propuesto Boulter (1993) un cambio radical del estereotipo

generalizado, a favor de un modelo genético basado en los depósitos tipo Besshi de la Cuenca de Guaymas.

I.6. ALTERACIÓN HIDROTHERMAL

I.6.1. INTRODUCCIÓN

La asociación entre rocas alteradas hidrotermalmente y los depósitos VHMS ha sido reconocida en numerosas provincias metalogenéticas. Roscoe (1965), Boldy (1968) y Hutchinson (1973) describieron la actualmente considerada morfología clásica de zona proximal de alteración, o chimenea discordante, que se encuentra directamente bajo muchos depósitos VHMS. Desde entonces, las características geoquímicas y paragénesis de estas zonas de alteración han sido estudiadas en muchos depósitos antiguos (p. ej.: Franklin *et al.*, 1975, 1981, 2005; Urabe *et al.*, 1983; Lydon & Galley, 1986; Large, 1992; Luff *et al.*, 1992) y de forma más limitada en los fondos oceánicos (p. ej.: Alt *et al.*, 1985; Janecky & Seyfried, 1987; Humphris *et al.*, 1995; Goodfellow & Zierenberg, 1999; Hannington *et al.*, 2005; McCaig *et al.*, 2007).

La alteración hidrotermal a muro de los yacimientos VHMS es común y extendida a la mayoría de estos depósitos (Franklin *et al.*, 1981, 2005; Lydon, 1988; Slack, 1993). Con frecuencia presenta mayor extensión que la propia mineralización y puede presentarse a todas las escalas, desde el arcaico hasta el terciario (Riverin *et al.*, 1990; Solomon *et al.*, 2004; Franklin *et al.*, 2005; Gifkins *et al.*, 2005; Lentz, 2006). A pesar de su distribución universal, los estilos y características de la alteración a muro de estos yacimientos varían sustancialmente (Gifkins *et al.*, 2005). Recientes investigaciones sugieren que estas variaciones reflejan un amplio rango de ambientes, litologías y condiciones físico-químicas de los fluidos.

El reconocimiento de estas chimeneas de alteración, como conducto de descarga de los fluidos hidrotermales, implica la identificación de un componente de un sistema hidrotermal mayor que suele incluir amplias zonas a escala regional de alteración semiconcordante (Spooner & Fyfe, 1973; Galley, 1993). Por lo que, para una campaña de exploración efectiva de prospección de sulfuros polimetálicos es necesario reconocer las diferentes escalas y composiciones de las zonas de alteración semiconcordantes, y su interrelación.

Esta alteración hidrotermal tiene interés porque permite caracterizar las soluciones hidrotermales y su evolución espacio-temporal, a través del estudio de las transformaciones físico-químicas y mineralógicas acontecidas en las rocas sujetas a la interacción agua/roca. De igual forma, la asociación mineralógica de alteración constituye una importante fuente de información acerca de la naturaleza química de los fluidos hidrotermales, y son, por lo tanto, una potencial herramienta en exploración. Además de las evidencias aportadas por las inclusiones fluidas, la asociación mineral presente en estos yacimientos provee de unos datos primordiales en relación con la naturaleza de los fluidos mineralizadores. La reconstrucción de las composiciones de los fluidos, mediante la combinación de una evaluación detallada de las asociaciones de alteración, además de los datos isotópicos provee una información crucial para formular el modelo genético de los yacimientos de la FPS.

Dado que los halos de alteración son una característica fácilmente identificable que puede ser sustancialmente mayor que la actual zona mineralizada, pueden apoyar a otros métodos de exploración de depósitos de sulfuros masivos en la FPS, que han conducido a un elevado número de descubrimiento durante las últimas décadas (Ramírez *et al.*, 1988; Leca, 1990; Bonnemaïson *et al.*, 1993; Oliveira *et al.*, 1993; Santos *et al.*, 1996; Doyle, 1996; Rodríguez *et al.*, 1996). Sin embargo, a escala de la FPS, los stockworks están desarrollados en áreas que han sido sometidas a una intensa actividad hidrotermal y deformación, por lo que las relaciones entre mineralización y los múltiples eventos de alteración suelen ser complejas. De este modo, un entendimiento completo de las relaciones temporales, espaciales y genéticas entre alteración y mineralización, no sólo es crítica cuando se intentan

establecer restricciones genéticas, sino que es también un paso necesario para la utilización de los modelos de alteración como una guía detallada de la mineralización. Por consiguiente, este trabajo pretende establecer algunas de las características de la alteración de muro asociada a los depósitos de sulfuros masivos en la zona Sur de FPS, que contribuyan a conocimiento general de la génesis de los VHMS.

I.6.2. ANTECEDENTES

Desde la década de los 70, la importancia de la alteración hidrotermal de la roca de muro en la exploración de los sulfuros masivos ha sido reconocida a nivel global en yacimientos tipo VHMS y SEDEX (p.ej.: Franklin, 1981; Lydon, 1988; Goodfellow *et al.*, 1993; Franklin *et al.*, 2005; Goodfellow & Lydon, 2007), así como en la FPS (p. ej: Strauss *et al.*, 1974,1977; Carvalho, 1976; Barriga, 1983,1990; Relvas, 1991; Toscano *et al.*, 1993; Sáez *et al.*, 1999; Sánchez-España *et al.*, 2000). Por ello, en las últimas décadas, se ha intensificado los esfuerzos conducentes a la caracterización de las alteraciones hidrotermales, especialmente en relación con depósitos VHMS. En general, se ha aplicado entre otros métodos la susceptibilidad magnética (Hashiguchi *et al.*, 1983), relaciones entre elementos móviles durante el proceso de alteración (Date *et al.*,1983; Eastone & Nelson, 1988; Ashley *et al.*, 1988; Barret & MacLean, 1994), relaciones entre elementos inmóviles durante el proceso de alteración (McLean & Kranidiotis, 1987; Vance & Condie, 1987; Whitford *et al.*, 1989), distribución y movilidad de tierras raras (Campbell *et al.*, 1984; MacLean, 1988), geoquímica mineral (Barriga, 1983; MacLeod & Stanton, 1984; Walshe, 1986), relaciones isotópicas (Urabe *et al.*, 1983; Cathles, 1983; Munhà *et al.*, 1986), etc.

En la FPS, durante un largo periodo de tiempo, los yacimientos de sulfuros masivos fueron genéricamente interpretados según un modelo hidrotermal clásico, donde el tema de la alteración hidrotermal en las rocas encajantes era objeto de especial

atención para los diferentes autores, aunque tal preocupación fue, en gran parte, relegada con la aparición de nuevas teorías vulcano- o exhalativo-sedimentarias (VHMS o SEDEX). Por esta razón, el centro de atención de gran número de autores ha sido la naturaleza sedimentaria de las menas. No es hasta [Carvalho \(1976\)](#), que haciendo eco de las nuevas tendencias en relación con el estudio de los depósitos de sulfuros masivos tanto en Japón como Canadá ([Gilmour, 1971](#); [Hutchinson, 1973](#); [Iijama, 1974](#); [Matsukuma, 1974](#)), enfatiza la importancia de las alteraciones hidrotermales en la génesis y prospección de este tipo de depósitos en la FPS. Los estudios más específicos sobre la alteración hidrotermal de los VMS de Japón en parte se debieron a las óptimas condiciones de los afloramientos con respecto a otras provincias metalogénicas. En estos yacimientos se demostró la existencia de transformaciones metasomáticas regularmente distribuidas, dando lugar a una zonación de asociaciones metasomáticas alrededor de las mineralizaciones, indicando claramente la actividad de fluidos hidrotermales a temperaturas relativamente elevadas, que podrían llegar a sobrepasar los 300 °C en las zonas más internas del sistema hidrotermal. La constatación de tales temperaturas fue realizada para los VMS tipo Kuroko por [Lambert & Sato \(1974\)](#), en base a inclusiones fluidas en cuarzo y esfalerita, suministrando valores de homogeneización comprendidos entre los 200 y 250 °C, confirmados por los datos isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$. [Gilmour \(1971\)](#) y [Hutchinson \(1973\)](#) consideran que el reconocimiento y conocimiento de las alteraciones hidrotermales permite establecer conclusiones genéticas, tales como que todos los tipos de depósitos de sulfuros masivos están ligados con un vulcanismo submarino, explicándose las diferencias mineralógicas, texturales y de afiliación de las rocas volcánicas por el tipo de ambiente geotectónico donde se originaron.

Además de la provincia metalogénica de Kuroko, la alteración hidrotermal también ha sido ampliamente estudiadas en otras provincias como Chipre, Canadá, Australia y el orógeno Apalachiano-Caledoniano. La calidad de los resultados no es comparable a la de los depósitos de la región de Hokuroku a consecuencia de la dificultad adicional de la intensa deformación debida a la tectónica y metamorfismo, sobre todo en los depósitos Arcaicos. A pesar de esta dificultad, se han definido

varios tipos de alteración conforme a la información aportada por varios autores (Gilmour, 1965; Gjelsvik, 1968; Anderson, 1969; Sangster, 1972; Franklin *et al.*, 1975, 1981, 2005; Gibson & Kerr, 1993; Gifkins *et al.*, 2005). La alteración más común es la clorítica a muro de los sulfuros masivos, generalmente rica en Mg, que puede llegar a tener una extensión superior a un kilómetro y es discordante en relación con los contactos primarios. La presencia de este tipo de alteración usualmente implica un aumento en FeO, MgO y S, con un descenso en SiO₂, K₂O y Na₂O. A la alteración clorítica le sigue en importancia la denominada sericitización, silicificación y, menos representada, aunque no menos importante, carbonatización.

En la FPS, a pesar de que los estudios se han orientado en la descripción de los modelos genéticos, hidrotermales o vulcanosedimentarios, también algunos autores hacen referencias puntuales a las diferentes alteraciones de las rocas encajantes de los yacimientos, sin que se describiese un modelo de conjunto coherente (Collins, 1922; Williams, 1934, 1962; Edge, 1926; Webb, 1958; Rambaud, 1969; Strauss & Madel, 1974; Carvalho, 1976; Salpeteur, 1976; Lécolle, 1977; Molière, 1977). Ninguna de estas descripciones tenía como fin la definición del modelo de alteración en relación con los yacimientos. De la información aportada por los anteriores autores se deduce que muchos de los yacimientos están enraizados en una zona de stockwork con alteración clorítica, que llega prácticamente a transformar la roca de caja en cuarzo y clorita, ferromagnésica a magnésica, con cantidades variables de piritita y calcopiritita. Por otra parte, existe una alteración más periférica, formada por la sericitización de los feldespatos.

A partir de los años 70, el número y calidad de las referencias a las alteraciones hidrotermales crece considerablemente tanto en España como en Portugal. Así, Strauss & Madel (1974) se refieren a transformaciones metasomáticas con enriquecimiento en sílice y empobrecimiento en álcalis en el muro de La Zarza, donde también se identificó cymerita (Aye & Strauss, 1975), como consecuencia del metasomatismo por soluciones ricas en Ba. Soler (1974) presenta un estudio sobre las cloritas de algunos yacimientos, llegando a la conclusión de que éstas son ripidolitas. En el área de Paymogo-Chança, Salpeteur (1976) se refiere a una alteración potásica con formación de adularia en el muro de las mineralizaciones.

Mientras, [Carvalho \(1977\)](#) pone de manifiesto la importancia que tiene el estudio de la alteración hidrotermal en el conocimiento de las mineralizaciones de la FPS.

No es hasta los años 80, cuando [García Palomero \(1980\)](#) describe un modelo de alteración que engloba los diferentes tipos de alteración hidrotermal observados en el yacimiento de Riotinto, donde el núcleo clorítico es rodeado por otro sericítico, modelo que ha sido perfilado posteriormente ([Madeisky & Stanley, 1993](#); [Leistel et al., 1994](#); [Costa et al., 1995](#); [Costa, 1996](#); [Costa et al., 1997](#); [Toscano et al., 2002](#); [Donaire et al., 2006](#)). [Barriga \(1983\)](#) crea escuela en Portugal, presentando el primer estudio integral de alteración hidrotermal relacionada con la formación de un yacimiento de la FPS, en concreto, Aljustrel. Este trabajo representó el primero de un conjunto de aportaciones relacionadas con el hidrotermalismo asociado a los sulfuros masivos, entre los que cabe destacar [Barriga & Fyfe \(1988\)](#), [Barriga \(1990\)](#), [Relvas \(1991\)](#), [Massano et al. \(1991\)](#), [Relvas et al. \(1994\)](#), [Relvas et al. \(1997\)](#), [Relvas \(2000\)](#) y [Relvas et al. \(2006a,b\)](#), entre otros.

Por otra parte, se ha tratado de establecer modelos de dispersión geoquímica como prometedora herramienta de exploración geoquímica a escala regional ([Möller et al., 1983](#); [Bernard et Soler, 1984](#); [Schütz, 1985](#)). También [Schütz et al. \(1987\)](#) caracterizaron las trayectorias de alteración hidrotermal a escala regional en base al enriquecimiento en MgO, FeO y Al₂O₃, y la pérdida de Na₂O y CaO.

Cabe destacar que a pesar de su potencial uso en exploración, descripciones detalladas de la alteración del muro o interpretaciones del medio físico-químico de formación de las menas, aún no se han realizado en la mayoría de los yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Suribérica. Esto es debido a que sólo existen trabajos realizados específicamente sobre alteración hidrotermal en yacimientos como Aljustrel ([Barriga, 1983](#); [Barriga & Fyfe, 1988](#); [Inverno et al., 2008](#)), Salgadinho ([Plimer & Carvalho, 1982](#)), Gaviao ([Relvas, 1991](#)), Feitais ([Barrett et al., 2008](#)) y Neves-Corvo ([Relvas et al., 1997](#); [2006a,b](#)) en Portugal, y Masa Valverde ([Toscano et al., 1993](#)), Riotinto ([Costa, 1996](#)), Aznalcóllar ([Almodóvar et al., 1998](#)), San Miguel, Aguas Teñidas y Concepción ([Sánchez-España et al., 2000](#)) en España, de modo que gran parte de los datos existentes sobre alteraciones directamente

relacionadas con la génesis de los yacimientos, son escasos y se encuentran dentro de estudios generales (p. ej.: Strauss, 1970; Lécolle, 1977; Molière, 1977; Routhier *et al.*, 1980; García Palomero, 1980; Leistel *et al.*, 1994). Aunque también hay que hacer referencia a la existencia de trabajos de connotación regional sobre las alteraciones hidrotermales asociadas al vulcanismo de la Faja Pirítica (Soler, 1973; Munhá *et al.*, 1980; Munhá & Kerrich, 1980).

I.6.3. ZONACIÓN DE LA ALTERACIÓN

La mayoría de los depósitos de sulfuros masivos se encuentran sobre zonas de stockwork con una marcada alteración hidrotermal. Estos stockworks no tienen una ineludible forma de pipa o abanico, sino que tienen una morfología irregular controlada por la permeabilidad primaria y secundaria de las rocas encajante. Esta zona de alteración hidrotermal a muro de las mineralizaciones de sulfuros masivos de la FPS se caracteriza por presentar una asociación de clorita-cuarzo-sulfuros \pm carbonatos en su núcleo y, rodeando a éste, una alteración de menor intensidad con sericita-cuarzo-sulfuros, pasando a través de una zona transitoria de clorita+fengita. En algunos depósitos existe una asociación de clorita+fengita a techo de la mineralización que indica que la actividad hidrotermal prosiguió durante el enterramiento del depósito. Los sulfuros presentes en los stockworks, salvo por sus características texturales, no tienen una mineralogía que permita diferenciarlos de la mineralización masiva suprayacente, conteniendo esencialmente pirita, calcopirita, esfalerita, tetraedrita y galena, y como mineralogía accesoria: arsenopirita, cobaltina, bismutinita, telururos de Bi y sulfosales de Cu-Pb y Cu-Bi (Marcoux *et al.*, 1996; Almodóvar *et al.*, 1998; Gaspar, 2002; Inverno *et al.*, 2008).

Los ratios Fe/Fe+Mg de las cloritas, sericitas y carbonatos muestran una variación espacial, apareciendo normalmente las relaciones más elevadas en los núcleos de los stockworks (Toscano *et al.*, 1993; Almodóvar *et al.*, 1998; Sáez *et al.*, 1999; Ruiz *et al.*, 2002; Toscano *et al.*, 2002), que disminuyen paulatinamente hacia los

márgenes del sistema hidrotermal. Este efecto ha sido atribuido a la no entrada directa de agua del mar en las zonas más internas del sistema (Lydon, 1996).

En términos genéricos, el evento metasomático preorogénico submarino reconocido en toda la FPS se produjo bajo un rango de temperaturas comprendido entre los $75\pm 25^{\circ}\text{C}$ y los $375\pm 25^{\circ}\text{C}$, siendo el responsable de un intenso intercambio de metales alcalinos, hidratación, oxidación y carbonatización de la secuencia litoestratigráfica. Los estudios isotópicos de hidrógeno y oxígeno indican que esta alteración se produjo bajo unas condiciones dependientes de una interacción agua/roca caracterizadas por elevadas razones (Munhá & Kerrich 1980; Munhá 1990; Sáez *et al.*, 1999).

La alteración hidrotermal mineralizante, que afectó a las rocas de los dos primeros episodios volcánicos de la FPS, sucedió en un ambiente esencialmente submarino en un periodo de tiempo relativamente corto después del vulcanismo, provocando una serie de transformaciones que generaron un halo interno rico en clorita rodeado por otro esencialmente sericítico. Según los estudios de detalle realizados en las rocas encajantes de los yacimientos de sulfuros masivos (Barriga, 1983; Schültz *et al.*, 1987; Relvas, 1991; Toscano *et al.*, 1993; Almodóvar *et al.*, 1998; Sánchez-España *et al.*, 2000) es posible establecer que, en términos generales, los halos de alteración se caracterizan por presentar un importante lavado de Na y Ca, acompañado de un enriquecimiento en Fe, Mg y Ba que se hace más patente en las zonas más internas de los halos de alteración. Además, el proceso de alteración hidrotermal también lleva asociado un enriquecimiento en metales base (Cu, Pb, Zn) y otros metales como Sb, As, Sn, Co, Bi, Ag, Hg (Leistel *et al.*, 1998).

Pascual *et al.* (1996) determinan que la mayor parte de los elementos químicos son movilizados en las zonas de alteración clorítica, incluyendo las TRR, Zr, Hf e Y, siendo el Ti y P los elementos que presentan un comportamiento más inmóvil, disminuyendo esta movilidad hacia el exterior del sistema hidrotermal. Por lo tanto, en su conjunto hace que la aplicación de herramientas geoquímicas basada en la inmovilidad de elementos (Winchester & Floyd, 1977; Kranidiotis & MacLean, 1987) deban ser aplicadas con ciertas reservas en la FPS. Esta intensa movilidad

geoquímica en la zona de alteración hidrotermal asociada a los depósitos de sulfuros masivos viene constatada por la presencia de circones de origen hidrotermal (Nesbitt *et al.*, 1999; Toscano *et al.*, 2014). Si bien la relación Co/Ni se sugiere como un buen indicador de la intensidad de la alteración hidrotermal (Strauss *et al.*, 1981; Pascual *et al.*, 1996).

I.7. MODELO GENÉTICO

En términos generales se acepta que los depósitos VHMS de la FPS se han formado en un fondo marino o bien a escasos metros bajo éste, en un sistema dominado por la presencia de agua marina modificada (Carvalho *et al.*, 1999; Sáez *et al.*, 1999; Tornos *et al.*, 2005).

Los datos isotópicos de oxígeno, carbono y deuterio son consistentes con fluidos derivados esencialmente de agua marina modificada por su interacción con las rocas encajantes, durante un largo periodo de residencia (Barriga & Kerrich, 1984; Munhá *et al.*, 1986; Barriga, 1990; Relvas *et al.*, 2001; Toscano *et al.*, 2000; Sánchez-España *et al.*, 2003), y que podrían considerarse próximos a fluidos connatos o de cuenca (Sáez *et al.*, 1999). Tampoco se descarta la participación de fluidos de origen magmático (Sánchez-España *et al.*, 2003; Relvas *et al.*, 2006a) y/o metamórfico de origen profundo, especialmente en el caso de Neves-Corvo, donde, además, se ha propuesto la participación de fluidos derivados de cuerpos intrusivos graníticos (Relvas *et al.*, 2006a,b).

Los valores isotópicos de azufre en sulfuros, se encuentran en amplio rango de valores, desde -20 hasta +15 por mil (Mitsuno *et al.*, 1988; Kase *et al.*, 1990; Tornos *et al.*, 1998; Velasco *et al.*, 1998; Sáez *et al.*, 1999; Sánchez-España, 2000), que ponen de manifiesto la participación de azufre biogénico e hidrotermal, en ambos casos a partir de sulfatos marinos como fuente principal. Los datos del análisis isotópicos puntuales de $\delta^{34}\text{S}$ sugieren una clara evolución desde azufre bacteriogénico a hidrotermal, conjuntamente con una evolución textural, mineralógica y térmica de

las mineralizaciones (Velasco *et al.*, 1998). La composición isotópica de la mayor parte de los depósitos de la FPS se asemeja más a la presente en depósitos tipo SEDEX (Goodfellow & Franklin, 1993), sobre todo en los datos correspondientes a la mineralización masiva, siendo los valores determinados en el stockwork más próximos a los clásicos VMS (Franklin *et al.*, 2005), aunque también se encuentran dentro del rango de SEDEX.

A pesar de que la fuente del azufre es predominantemente marina, algunos autores también han sugerido la participación de fluidos de procedencia magmática (Eastoe *et al.*, 1986; Velasco *et al.*, 1998; Sáez *et al.*, 1999; Relvas, 2000; Relvas *et al.*, 2001).

La determinación de la fuente de los metales se ha basado tradicionalmente en la geoquímica de isótopos de Pb (Marcoux, 1998; Pomies *et al.*, 1998) y Re/Os (Mathur *et al.*, 1999; Nieto *et al.*, 2000). Los datos de isótopos de Pb apuntan a la existencia de una fuente cortical muy homogénea, que sólo se explica por la existencia de un proceso de homogeneización anterior al depósito, que podría estar en relación con una extensa circulación hidrotermal (Marcoux, 1998); mientras que el sistema Re/Os, sin embargo, muestra la existencia de dos tipos de fuentes: una cortical (Mathur *et al.*, 1999), predominante en asociaciones de baja temperatura, y otra mantélica, predominante en las de alta temperatura (Nieto *et al.*, 2000).

Los fluidos responsables de la mineralización en la FPS, en base a los datos de microtermometría de inclusiones fluidas (Toscano *et al.*, 1997a,b; Moura *et al.*, 1997; Almodóvar *et al.*, 1998; Nehlig *et al.*, 1998; Marignac *et al.*, 2002; Sánchez-España *et al.*, 2003; Moura, 2005; Inverno *et al.*, 2008) son semejantes a los de otras provincias de VMS y SEDEX (Franklin *et al.*, 1981; 2005; Goodfellow & Franklin, 1993), es decir, pobres en CO₂ y con una salinidad entorno a dos o tres veces la salinidad del agua marina, pudiendo llegar a valores próximos al 25% en NaCl equivalente. La composición de los fluidos es esencialmente acuosa, aunque también se han descrito fluidos ricos en CO₂ que se han interpretado como fluidos de origen metamórfico (Moura *et al.*, 1997; Moura, 2005; Marignac *et al.*, 2002). Por otra parte, las temperaturas obtenidas, en un rango comprendido entre los 80 y 387°C, son semejantes a las deducidas para depósitos VMS, SEDEX y a las existentes en sistemas

actuales de fondos oceánicos (Goodfellow & Franklin, 1993; Herzig & Hannington, 1995; Ohmoto, 1996; Franklin *et al.*, 2005), y coinciden con las deducidas por otros métodos (Munhá *et al.*, 1986; Marcoux *et al.*, 1996; Almodóvar *et al.*, 1998).

Se han propuesto dos modelos de circulación hidrotermal, el clásico de tipo convectivo (García-Palomero, 1980; Munhá *et al.*, 1986; Barriga & Fyfe, 1988; Carvalho *et al.*, 1999), y otro más complejo con participación de fluidos de cuenca (Sáez *et al.*, 1999). Ambos modelos se fundamentan en la existencia de un sistema de circulación convectiva en la cuenca, cuyo motor térmico es eminentemente ígneo. No obstante, en la naturaleza de la fuente térmica existe cierta discrepancia entre autores, aunque no son excluyentes, por una parte Relvas *et al.* (2001) consideran que el calor fue aportado por intrusiones plutónicas profundas y, por otra, se aboga que fueron cuerpos intrusivos esencialmente máficos (Almodóvar *et al.*, 1998; Sáez *et al.*, 1999; Valenzuela *et al.*, 2011a). Sin embargo, los datos isotópicos revelan que los fluidos magmáticos sólo han tenido una participación parcial como fluido mineralizante (Relvas *et al.*, 2001; Moura, 2005).

La presencia de niveles litológicos casi impermeables, como las pizarras negras (Sáez *et al.*, 1999), y eventualmente los niveles de sílice movilizada en los primeros estadios de circulación hidrotermal (Barriga, 1983; Relvas *et al.*, 2001), hace que éstos operen como una barrera impermeable que facilita la circulación lateral de los fluidos hidrotermales, favoreciendo una extensa alteración hidrotermal regional. Aunque Tornos (2006) señala que previamente se creía que los sulfuros hospedados en pizarras negras no tenían una zona de stockwork y tales depósitos eran interpretados como facies distales. En el modelo circulación lateral, las zonas de recarga del reservorio hidrotermal quedan limitadas a zonas de la cuenca sedimentaria topográficamente elevadas, con rocas volcánicas o areniscas y conglomerados del PQ. La circulación se canalizaría ascendentemente a través de fracturas, produciéndose la descarga en el interface agua/roca. El depósito de los sulfuros masivos tiene lugar en un ambiente euxínico caracterizado por sedimentación pelítica carbonosa y con actividad bacteriogénica, donde los fluidos han podido precipitar bajo un modelo equivalente al existente en el Mar Rojo (Solomon *et al.*, 2002), o como depósito de reemplazamiento bajo la interface

agua/sedimentos (Barriga, 1983; Almodóvar *et al.*, 1998; Carvalho *et al.*, 1999; Relvas, 2000).

Algunos autores (p. ej.: Solomon *et al.*, 2004; Tornos, 2006) vinculan la génesis de los sulfuros masivos a un modelo tipo SEDEX a consecuencia de evidencias como presencia de pizarras negras, la morfología de los cuerpos mineralizados, estructuras sedimentarias en el techo y muro de las mineralizaciones, falta de fumarolas a techo de las mineralizaciones y falta de alteración hidrotermal a techo de las mineralizaciones. Postulan que el fino tamaño de grano se ha debido a la presencia de un gel que precipitó a consecuencia de la sobresaturación inducida por H₂S biogénico. Según estos autores no existen evidencias de materiales exhalados sobre los fondos marinos, habiéndose formado los depósitos por reemplazamiento siguiendo los niveles litológicos más favorables, como las hialoclastitas relacionadas con los edificios volcánicos y las rocas vulcanoclásticas más porosas.

Tornos (2006) señaló que el contexto tectónico de la FPS es una cuenca intracontinental tipo “*pull-apart*”, caracterizada por un adelgazamiento cortical y con intrusiones máficas bajo la corteza, que indujeron un amplio proceso de fusión y ascenso de magmas en la corteza superior. Este marco tectónico favorable para el depósito de los sulfuros masivos coincide con la etapa extensional que tuvo lugar entre el Devónico tardío y el Carbonífero Inferior. Esta etapa propició el ascenso de magmas de composición diversa y la formación de sistemas hidrotermales (Tornos *et al.*, 2002; Valenzuela *et al.*, 2011a). Se ha sugerido un emplazamiento de importantes volúmenes de magma en niveles altos de la corteza del SO de Iberia en el área de la ZSP (Simancas *et al.*, 2003). En la FPS, este magmatismo emplazado en la corteza superior generó un gradiente térmico anómalo que, al afectar a una cuenca marina muy fracturada, desarrollando sistemas hidrotermales a escala regional. La dinámica extensional provocó la fragmentación de la plataforma devónica (Moreno *et al.*, 1996), que se compartimentó en subcuencas localizadas en un margen pasivo de Laurentia (Simancas *et al.*, 2003), algunas de las cuales alcanzaron las condiciones aptas para el depósito de los sulfuros y su preservación (Sáez *et al.*, 1999).

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

La Faja Pirítica Ibérica ha atraído siempre un gran interés de los estudiosos de la Geología, que deriva principal (aunque no exclusivamente) del interés económico de sus yacimientos minerales. Ese interés se ha mantenido en el tiempo de forma continuada, incluso en momentos de declive de la explotación minera, como era el caso cuando se inició el estudio que ahora se presenta, y se ha reflejado en un enorme número de documentos, incluidas tanto publicaciones científicas como informes geológicos relacionados con la Geología de exploración minera que han desarrollado tanto entidades públicas como privadas.

Sin embargo, y por paradójico que pueda parecer, la cantidad y calidad de la documentación geológica publicada sobre la región (de la cual esta Memoria presenta un inventario limitado sólo por razones de confidencialidad) no implica un conocimiento geológico completo de ésta. De hecho, aun hoy día son raras las descripciones geológicas completas de yacimientos minerales de la región con criterios geológicos modernos. Y en comparación con otras áreas de interés económico equivalente sigue habiendo múltiples lagunas en aspectos esenciales del conocimiento geológico con obvias implicaciones en la exploración y la explotación de yacimientos. Así, el número y la calidad de dataciones, tanto radiométricas como paleontológicas, sigue siendo insuficiente; como lo es también el conocimiento del vulcanismo ligado a los yacimientos y lo son igualmente las correlaciones estratigráficas detalladas.

El objetivo al que el presente trabajo pretende contribuir es uno más entre los que siguen siendo hoy en día insuficientemente conocidos pese a su obvio interés en la exploración de yacimientos minerales: la caracterización de las alteraciones hidrotermales asociadas a las mineralizaciones, centrada en los casos concretos del muro de Masa Valverde y Aznalcóllar-Los Frailes. Se trata de establecer criterios que permitan reconocer las diferentes zonas de alteración existentes, así como una aproximación a su origen y sus relaciones espacio-temporales con la mineralización.

Parte del trabajo ha implicado el reconocimiento de las facies volcánicas que componen el entorno de las mineralizaciones, en particular, en lo que respecta a su caracterización mineralógica y geoquímica y, consecuentemente, en aquellos

aspectos que permitan vislumbrar características de formación que aporten luz sobre los mecanismos genéticos asociados a la formación de los depósitos de sulfuros masivos. Además de ello, es importante caracterizar las transformaciones metasomáticas para poder discriminar los procesos de hidrotermalismo regional de aquellos que se encuentran directamente asociados a la alteración hidrotermal focalizada bajo los depósitos de sulfuros. Todo ello teniendo en consideración los posibles procesos postmineralización que implican una deformación heterogénea, recristalización metamórfica y actividad hidrotermal producida durante y después de la orogenia Varisca. Finalmente, se postulan criterios de exploración y establecimiento de zonas para la concentración de determinados metales de interés económico.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

III.1. INTRODUCCIÓN

Cuando se compara la FPS con otros distritos mineros de yacimientos VMS y SEDEX queda patente que aún faltan muchos datos que permitan conocer con precisión las muchas peculiaridades presentes en las diferentes mineralizaciones de la región. Consecuentemente se ha tratado aplicar algunas de las técnicas más comunes para contribuir al conocimiento general de la provincia metalogenética.

En este trabajo se han combinado disciplinas esencialmente del campo de la mineralogía y petrología, incluyendo muestreo, análisis de roca total e isotópico, difracción de RX, análisis mineral puntual y microtermometría.

III.2. MUESTREO

Para la selección de muestras a estudiar se realizó un trabajo de campo orientado a la identificación de las diferentes facies de alteración hidrotermal en las áreas de Campanario y Aznalcóllar, y estudiando testigos de sondeos en el caso de Masa Valverde y Los Frailes. Del mismo modo, el trabajo de campo se ha extendido a zonas colindantes con el objetivo de identificar las facies volcánicas inalteradas y la alteración regional.

III.3. PREPARACIONES PARA MICROSCOPIA

Para poder llevar a cabo los estudios de microscopía de luz transmitida y reflejada se han realizado más de trescientas preparaciones de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Según la técnica a aplicar se han realizado láminas delgadas, probetas, láminas doblemente pulidas y/o láminas gruesas.

III.4. ANÁLISIS DE ROCA TOTAL

Los datos de geoquímica de roca total se han llevado a cabo en los laboratorios de XRAL (Ontario, Canadá) y del National Oceanography Centre de la Universidad de Southampton (Southampton, UK).

III.4.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Las rocas fueron preparadas en los laboratorios del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva. Primero, aquellas que se consideraron para ser analizadas, fueron cortadas con un equipo Discoplan-TS, equipado con una sierra rotacional de cobre, con el objeto de eliminar la alteración superficial y aquellos elementos que pudiesen distorsionar los datos geoquímicos. Seguidamente, las muestras fueron trituradas en un molino de mandíbulas hasta dejarlas con un tamaño de aproximadamente un centímetro. Y posteriormente, se molieron en molinos de anillas de acero (Cr-W) o planetario de ágata hasta que el tamaño final fuese inferior a 150 mallas. Antes de ser analizadas, las muestras fueron almacenadas y etiquetadas en una bolsa de plástico inerte. Finalmente, aproximadamente 20 gramos de muestra fue utilizado para la determinación de los óxidos mayores, elementos trazas y TRR.

III.4.2. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

Para la determinación de los óxidos se preparó un disco de fusión de aproximadamente 5 gramos, mientras que para las TRR se elaboró un pellet de polvo prensado. Los análisis fueron llevados a cabo en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX), equipado con un ánodo de renio, de la Universidad de Southampton. La pérdida por ignición (LOI) fue determinada para cada muestra calentando en un horno de muflas aproximadamente un gramo de muestra a 1050°C

durante 90 minutos. Se utilizaron estándares internacionales e internos para la calibración del equipo. Igualmente se realizaron ensayos en duplicados para asegurar la calidad de los resultados obtenidos.

El contenido de TRR fue determinado mediante ICP-MS, para lo que aproximadamente 0,2 gramos de muestra fueron sinterizados con peróxido de sodio. Después de la disolución de la pastilla sinterizada, las TRR fueron separadas en un precipitado de hidróxidos. En el procedimiento analítico se utilizaron estándares internos y cuarzo puro como blancos para comprobar y corregir la deriva del equipo y los efectos matriz.

III.5. ANÁLISIS MINERALÓGICO

Se determinó la identificación de mineral de todas las facies de alteración identificadas, incluyendo silicatos, carbonatos y sulfuros, mediante difracción de RX, microscopía electrónica de barrido, microsonda de electrones y láser. Estos análisis se desarrollaron en las Universidades de Huelva, Sevilla y Granada, en España, y Southampton, en el Reino Unido.

III.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para el análisis difractométrico, las muestras fueron molidas aplicando la misma técnica indicada para la preparación de muestras de análisis de roca. La difracción de rayos X (DRX) fue llevada a cabo sobre muestras de polvo y de agregado orientado, con varios tratamientos que se resumirán posteriormente.

Las muestras fueron analizadas en la Universidad de Sevilla utilizando un difractómetro Philips, PW 1130/90, con microprocesador PW 1710, usando radiación K de Cu, excitada por una corriente de 25 mA de intensidad, 40 Kv de tensión y filtrada con una lámina de Ni.

Para el trabajo inicial del estudio de difracción de rayos X de polvo desorientado, sobre portamuestras de aluminio, con el fin de determinar la asociación mineral de alteración, las condiciones experimentales aplicadas fueron las siguientes:

- a. región explorada: 2θ entre 3° y 70° ,
- b. velocidad de exploración: 2° por minuto,
- c. rendijas: automáticas,
- d. constante de tiempo: 2,
- e. sensibilidad: 10^3 y $5 \cdot 10^3$.

Para determinar el espaciado basal (001) se utilizó la técnica de sedimentación para separar los minerales laminares. Para ello se dispersaron de 10 a 12 gramos de polvo de roca en 150 ml de agua destilada en un cilindro de 20 cm de altura, a los que se le añadió en solución 5 ml de Calgon® para inhibir la floculación. Después de una agitación vigorosa y un tratamiento ultrasónico durante más de 5 minutos, el cilindro fue puesto durante reposo durante 6 a 12 horas. Los 40 ml superiores de la suspensión fueron pipeteados y centrifugados a 3800 r.p.m. durante 25 minutos. Esto usualmente lleva a una solución limpia en la que todos los sólidos en suspensión han sedimentado. La solución limpia fue decantada y en fondo del tubo de centrifugado fue limpiado con algunas gotas de agua destilada aplicados con una pipeta. Éste fue entonces esparcido sobre la superficie de una lámina de cristal limpia y se dejó secar a temperatura ambiente.

La caracterización detallada de los filosilicatos se realizó mediante el método de agregado orientado (A.O.), aprovechando el elevado grado de orientación que poseen estos minerales, según las exfoliaciones basales. Los difractogramas de los agregados orientados se obtuvieron en unas condiciones experimentales semejantes a las anteriores, pero se rodaron a una velocidad de goniómetro más lenta (1° /minuto) y sólo se exploró la zona comprendida entre 3 y 20° de 2θ , donde aparecen las primeras reflexiones basales diagnósticas de los filosilicatos.

Debido a la similitud estructural de los minerales laminares hubo que realizar tratamientos adicionales para diferenciarlos. Estos tratamientos incluyen:

- a. Solvatación con etilenglicol (EG).
- b. Solvatación con dimetilsulfóxido (DMSO).
- c. Tratamiento térmico a 550 °C durante 2 horas.
- d. Ataque químico por una solución 1N de HCl durante 1 hora.

Estos tratamientos se realizaron según las técnicas habituales (Brunton, 1955; Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego, 1961), con objeto de detectar la presencia de posibles minerales hinchables y distinguir caolinita en presencia de clorita.

El examen de las muestras comprendió un rango comprendido un rango entre 2 y 62° de 2 θ . La interpretación fue realizada usando tarjetas standard preparadas por la ASTM con los datos de DRX más característicos. Simultáneamente, un análisis semicuantitativo fue realizado usando la altura de los picos más característicos con respecto del ruido de fondo de los difractogramas.

III.5.2. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Para la identificación y caracterización de las fases minerales se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS) de las Universidades de Sevilla, Huelva y Southampton. Esta técnica permite obtener imágenes microscópicas de minerales, y a través del detector EDS se puede realizar microanálisis de elementos mayoritarios en áreas de 2 μm de tamaño. Además de imágenes de electrones secundarios (SEI) se pueden obtener imágenes de electrones retrodispersados (BSEI), que informan sobre las variaciones composicionales internas de la muestra.

El equipo de la Universidad de Huelva es JEOL modelo JSM 5410 provisto de EDS Oxford ISIS-Link. Las condiciones de trabajo han sido 15 Kv y 2 nAmp. La calibración del espectrómetro EDS se ha realizado mediante la adquisición de un espectro de Co

a 1200 cps en las condiciones analíticas deseadas. Los patrones utilizados han sido Jadeíta (Na), Periclasa (Mg), Corindón (Al), Wollastonita (Si) y GaP (P).

III.5.3. MICROSONDA DE ELECTRONES

La composición mineral también ha sido obtenida mediante las microsondas de electrones (EPMA) de las Universidades de Granada y Huelva.

La microsonda de electrones de la Universidad de Granada utilizada ha sido una CAMECA SX-50, operando en modo longitud de onda dispersiva con un potencial de aceleración de 20 kV, una corriente de sonda de 15 nA, diámetro de sonda de 5 μm y 10 segundos de tiempo de impacto para todos los elementos excepto para el Na. Todos los resultados fueron corregidos mediante un procedimiento ZAF. Los patrones utilizados han sido Albita (Na), Pirofanita (Mn, Ti), Fe_2O_3 (Fe), Wollastonita (Ca, Si), Pirita (S), Periclasa (Mg), Ortosa (K), Barita (Ba), Arseniuro de Ga (As) y Corindón (Al).

Por otra parte, la EPMA de la Universidad de Huelva es una JEOL modelo JXA-8200 SuperProbe, equipada con 4 espectrómetros WDS y uno EDS (Si(Li)). Dos de los espectrómetros WDS son normales de 4 cristales y detector de flujo, mientras que los otros dos son de alta intensidad con 2 cristales y detector sellado de Xe. Se han aplicado dos métodos analíticos, uno de ellos para sulfuros, y otro para silicatos y óxidos.

En el caso de sulfuros se ha trabajado con unas condiciones de 20 Kv, 20 nA y 5 micras de diámetro de haz. Los elementos analizados, sus líneas analíticas y los estándares se recogen en la tabla I.

Tabla I

Elemento	Línea	Cristal	Estándar
S	Ka	PET	Pirita
Mn	Ka	LIF	Oxido Mn
Fe	Ka	LIF	Pirita
Cu	Ka	LIF	Cu Metálico
Zn	Ka	LIF	Esfalerita
Ni	Ka	LIF	Oxido Ni
Co	Ka	LIF	Co Metálico
Pb	Ma	PET	Galena
Bi	Ma	PET	Bismutita
Hg	Ma	PET	Cinabrio
As	La	TAP	Arseniuro de Zn
Sb	La	PET	Estibina
Se	La	PET	Seleniuro de Sn
Cd	La	PET	Teluro de Cd
Te	La	PET	Teluro de Cd
Sn	La	PET	Herzembergita
Au	Ma	PET	Au Metálico
Ag	La	PET	Ag Metálico

En el caso de los silicatos y óxidos, las condiciones de trabajo han sido de 15 Kv, 20 nA y 5 micras de diámetro de haz. Los elementos analizados, sus líneas analíticas y los estándares se recogen en la tabla II.

Tabla II

Elemento	Línea	Cristal	Estándar
F	Ka	LDE1	Fluorita
Na	Ka	TAP	Fds K-Na
Mg	Ka	TAP	Forsterita
Al	Ka	TAP	Fds K-Na
Si	Ka	TAP	Wollastonita
P	Ka	PET	Fosfato Ti-K
S	Ka	PET	Barita
K	Ka	PET	Fds K-Na
Ca	Ka	PET	Wollastonita
Ti	Ka	LIF	Rutilo
Cr	Ka	LIF	Cromita
Mn	Ka	LIF	Óxido Mn
Fe	Ka	LIF	Fayalita
Ni	Ka	LIF	Oxido Ni
Sr	La	PET	Niobato Sr Ba
Ba	La	PET	Barita

III.5.4. MICROSONDA LÁSER

La composición de los zircones fue determinada mediante una microsonda equipada con un sistema de ablación láser (LA-ICP-MS) perteneciente a los laboratorios del Southampton Oceanographic Centre (UK). El método general de trabajo seguido fue propuesto por [Nesbitt *et al.* \(1998\)](#), que implica la ablación de la superficie pulida de los minerales utilizando un láser de Nd-YAG UV operando a 266 nm. La calibración del equipo se llevó a cabo mediante la combinación de vidrios NIST y estándares de zircón.

Para completar los resultados obtenidos a partir de esta técnica se han realizado un estudio de los granos de zircón mediante microscopía electrónica de barrido.

III.6. ANÁLISIS ISOTÓPICO

III.6.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras seleccionadas para la determinación isotópica fueron cortadas con una Discoplan-TS, y machacadas manualmente en un mortero de hierro hasta que la muestra alcanza un tamaño aproximado de -60 mesh. Las posibles partículas de hierro procedentes del mortero que pudieron liberarse durante el proceso fueron retiradas con la ayuda de un imán. El material machacado se lavó con agua destilada para eliminar las partículas tamaño arcilla, dejándose secar al aire posteriormente durante varios días. Finalmente, la muestra se almacenó y etiquetó en bolsas de plástico inertes.

III.6.2. SEPARACIÓN MINERAL PARA LOS ANÁLISIS ISOTÓPICOS

Para la separación mineral se ha utilizado una columna de separación de líquidos densos, para lo que se ha utilizado bromoformo. En este caso, la fracción ligera tiene una densidad menor que el fluido y, por lo tanto, flota en la parte superior de la columna de líquido, mientras que la fracción pesada cae al fondo. Después de pasar las muestras por los líquidos densos, las fracciones separadas son lavadas cuidadosamente. A continuación, se utiliza un separador magnético tipo Franz con el objeto de separar la siderita y circones de la mezcla de sulfuros. Una vez que la separación magnética se ha completado, las muestras fueron examinadas bajo una lupa binocular y se eliminaron las impurezas manualmente. Cuando se consideró necesario, las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X para confirmar la identificación y pureza de las mismas.

III.6.3. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS DE AZUFRE

Las muestras de sulfuro fueron analizadas en la Universidad de Salamanca, aplicando el método de calcinación de [Fritz et al. \(1974\)](#). Para ello, la muestra es pesada y mezclada con 100 mgr de óxido cuproso. Este polvo es colocado dentro de un tubo de vidrio, que es colocado en el interior del tubo de muestra. Se introduce una varilla de cobre en la entrada del tubo de muestra, con el objeto de asegurar la reducción del exceso de oxígeno que permita la producción de SO_3 . Este tubo es colocado en la línea de extracción, pero antes de abrir la válvula hay que asegurar un vacío completo mediante la aplicación de una bomba de vacío durante un periodo de diez minutos. Después de hacer el vacío se cierran todas las válvulas y se coloca un horno a $1000^{\circ}C$ sobre el tubo de ensayo para que comience la combustión del sulfuro. El horno permanecerá funcionando durante quince minutos, mientras que el resto de la línea sigue generando vacío. Después, se van abriendo y cerrando

sucesivas válvulas a intervalos de cinco minutos que, con la ayuda de una trampa de nitrógeno, permite que en el tubo de recepción se transfiera el SO_2 , cuya recogida se comprueba mediante un manómetro presente en la línea para tal efecto. Por último, este tubo de recepción se lleva a un espectrómetro de masa para su análisis.

III.6.4. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS DE CARBONO

Los datos de isótopos de carbono fueron determinados en la Universidad de Salamanca. El dióxido de carbono se liberó de las muestras de siderita de acuerdo con el método de [Rosenbaum & Shepard \(1986\)](#). Las muestras de siderita pura se colocaron en un vaso de reacción junto con ácido ortofosfórico al 100%. Este vaso de reacción se coloca en la línea de combustión de carbonatos y se bombea durante veinte minutos. Entonces el vaso se calienta para permitir la desgasificación del ácido. La muestra permanece en la línea veinte minutos adicionales para asegurar que la desgasificación se ha completado. Después el vaso de reacción se cierra y se introduce durante ciento veinte minutos en un horno a 150°C . Después de este tiempo, el ácido ha reaccionado completamente con la siderita y se conecta a la línea de extracción. En la línea de carbono, el vapor de agua y otros gases no condensables se extraen mediante vacío, mientras que el CO_2 se captura en el tubo de recogida mediante una trampa con nitrógeno líquido. Por último, este tubo de recepción se lleva a un espectrómetro de masa para su análisis.

III.6.5. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS DE OXÍGENO E HIDRÓGENO

La preparación de filosilicatos para la obtención de isótopos de oxígeno e hidrógeno se ha llevado a cabo mediante un procedimiento de separación semejante al aplicado a las muestras de agregado orientado para DRX.

La determinación de isótopos fue llevada a cabo en los laboratorios del Servicio de análisis de isótopos estables se incluye dentro de las Unidades de Apoyo de la Estación Experimental del Zaidín (Granada) con un espectrómetro de masas Finnigan MAT 251.

III.7. MICROTERMOMETRÍA DE INCLUSIONES FLUIDAS

Los datos microtermométricos fueron obtenidos a partir de muestras doblemente pulidas (50 a 100 μm de espesor) de cuarzo o siderita tomadas de los stockworks de Aznalcóllar, Los Frailes y Masa Valverde. Para ello, se ha utilizado una platina microtermométrica LINKAM TH-600 conectada a un equipo programador LINKAM TMS-90 de las Universidades de Huelva y Southampton. Las operaciones de uso de esta platina han sido descritas por [Shepherd \(1981\)](#). La platina fue calibrada usando componentes químicos standard e inclusiones fluidas sintéticas, siguiendo la metodología de [Macdonald & Spooner \(1981\)](#). La reproducibilidad del registro de temperaturas de la transición de fases por debajo de los +30 °C ha sido estimada en una incertidumbre de $\pm 0,2$ °C, mientras que las medidas entorno a los 300 °C es de $\pm 2,0$ °C.

Se ha seguido el procedimiento analítico standard, de modo que cada muestra fue precalentada a +50 °C y entonces fue rápidamente enfriada a temperaturas por debajo de los -130 °C, a partir de esta temperatura se procedió al calentamiento

progresivo desde los $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de 5 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto. Hasta seis cambios de fase han sido observados en las muestras, aunque no en todas ellas. Durante el proceso experimental se formó vapor, clatratos, hielo e hidratos salinos a partir del líquido acuoso. El calentamiento fue parado a temperaturas en torno a los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, aunque esta temperatura varía en función de las inclusiones estudiadas. La disociación de los clatratos fue determinada con extremo cuidado mediante ciclos térmicos (Roedder, 1963) con velocidades de calentamiento menores ($0,1\text{-}0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La temperatura registrada para cada transición de fase corresponde a la desaparición final de la fase respectiva.

Las medidas comprenden la determinación de la temperatura a la que se produce la primera formación de líquido en la inclusión congelada (Temperatura eutéctica = T_e) y la temperatura de la desaparición final del hielo (T_{fh}). La temperatura de la desaparición del líquido (T_{hl}), del vapor (T_{hv}) y halita (T_{dh}) fueron siempre medidas por calentamiento de las inclusiones a una velocidad de 5 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto hasta temperaturas próximas a la temperatura de homogeneización para un determinado tipo de inclusiones, a partir de ese momento la velocidad de calentamiento pasó a ser $0,5$ a $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto. Algunas de las medidas fueron duplicadas, sobre todo en las inclusiones que homogeneizaban a vapor, para caracterizar y reconocer problemas de fugas y estrangulamiento (Roedder, 1984).

La temperatura de fusión en el eutéctico (T_e) durante el calentamiento de la inclusión congelada fue determinada como una guía de la probable composición de las sales de álcalis disueltas. En este estudio en particular, esta aproximación es válida porque el comportamiento durante la congelación de las soluciones cloruradas que contienen los principales cationes disueltos del agua marina (Ca, Mg, K) es muy parecido al comportamiento de las soluciones ricas en NaCl a bajos niveles de concentración (Linke, 1965; Potter *et al.*, 1978). La estimación de salinidad es realizada asumiendo que el fluido atrapado fue una solución de $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ pura (Potter *et al.*, 1978). La salinidad para el sistema NaCl- H_2O ha sido estimada siguiendo la ecuación establecida por Bodnar (1993), siendo las salinidades obtenidas de este modo denominadas salinidades de NaCl equivalente. Por otra

parte, la densidad de las inclusiones fluidas fue calculada usando el programa informático FLINCOR (Brown, 1989).

La temperatura de fusión del último cristal de hielo fue verificada en numerosos casos mediante la repetición de la experiencia. La mayoría de las T_{fh} fueron reproducibles en un rango de $\pm 0,2$ °C, con la notable excepción de aquellas inclusiones en las que se produjo un colapso total de la burbuja de vapor, en las que el hielo permaneció metaestable aún por encima de 0 °C (Roedder, 1963). Los errores en salinidad producidos por la presencia de otras sales (por ejemplo, CaCl₂) son pequeños (Hollister & Crawford, 1981), aunque es algo mayor (± 5 °C) si la inclusión es rica en gas a consecuencia de la dificultad que conlleva la observación de una cantidad muy pequeña de líquido.

La identificación de la formación de clatratos durante el estudio de enfriamiento es un indicador útil de la presencia de gases en las inclusiones fluidas (Collins, 1979). Se ha de tener en consideración que cuando el gas hidratado cristaliza en soluciones acuosas, como las presentes en inclusiones fluidas que contienen CO₂ en la fase acuosa, se extrae agua de la fase fluida, y en consecuencia, el NaCl y otras sales son concentradas. Esta concentración de sales en el fluido restante hace que la T_{fh} de esta solución residual más salina que la que sería medida sin la presencia de clatratos (Collins, 1979). Por lo tanto, el error en la medida de salinidad puede llegar a ser del 50%, por lo que las inclusiones fluidas que contenían CO₂ no han sido consideradas para la estimación de salinidad global de cada grupo, si bien su salinidad ha sido estimada en base a la temperatura de fusión de los clatratos (Bozzo et al., 1973), información que también ha servido para calcular la a^{CO_2} (Holloway, 1977).

CAPÍTULO IV

GEOLOGÍA Y ALTERACIONES

CAPÍTULO IV : Geología y alteraciones

El capítulo de libro y el artículo que forman parte de este apartado han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a los derechos de autor. En sustitución del artículo ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace al texto completo (solo para miembros de la UHU) y resumen.

- Toscano Macías, M., Ruiz de Almodóvar Sel, G., Pascual Martínez, E., Sáez Ramos, R.: "Hydrothermal alteration related to the "Masa Valverde" massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. En: Fenoll Hach-Alí, Torres -Ruiz & Gervilla (eds.). Current Research in Geology Applied to Ore Deposits. Proceedings of the 2nd SGA Biennial Meeting, Granada, Spain, 9-11 September 1993, 785 p.

- Ruiz de Almodóvar Sel, G., Sáez Ramos, R., Pons, J.M., Maestre, A., Toscano Macías, M., Pascual Martínez, E.: "Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain". Mineralium Deposita. Vol. 33, n. 1, págs. 111–136, (1997). DOI: 10.1007/s001260050136


Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1007/s001260050136>

RESUMEN:

The Aznalcóllar mining district is located on the eastern edge of the Iberian Pyrite Belt (IPB) containing complex geologic features that may help to understand the geology and metallogeny of the whole IPB. The district includes several ore deposits with total reserves of up to 130 Mt of massive sulphides. Average grades are approximately 3.6% Zn, 2% Pb, 0.4% Cu and 65 ppm Ag. Mined Cu-rich stockwork mineralizations consist of 30 Mt with an average grade of 0.6% Cu. Outcropping lithologies in the Aznalcóllar district include detrital and volcanic rocks of the three main stratigraphic units identified in the IPB: Phyllite-Quartzite Group (PQ), Volcano-Sedimentary Complex (VSC) and Culm Group. Two sequences can be distinguished within the VSC. The Southern sequence (SS) is mainly detritic and includes unusual features, such as basaltic pillow-lavas and shallow-water limestone levels, the latter located in its uppermost part. In contrast, the Aznalcóllar-Los Frailes sequence (AFS) contains abundant volcanics, related to the two main felsic volcanic episodes in the IPB. These distinct stratigraphic features each show a different palaeogeographic evolution during Upper Devonian and Lower Carboniferous. Massive sulphides occur in association with black shales overlying the first felsic volcanic package (VA1) Palynomorph data obtained from this black shale horizon indicate a Strunian age for massive sulphides, and consequently an Upper Devonian age for the VA1 cycle. Field and textural relationships of volcanics suggest an evolution from a subaerial pyroclastic environment (VA1) to hydroclastic subvolcanic conditions for the VA2. This evolution can be related to compartmentalizing and increasing depth of the sedimentary basin, which may also be inferred from changes in the associated sediments, including black shales and massive sulphides. Despite changes in the character of volcanism, the same


dacitic to rhyolitic composition is found in both pyroclastic and subvolcanic igneous series. The main igneous process controlling chemical variation of volcanics is fractional crystallization of plagioclase (+accessories). This process took place in shallow, sub-surface reservoirs giving rise to a compositional range of rocks that covers the total variation range of felsic rocks in the IPB. The Hercynian orogeny produced a complex structural evolution with a major, ductile deformation phase (F1), and development of folds that evolved to thrusts by short flank lamination. These thrusts caused tectonic repetition of massive and stockwork orebodies. In Aznalcóllar, some of the stockwork mineralization overthrusts massive sulphides. These structures are cut by large brittle overthrusts and by late wrench faults. The original geometric features of massive sulphide deposits correspond to large blankets with very variable thicknesses (10 to 100 m), systematically associated with stockworks. Footwall rock alteration exhibits a zonation, with an inner chloritic zone and a peripheral sericitic zone. Silicification, sulphidization and carbonatization processes also occur. Hydrothermal alteration is considered a multi-stage process, geochemically characterized by Fe, Mg and Co enrichment and intense leaching of alkalis and Ca. REE, Zr, Y and Hf are also mobilized in the inner chloritic zones. Three ore types occur, both in stockworks and massive sulphides, named pyritic, polymetallic and Cu-pyritic. Of these, Cu-pyritic is more common in stockworks, whereas polymetallic is prevalent in massive sulphides. Zoning of sulphide masses roughly sketches a typical VHMS pattern, but many alternating polymetallic and barren pyritic zones are probably related to tectonics. Although the paragenesis is complex, several successive mineral associations can be distinguished, namely: framboidal pyritic, high-temperature pyritic (300 °C), colloform pyritic, polymetallic and a late, Cu-rich high-temperature association (350 °C). Fluid inclusion data suggest that hydrothermal fluids changed continuously in temperature and salinity, both in time and space. Highest Th and salinities correspond to inner stockworks zones and later fluids. Statistic population analysis of fluid inclusion data points to three stages of hydrothermal activity, at low (<200 °C), intermediate (200–300 °C) and high temperatures (300–400 °C). $\delta^{34}\text{S}$ values in massive sulphides are lower than in stockwork mineralization suggesting a moderate bacterial activity, favoured by the euxinoid environment prevailing during black shale deposition. The intimate relation between massive sulphides and black shales points to an origin of massive sulphides by precipitation and replacement within black shale sediments. These would have acted both as physical and chemical barriers during sulphide deposition. Hydrothermal activity started during black shale deposition, triggered by a rise in thermal gradient due to the ascent of basic magmas. We suggest a three-stage genetic model: (1) low temperature, diffuse fluid flow, producing pyrite-bearing lenses and disseminations interbedded with black shales; locally, channelized high-T fluid flow occurs; (2) hydrothermal cyclic activity at a low to intermediate temperature, producing most of the pyritic and polymetallic ores, and (3) a late high-temperature phase, yielding Cu-rich and Bi-bearing mineralization, mainly in the stockwork zone.



HYDROTHERMAL ALTERATION RELATED TO THE “MASA VALVERDE” MASSIVE SULPHIDE DEPOSIT, IBERIAN PYRITE BELT, SPAIN

Toscano, M.; Ruiz de Almodóvar, G.; Pascual, E. & Sáez, R. (1993)

In “*Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*”,
Fenoll Hach-Alí, Torres-Ruiz & Gervilla (eds), 389-392.





**GEOLOGY AND GENESIS OF THE AZNALCÓLLAR MASSIVE
SULPHIDE DEPOSITS, IBERIAN PYRITE BELT, SPAIN**


Almodóvar, G.R.; Sáez, R.; Pons, J.M.; Maestre, A.;
Toscano, M. & Pascual, E. (1998)

Mineralium Deposita, vol. 33, 111-136.



CAPÍTULO V

GEOQUÍMICA DE LAS ALTERACIONES



**GEOQUÍMICA DE LOS HALOS DE ALTERACIÓN
HIDROTERMAL RELACIONADOS CON LOS YACIMIENTOS
DE SULFUROS MASIVOS DE AZNALCÓLLAR-LOS FRAILES:
CRITERIOS DE EVALUACIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA
ALTERACIÓN**

Pascual, E.; Maestre, A.; Pons, J.M.; Sáez, R.;
Almodóvar, G.R. y Toscano, M. (1996)

Boletín Geológico y Minero, vol. 107-5 y 6, 551-557.

Geoquímica de los halos de alteración hidrotermal relacionados con los yacimientos de sulfuros masivos de Aznalcóllar-Los Frailes: Criterios de evaluación de la intensidad de la alteración

Por E. PASCUAL (*), A. MAESTRE (**), J. M. PONS (**), R. SAEZ (*),
G. R. ALMODOVAR (*) y M. TOSCANO (*).

RESUMEN

El estudio mineralógico y petrológico comparativo de rocas volcánicas, sulfuros masivos, y mineralizaciones de tipo stockwork en el área de Aznalcóllar-Los Frailes ha permitido distinguir las rocas volcánicas que sólo han sufrido alteración regional de las zonas de stockwork, que además han sufrido alteración hidrotermal.

Se han estudiado las variaciones químicas relacionadas con la circulación hidrotermal para rocas volcánicas con unos mismos rasgos petrográficos iniciales, de acuerdo con la nomenclatura estratigráfica y petrológica modificada. Se han obtenido las siguientes conclusiones principales:

- Se observa que la razón Co/Ni es un buen indicador de la intensidad de la alteración hidrotermal en el área estudiada.
- En la zona más interna de los halos de alteración cloríticos se movilizan intensamente la mayor parte de los elementos químicos, incluidos REE, Y, Zr, y Hf, Ti y P son los únicos elementos *relativamente* inmóviles en las rocas estudiadas.
- Tanto la razón Co/Ni como la movilidad de elementos trazas pueden ser usadas como instrumentos de prospección geoquímica a mayor escala. Con una evaluación adecuada, estos valores pueden discriminar las zonas que hayan sufrido alteración hidrotermal más intensa.
- Por el contrario, el uso de elementos trazas para discriminar series de rocas ígneas, o el entorno geodinámico del vulcanismo, tiene que ser considerado con precaución, puesto que la mayor parte de los elementos implicados, que se cree son inmóviles, pueden ser movilizados en zonas con circulación hidrotermal intensa.

Palabras clave: Alteración hidrotermal, Sulfuros masivos, Cloritización, Movilización geoquímica, Provincia Sevilla, Aznalcóllar - Los Frailes.

ABSTRACT

A comparative petrological and mineralogical study on volcanic rocks, massive sulphides and stockwork mineralizations in the Aznalcóllar-Los Frailes area has permitted to distinguish volcanic rocks having suffered only regional alteration from those in the stockwork zones, which have been subjected in addition to hydrothermal alteration.

According to a modified stratigraphic and petrologic nomenclature, chemical variations related to hydrothermal circulation have been studied for volcanic rocks exhibiting the same (initial) petrographic features. The following main conclusions have been obtained:

- Despite the superimposition of regional and hydrothermal alteration stages, some chemical features and variations, related to igneous differentiation processes, are still preserved in the volcanic rocks. These features permit to hypothesize some of the volcanic petrogenesis.
- The Co/Ni ratio is found to be a good geochemical indicator of the intensity of the hydrothermal alteration in the studied area.
- Most of chemical elements, including REE, Zr, Hf and Y, are strongly mobilized in the inner chloritic alteration zones. Ti and P are the only *relatively* "Immobile" elements in the studied rocks.

(*) Dpto. de Geología. Universidad de Huelva. 21819 La Rábida, Huelva. Spain.

(**) Boliden-Apirsa, 41890 Aznalcóllar, Sevilla, Spain.

- Both Co/Ni and trace mobility may be useful as geochemical tools at a larger scale. If properly evaluated, these values can discriminate those zones having suffered a more intense hydrothermal alteration.
- In contrast, the use of trace elements to discriminate series of igneous rocks, or a tectonic setting for volcanism, must be considered with caution, since most of the chemical elements involved, which are considered with caution, since most of the chemical elements involved, which are considered to be immobile, may be highly mobile in rocks close to the hydrothermal circulation zones.

Key words: Hydrothermal alteration, Massive sulfide deposits, Chloritization, Mobilization, Seville Province, Aznalcollar-Los Frailes.

INTRODUCCION

El distrito minero de Aznalcóllar, situado en el extremo SW de la Faja Pirítica Ibérica (fig. 1), comprende mineralizaciones de sulfuros masivos (Los Frailes, Aznalcóllar) y zonas de stockwork, de interés económico en el caso de Aznalcóllar, además de un cierto número de mineralizaciones no explotadas (Caridad, Zarcita). En la actualidad, el yacimiento de Aznalcóllar continúa siendo explotado por BOLIDEN-APIRSA, que prevé además de forma inminente el inicio de la explotación del yacimiento de Los Frailes.

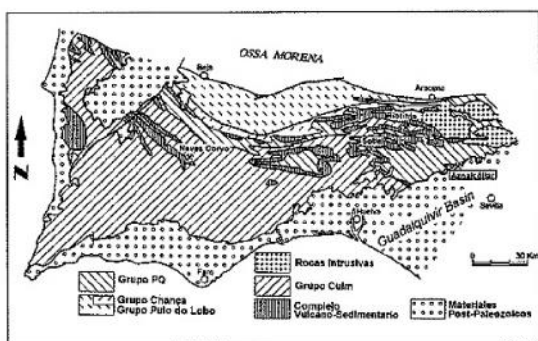


Figura 1. — Situación del área de Aznalcóllar en la Faja Pirítica Ibérica.

El presente trabajo parte de otro anterior (Pons *et al.*, 1993), en el que se mostraban los primeros datos obtenidos hasta entonces en el marco del Contrato BRT-EC92-0299 por los equipos de trabajo de APIRSA y la Universidad de Sevilla (actualmente integrado en la Universidad de Huelva). Aparte de confirmar lo esencial de los datos geológicos, su objetivo central es mostrar nueva información geoquímica del área, que consideramos de interés para el conocimiento geológico de la Faja Pirítica y que además indica un comportamiento peculiar de ciertos elementos químicos durante los procesos de alteración hidrotermal, los cuales generan a escala

regional tanto las masas de sulfuros masivos como las zonas de stockwork de interés económico. En el área estudiada, los datos obtenidos permiten caracterizar las zonas de máxima intensidad de la actividad hidrotermal mediante el uso de ciertos parámetros geoquímicos (no citados con anterioridad en la literatura). Sugerimos que dichos parámetros pueden ser usados como guías geoquímicas válidas a escala regional.

MARCO GEOLOGICO: NUEVOS DATOS E INTERPRETACIONES

Los datos geológicos obtenidos han hecho variar en detalle algunas de las interpretaciones reflejadas en el trabajo antes citado (Pons *et al.*, 1993); sin embargo, lo esencial de las conclusiones allí expuestas continúa siendo válido. Por tanto, referiremos de forma resumida tan sólo nuevos datos y/o interpretaciones relevantes. La terminología local utilizada es la misma que en dicho trabajo, en donde se discuten otras cuestiones que no se tratan ahora específicamente.

Se han precisado algunos datos sobre la **secuencia litoestratigráfica del CVS en el área de Aznalcóllar**. Así, se concluye ahora que las dos series previamente diferenciadas a escala local (llamadas serie de Aznalcóllar-Los Frailes y serie del S de la corta) pueden ser sincrónicas, aunque depositadas, respectivamente, en áreas de intensa actividad volcánica y fuerte subsidencia y en áreas relativamente estables. Además, en la serie de Aznalcóllar-Los Frailes se ha podido precisar en algunos puntos la naturaleza del contacto del CVS con el Grupo Pizarroso cuarcítico (PQ). El contacto normal de ambas formaciones está marcado por un nivel tufítico, con fenocristales de cuarzo, más abundantes hacia el techo, en una matriz pizarrosa. Por último, en la columna se han distinguido algunos términos que no habían sido caracterizados con anterioridad, tal como refleja la figura 2. La interpretación de la **estructura** del área ha sido también modificada en detalle.

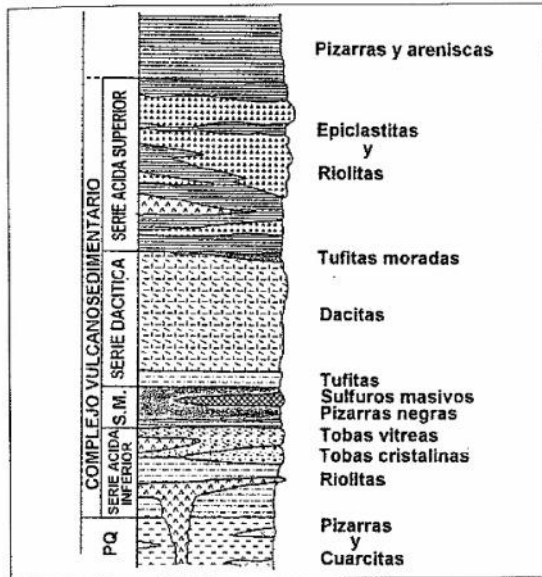


Figura 2. — Serie estratigráfica de la corta de Aznalcóllar.

Sin embargo, continúan siendo válidas las conclusiones estratigráficas y estructurales cruciales para la interpretación de los depósitos de interés económico, tal como se expresaron en el trabajo previo:

— Las mineralizaciones de sulfuros masivos se desarrollan sobre pizarras negras situadas a techo de una formación volcánica piroclástica. A su vez, los sulfuros masivos son anteriores a un segundo episodio volcánico representado esencialmente por lavas.

— Las zonas de stockwork relacionadas con los depósitos de sulfuros masivos se desarrollan sobre tobas vitreas/cristalinas o sobre pizarras negras. Especialmente en el primero de estos casos, la anisotropía mecánica de la roca condiciona una geometría peculiar de la zona de stockwork. Por otra parte, la litología primitiva de los materiales puede ser claramente identificada por su textura, incluso en las zonas de más intensa alteración hidrotermal.

— Debido a la tectónica de cabalgamientos, la mineralización de stockwork de interés económico se encuentra sobre la de sulfuros masivos en la corta de Aznalcóllar; sin embargo, los distintos términos de la serie afloran en contacto normal en un número de puntos suficiente para

confirmar que la secuencia estratigráfica propuesta no es meramente el producto de superposición tectónica de unidades no relacionadas entre sí.

VARIACION QUIMICA IGNEA DEL CVS EN EL AREA DE AZNALCOLLAR

La mayor parte de las rocas volcánicas del entorno de Aznalcóllar están intensamente alteradas, como en general en toda la Faja Pirítica Ibérica. Además, esa alteración no sólo se ha producido por circulación hidrotermal ligada al depósito de sulfuros masivos, sino también por alteración regional y eventualmente por metamorfismo de muy bajo grado. Por otra parte, la composición original de las rocas ígneas puede cambiar también por procesos como interacción magma-sedimentos, bien en ambiente volcánico o subvolcánico. La alteración hidrotermal, a su vez, consiste en el área estudiada en dos zonas de intensidad decreciente, denominadas, como en otras muchas localidades, zonas de alteración clorítica y sericitica.

En estas condiciones, la mayor parte de los rasgos químicos ígneos originales pueden haber sido modificados, de forma que la caracterización geoquímica del vulcanismo continúa siendo un problema mayor en toda la región. La solución comúnmente adoptada para lograr esa caracterización —especialmente con el objetivo de precisar el entorno geodinámico del vulcanismo— parte de la consideración de que algunos elementos traza permanecen inmóviles, incluso durante procesos hidrotermales que implican una alteración pervasiva (v., p. ej., Finlow-Bates y Stumpf, 1981). En Aznalcóllar, puesto que las rocas ígneas de la zona de stockwork afloran también en puntos en que no existe alteración hidrotermal, se ha logrado diferenciar algunos rasgos ígneos originales del vulcanismo mediante muestreo y análisis químico detallado de rocas volcánicas especialmente favorables y de sus fragmentos.

En efecto, la variación coherente de algunos elementos mayores y trazas, especialmente en rocas no afectadas por alteración *hidrotermal*, se relaciona con procesos de diferenciación magmática en reservorios poco profundos, de acuerdo también con criterios petrográficos y de campo (Pascual *et al.*, 1994). En definitiva, se adscriben a procesos ígneos aquellas variacio-

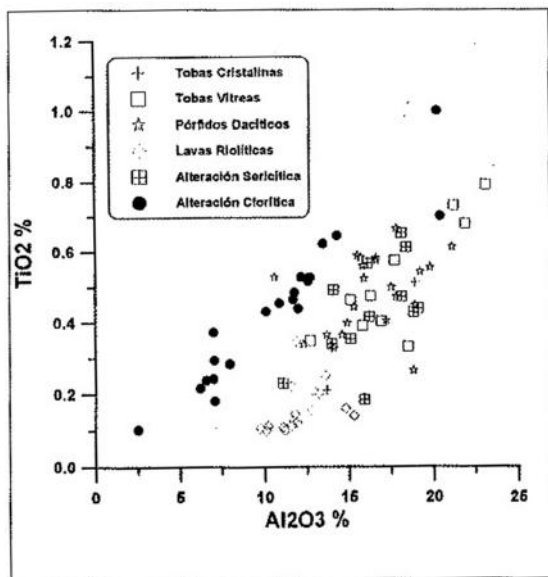


Figura 3. — Diagrama general Al_2O_3 frente a TiO_2 de rocas volcánicas y subvolcánicas ácidas del área de Aznalcóllar. Nótese que las rocas con alteración clorítica muestran una tendencia similar a las rocas que están afectadas sólo por alteración regional, pero con contenido en aluminio sensiblemente inferior.

nes que se correlacionan con variaciones de rasgos petrográficos como, por ejemplo, la naturaleza o el contenido en cristales de los clastos vítreos. Las figuras 3 y 4 muestran la variación conjunta de elementos mayores y trazas en diagramas de Harker y en "spider diagrams" para elementos trazas.

**ALTERACION HIDROTHERMAL:
MOVILIDAD DE ELEMENTOS TRAZAS
EN LA ZONA DE ALTERACION CLORITICA**

La alteración clorítica cambia la composición mineralógica de las tobas vítreas dacíticas de la zona de stockwork a una asociación compuesta por Fe-clorita + cuarzo + pirita + calcopirita + rutilo + circón siderita ± sericita ± esfalerita ± cobaltita. El rasgo petrográfico más llamativo es comúnmente la abundancia de pequeños cristales de circón que parecen texturalmente relacionados con la cloritización misma. La alteración sericítica, por su parte, se caracteriza por una asociación compuesta por sericita + cuarzo + rutilo + pirita + esfalerita ± clorita ± albita galeña.

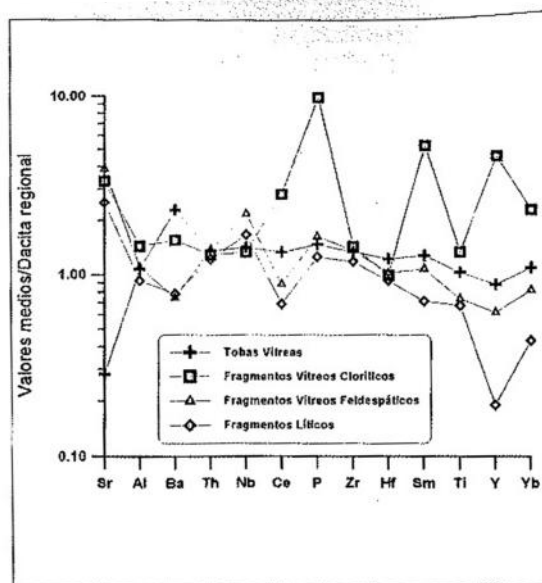


Figura 4. — Spider diagram para tobas vítreas de Aznalcóllar y sus fragmentos. Obsérvese el carácter complementario de la composición química de diferentes tipos de fragmentos. Ver también Pascual *et al.*, 1994.

La similitud de los rasgos químicos en rocas regionales y con alteración sericítica, así como la conservación de las tendencias ígneas de variación, sugieren que los cambios químicos durante la alteración regional y/o sericítica son limitados en comparación con los que se observan en las rocas con alteración clorítica (cfr. fig. 3), lo que indica que los cambios químicos específicamente relacionados con alteración hidrotermal deben estudiarse en estas últimas. Por lo tanto, en la discusión que sigue se distinguirán sólo dos grupos de rocas: las que muestran alteración regional y sericítica, en un grupo único, y las que tienen alteración clorítica. En cualquier caso, las muestras con alteración sericítica ocupan una posición intermedia en la mayor parte de las tendencias de variación producidas por alteración.

Una diferencia mayor entre las rocas cloríticas y el resto de rocas ígneas estudiadas es el comportamiento relativo de cobalto y níquel. Como se ve en el diagrama binario Co vs. Ni (fig. 5) la variación de níquel que ocurre en las tobas vítreas y sus fragmentos fuera de la zona clorítica se produce con bajo contenido en cobalto, mientras

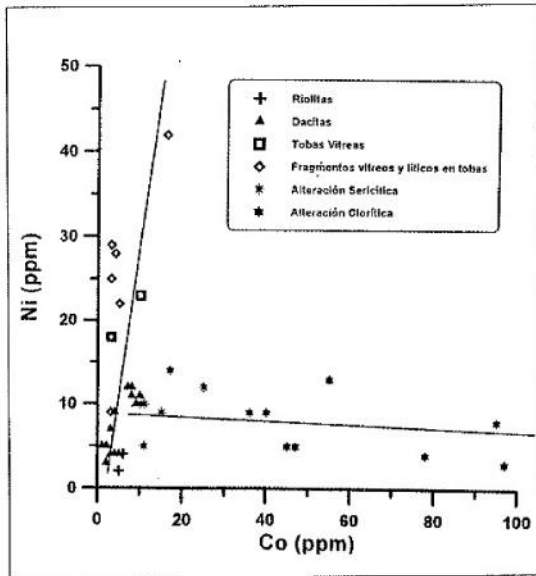


Figura 5. — Diagrama Co vs. Ni para rocas regionales y de la zona de alteración clorítica del área de Aznalcóllar. Explicación en el texto.

que el aumento de Co en la zona clorítica tiene lugar con muy bajo contenido en Ni. Los mayores contenidos en Ni corresponden a los clastos vítreos más "básicos" de las tobas vítreas del área (Pascual *et al.*, 1994), lo que indica que su variación es fundamentalmente magmática. En cambio, el enriquecimiento de cobalto en las rocas cloríticas no va acompañado de enriquecimiento de níquel.

Este enriquecimiento en Co debe, pues, relacionarse con la alteración hidrotermal, como también lo indica la presencia de fases minerales como la cobaltita en la zona de alteración clorítica. En cambio, no corresponde directamente a un aumento del contenido en sulfuros, como lo muestra la falta de correlación entre los contenidos de S y Co. Por otra parte, la alteración clorítica implica probablemente un empobrecimiento en níquel, dado que en la zona de alteración clorítica no se ha encontrado ninguna muestra con alto contenido en dicho elemento. En cualquier caso, de los datos se deduce la posibilidad de uso de la razón Co/Ni como un indicador de la intensidad de la alteración hidrotermal, tanto en Aznalcóllar como en otras áreas de la Faja Pírrica Ibérica.

Además, si se toma la razón Co/Ni como indicador de la intensidad de alteración hidrotermal, se obtienen buenas correlaciones negativas con otros elementos trazas, en particular con elementos que generalmente se considera inmóviles en la literatura (Almodóvar *et al.*, 1995). Así, el empobrecimiento en circonio, hafnio itrio y tierras raras con el aumento de la razón Co/Ni se muestra en la figura 6. En cambio, parte, los contenidos *relativos* en tierras raras (por ejemplo, las razones Eu/Eu*, o LREE/HREE) no se modifican sensiblemente durante la alteración, como muestra la figura 7.

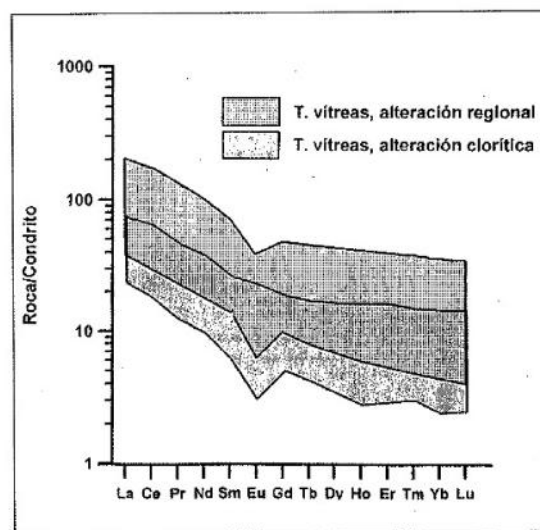


Figura 7. — Empobrecimiento de tierras raras en las zonas de alteración clorítica de Aznalcóllar y Los Frailes. Comparar con la figura 6. Nótese que tanto la relación LREE/HREE como la anomalía de Eu son comparables en las zonas de alteración clorítica y de alteración regional (sin alteración hidrotermal asociada).

CONCLUSIONES

El uso combinado de los parámetros químicos arriba citados ha permitido en el área estudiada la estimación de la intensidad de la alteración hidrotermal, ligada a procesos de formación de depósitos de sulfuros masivos. Es probable que una metodología semejante se pueda aplicar en otras zonas en la Faja Pírrica Ibérica. No obstante, esta metodología requiere en primer lugar un conocimiento detallado de los rasgos geológicos

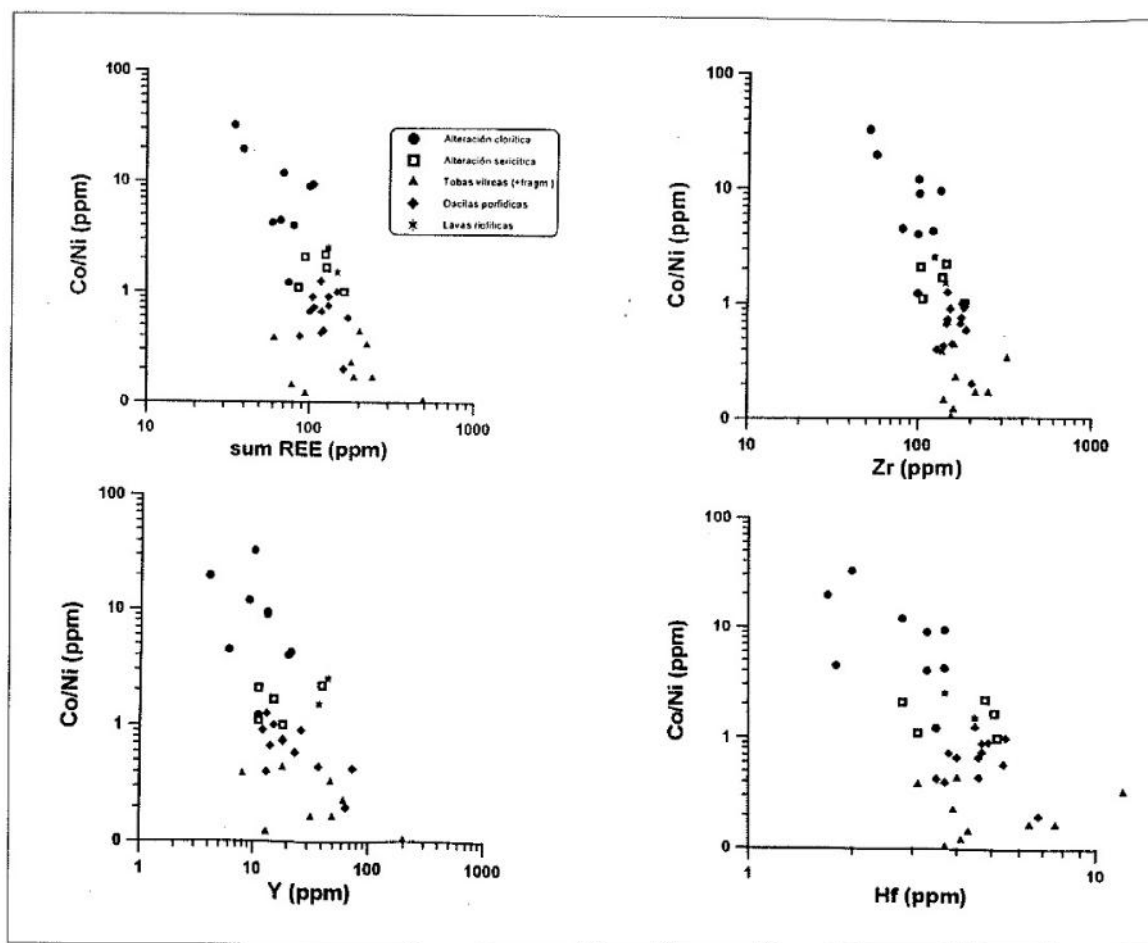


Figura 6. — Movilidad de diversos elementos “inmóviles” con aumento de la razón Co/Ni en el área de Aznalcóllar. Explicación en el texto.

y de la petrología de las rocas volcánicas en cada área de aplicación, por varias razones:

- a) Los problemas geológicos básicos (p. ej., cartografía, estructura, petrografía) deben ser resueltos previamente para una aplicación propia de la metodología, puesto que ésta se basa en el examen de rocas que antes del inicio de la actividad hidrotermal tuvieron una composición mineralógica y química comparable (aunque no necesariamente idéntica).
- b) Los contenidos *absolutos* en cada uno de los elementos reseñados pueden ser muy

distintos a los mostrados en este trabajo, puesto que las rocas sobre las que se desarrolla un sistema hidrotermal pueden ser también de diferente naturaleza.

- c) Los procesos magmáticos (diferenciación, contaminación, etc.) podrían también influir sobre la composición de las rocas de distinta manera a como tiene lugar en el área estudiada (por ejemplo, produciendo en otros puntos variaciones elementales semejantes a las que en Aznalcóllar se generan por alteración).
- d) La alteración hidrotermal, finalmente, no se desarrollará en todas las áreas de la


región en las mismas condiciones fisico-químicas.

Sin embargo, ninguna de estas limitaciones desvirtúa, en nuestra opinión, la validez de las guías geoquímicas propuestas. Lo único que indican es que los parámetros usados son válidos de forma orientativa, pero sobre todo que son válidos en el contexto de un estudio geológico y petrológico cuidadoso, que es el que, en definitiva, permite —también en este caso— interpretar y ordenar los datos geoquímicos.

Finalmente, el hecho de que ciertos elementos "inmóviles", como las tierras raras y el circonio, sean móviles en sistemas hidrotermales de la Faja Piritica Ibérica, indica que no todas las rocas ígneas regionales pueden ser usadas indiscriminadamente para deducir el ambiente geodinámico en que fueron generadas, ni aún con diagramas de clasificación basados en elementos inmóviles. En muchos casos, y dada la abundancia de mineralizaciones hidrotermales de muy diversos tipos, dichos elementos pueden también ser movilizados. En consecuencia, sólo rocas totalmente desligadas del entorno de las mineralizaciones pueden ser usadas, tras cuidadoso examen, con esa finalidad.

REFERENCIAS


- ALMODÓVAR, G. R.; SÁEZ, R.; TOSCANO, M., and PASCUAL, E. (1995): Co, Ni and immobile element behaviour in ancient hydrothermal systems, Aznalcóllar, Iberian Pyrite Belt, Spain. En *Mineral Deposits: from their origin to their environmental impacts*, Pasáva J., Kříbek B. & Žak K. (eds.), Balkema, Rotterdam, 217-220.
- FINLOW-BATES, T., and STUMPFL E., F. (1981): The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Mineral. Deposita*, 16, 319-328.
- PONS, J. M.; SÁEZ, R.; RUIZ DE ALMODÓVAR, G.; LÓPEZ, J. R.; MORENO, C.; TOSCANO, M.; DONAIRE, T.; MAESTRE, A., y PASCUAL, E. (1993): Geología y estructura de los yacimientos de sulfuros masivos de Aznalcóllar y Los Frailes. En *Polymetallic sulphides of the Iberian Pyrite Belt*, 19, 1-16.
- PASCUAL, E.; ALMODÓVAR, G.; SÁEZ, R.; TOSCANO, M., y DONAIRE, T. (1994): Petrología y geoquímica de tobas vítreas del área de Aznalcóllar (Faja Piritica Ibérica). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 17-1, 155-156.



**CARBONATOS HIDROTERMALES ASOCIADOS AL
DEPÓSITO DE SULFUROS MASIVOS “MASA VALVERDE”
(FAJA PIRÍTICA IBÉRICA): CARACTERÍSTICAS
TEXTURALES Y GEOQUÍMICAS**

Toscano, M.; Sáez, R. & Almodóvar, G.R. (2000)

Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe, vol. 25, 423-425.



Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe
Coruña. 2000. Vol. 25, pp. 423-425

**Carbonatos hidrotermales asociados al depósito
de sulfuros masivos “Masa Valverde”
(Faja Pirítica Ibérica): Características
texturales y geoquímicas**

**Hydrothermal carbonates associated to the
massive sulfides ore deposits of
“Masa Valverde” (Iberian Pyritic Belt).
Textural and geochemical characteristics**

TOSCANO, M.; SÁEZ, R. Y ALMODÓVAR, G.R.

“Masa Valverde” constituye un depósito de sulfuros masivos detectado por geofísica y sondeos mecánicos, en base a los cuales se ha estimado unas reservas de 120 Mt, con unas leyes de 0,5% Cu, 1,3% Zn y 0,6% Pb. Se localiza en el flanco Sur del anticlinorio de Valverde del Camino y se encuentra asociado a pizarras negras en el techo del primer episodio volcánico ácido del Complejo Vulcanosedimentario. La mineralización está asociada a una intensa alteración hidrotermal, que incluye clorización, sulfidización, carbonatización, sericitización y silicificación.

La presente comunicación se dirige a la caracterización textural, mineralógica y geoquímica de los carbonatos relacionados con la alteración hidrotermal en “Masa Valverde”. Al igual que en otros depósitos de la FPI (Plimer & Carvalho, 1982; Tornos *et al.*, 1998), los carbonatos son característicos de las zonas más internas de los halos de alteración hidrotermal (Toscano *et al.*, 1993), donde aparecen asociados entre otros a clorita ferrosa, pirita y calcopirita.

Los carbonatos se encuentran distribuidos, en mayor o menor proporción, en casi todas las rocas del entorno a la mineralización, pudiéndose distinguir textural y/o composicionalmente tres tipos. En un primer grupo, se incluyen carbonatos relacionados con la alteración submarina regional de las rocas volcánicas y, en su caso, con cementos diagenéticos. Ocasionalmente, aparecen corroídos en relación con procesos posteriores. Los carbonatos asociados a la alteración hidrotermal no presentan una morfología definida y se encuentran tanto diseminados como en venillas en todos los tipos de rocas alteradas. Su distribución

está controlada básicamente por la topografía original de la zona, concentrándose en un nivel a unos 30 metros bajo la masa de sulfuros masivos. La textura más característica es la nodular, que ha nucleado sobre clorita y/o pirita, a veces framboidal, y comúnmente rodeada de clorita. Su diámetro oscila entre 1 y 5 mm, y ocasionalmente presentan una zonación concéntrica en la relación Fe/Mg. Los últimos son carbonatos posteriores a la mineralización y no son objeto de este estudio. Se presentan como cristales no zonados en venillas y su origen está en relación con la deformación hercínica y, posiblemente, posthercínica.

El análisis mediante EMP de las dos primeras generaciones permite clasificarlos esencialmente como sideritas, aunque con variación hacia términos más magnésicos y cálcicos (Fe-dolomita ó ankerita), en el caso del primer tipo de carbonatos. Los carbonatos hidrotermales presentan una relación Fe/Fe+Mg que oscila entre 0,7 y 0,9, con los términos más ferrosos hacia la zona central del sistema hidrotermal. Así mismo, estas sideritas muestran una tendencia en la relación Fe/Mg semejante a la presentada por las cloritas asociadas a procesos hidrotermales.

La composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ (analizada en los laboratorios centrales de la Universidad de Salamanca) es casi homogénea, con valores en un rango comprendido entre 15,35 y 24,14 por mil y -9,54 y -3,13 por mil (PDB), respectivamente. Los valores superiores de $\delta^{18}\text{O}$ y menores de $\delta^{13}\text{C}$ se corresponden con los carbonatos más precoces. Su composición isotópica tiene un rango casi idéntico a los carbonatos de otros depósitos de la FPI, por ejemplo Tharsis (Tornos *et al.*, 1998).

Los valores isotópicos de los carbonatos hidrotermales sugieren que la precipitación de la siderita se produjo a partir de fluidos marinos modificados con $\delta^{18}\text{O} = -2$ a $+3$. Estos valores se han calculado en función del coeficiente de fraccionamiento para la siderita de Berner & Clayton (1976) tomando como referencia una temperatura de 200°C , que es la obtenida de las pocas inclusiones fluidas que se han podido medir en carbonatos de este depósito (Toscano *et al.*, 1997). Por otra parte, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ indican un componente principal derivado del bicarbonato disuelto en el agua marina con aporte secundario de carbono orgánico oxidado. Esta segunda fuente podría derivar de las pizarras negras del muro de la mineralización.


La existencia de carbonatos hidrotermales asociados a la alteración relacionada con el depósito es poco común en yacimientos de sulfuros masivos. La precipitación de los carbonatos a una distancia casi constante del fondo marino y el carácter moderadamente alcalino de la alteración asociada sugieren la ebullición y subsecuente pérdida de CO_2 como el mecanismo más probable para el depósito de los carbonatos hidrotermales, así como de calcopirita. Estos procesos de ebullición se produjeron a una distancia relativamente pequeña del fondo marino. En la actualidad, los carbonatos aparecen sistemáticamente a unos treinta metros del muro de los sulfuros masivos. Teniendo en cuenta la compactación diagenética y el aplastamiento tectónico se pueden sugerir valores de profundidad entorno a los 100 metros por debajo de la interfase agua-sedimento.

BIBLIOGRAFÍA

- BECKER & CLAYTON (1976) Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1153-1165.
- PLIMER & CARVALHO (1982) The geochemistry of hydrothermal alteration at the Salgado copper deposit, Portugal. *Mineral. Deposita*, 17, 193-211.
- TORNOS ET AL. (1998) The Filón Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineral. Deposita*, 33, 150-169.
- TOSCANO ET AL. (1993) Hydrothermal alteration related to "Masa Valverde" massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. In: Fenoll, P., Torres-Ruiz, J., Gervilla, F. (eds) Current research in geology applied to ore deposits. University of Granada, 389-392.
- TOSCANO ET AL. (1997) Multi-stage fluid evolution in the Masa Valverde stockwork (Iberian Pyrite Belt): Evidence from fluid inclusions. SEG Neves Corvo Field Conference, Lisbon, 101.

CAPÍTULO VI

INCLUSIONES FLUIDAS



**MULTI-STAGE FLUID EVOLUTION IN THE MASA
VALVERDE STOCKWORK (IBERIAN PYRITE BELT):
EVIDENCE FROM FLUID INCLUSIONS**

Toscano, M.; Almodóvar, G.R. & Sáez (1997)


SEG Neves Corvo Field Conference, 101.



CAPÍTULO VI : Inclusiones fluidas

Debido a restricciones relativas a los derechos de autor, la ponencia que forma parte de este apartado ha sido retirada de la tesis.


- Toscano Macías, M., Ruiz de Almodovar Sel, G., Sáez Ramos, R.: "Multi-stage fluid evolution in the masa Valverde stockwork (Iberian Pyrite Belt) : evidence from fluid inclusions. En: SEG Neves Corvo Field Conference, 101, (1997).



**EVOLUCIÓN DE LOS FLUIDOS HIDROTERMALES EN LA
GÉNESIS DE LOS SULFUROS MASIVOS DE AZNALCÓLLAR
(FAJA PIRÍTICA IBÉRICA): EVIDENCIAS A PARTIR DE
INCLUSIONES FLUIDAS**

Toscano, M.; Sáez, R. & Almodóvar, G.R. (1997)

Geogaceta, vol. 21, 211-214.



Evolución de los fluidos hidrotermales en la génesis de los sulfuros masivos de Aznalcóllar (Faja Pirítica Ibérica): evidencias a partir de inclusiones fluidas

Hydrothermal fluid evolution during the genesis of the Aznalcóllar massive sulphides (Iberian Pyrite Belt): fluid inclusion evidences

M. Toscano, R. Sáez y G.R. Almodóvar

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, 21819 La Rábida (Huelva)

ABSTRACT

Fluid inclusion data from Aznalcóllar and Los Frailes stockworks indicate that hydrothermal fluids changed continuously in temperature and salinity, both in time and space. The values change from 140 to 380 °C and salinity from 0.4 to 12.4 NaCl eq. The highest values for both parameters have been found for central stockworks and later fluids. Statistic population analysis of fluid inclusion data points to three stages of hydrothermal activity, at low (<200 °C), intermediate (200-300 °C) and high temperatures (300-400 °C). Salinity values show similar variation trend with higher values for the last hydrothermal stage.

Key words: *Iberian Pyrite Belt, Aznalcóllar, Los Frailes, fluid inclusions, massive sulphide, hydrothermal alteration.*

*Geogaceta, 21 (1997), 211-214
ISSN: 0213683X*

Introducción

El distrito minero de Aznalcóllar se encuentra en el extremo Sureste de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), en la provincia de Sevilla (Fig. 1). En este área existen varios yacimientos de sulfuros masivos, de los cuales sólo Aznalcóllar y Los Frailes permanecen en explotación. Las mineralizaciones masivas son polimetálicas con predominio de estructuras bandeadas marcadas por la alternancia de bandas ricas en pirita y en esfalerita más galena. Las reservas totales superan los 130 Mt de sulfuros masivos, con unas leyes medias de 3.6 % Zn, 2 % Pb, 0.4 % Cu y 65 ppm de Ag. Además, una mineralización cuprífera aparece en las zonas de "stock-work" y muro de los sulfuros masivos. Dicha mineralización sólo se explota en el "stockwork" de Aznalcóllar, cuyas reservas originales fueron de 30 Mt con una ley media de 0.6% en Cu (Pons *et al.*, 1993).

Las mineralizaciones de sulfuros masivos están asociadas a pizarras negras que se localizan a techo de una secuencia piroclástica ácida perteneciente al primer episodio volcánico a escala regional (Sáez *et al.*, en prensa), y que conjuntamente constituyen la denominada «Serie

félsica inferior» (Fig. 1). Las rocas a techo de la mineralización son esencialmente rocas epiclásticas y dacitas porfídicas que están incluidas en la «Serie félsica superior» (Fig. 1). Las rocas volcánicas a muro de la mineralización, son tobas vítreo-cristalinas y aglomerados con cambios rápidos en el tamaño de grano, tanto vertical como lateralmente. Los componentes cristalinos son cuarzo, plagioclasa albitizada, biotita, rutilo y sericita. Los fragmentos vítreos son cloríticos y sericíticos y presentan vacuolas rellenas de cuarzo. Estas tobas también incluyen fragmentos líticos de composición dacítica.

Localmente las rocas del muro presentan una intensa alteración hidrotermal con mineralización asociada de tipo "stockwork", que representan las zonas de circulación focalizada del sistema hidrotermal. Se han distinguido dos zonas de alteración, una interna clorítica, cuya paragénesis consta de clorita chamosítica + cuarzo + pirita + calcopirita + rutilo + zircón ± siderita ± sericita ± esfalerita ± cobaltina, y una aureola externa sericítica, caracterizada por la presencia de sericita + cuarzo + rutilo + pirita + esfalerita ± clorita ± albita ± galena.

Todos estos materiales fueron afectados por deformación y metamorfismo regional de grado muy bajo durante la orogenia hercínica. La tectónica local ha dado lugar a la imbricación de láminas y, como consecuencia de ello, es frecuente la superposición de zonas de "stockwork" sobre láminas de sulfuros masivos (Almodóvar *et al.*, en prensa).

tados por deformación y metamorfismo regional de grado muy bajo durante la orogenia hercínica. La tectónica local ha dado lugar a la imbricación de láminas y, como consecuencia de ello, es frecuente la superposición de zonas de "stockwork" sobre láminas de sulfuros masivos (Almodóvar *et al.*, en prensa).

Petrografía y Microtermometría

El estudio de inclusiones fluidas se ha realizado en cuarzo de venas de los "stockworks" de Aznalcóllar y Los Frailes. Para ello, se han seleccionado inclusiones primarias de acuerdo con los criterios propuestos por Roedder (1984).

El estudio microtermométrico ha sido llevado a cabo con una platina LINKAM®TM-600. El número total de inclusiones medidas fue 775, que corresponden a ocho muestras (tres de Aznalcóllar y cinco de Los Frailes) de tres sectores diferentes del "stockwork": zona profunda, zona intermedia a superficial y zona periférica. En la mayoría de las muestras, se observan varias fases de mineralización sobrepuesta (Almodóvar *et al.*, 1994). En todas ellas, las inclusiones

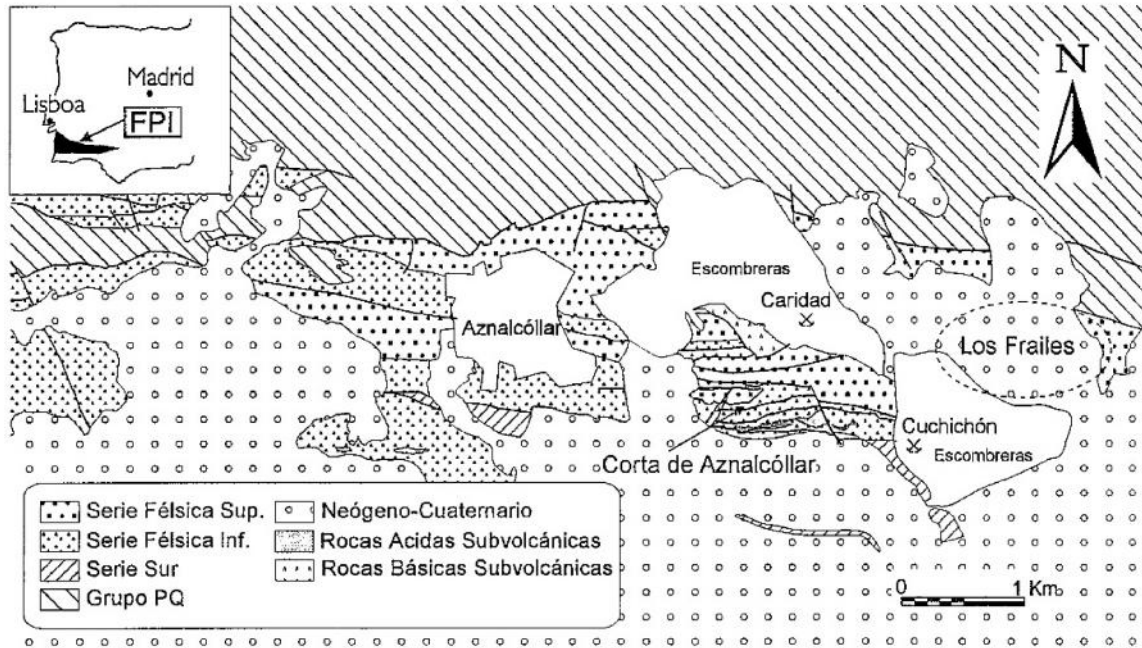


Fig. 1.- Mapa geológico del distrito de Aznalcóllar con la localización de las cortas de Aznalcóllar y Los Frailes (modificado de Almodóvar *et al.*, en prensa).

Fig. 1.- Geological map of the Aznalcóllar district with the location of the Aznalcóllar and Los Frailes open pits (modified from Almodóvar *et al.*, in press).

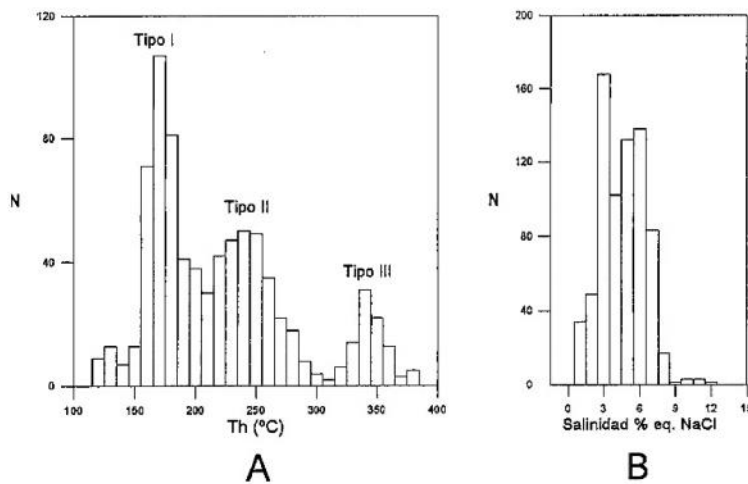


Fig. 2.- Histogramas de datos microtemométricos de la inclusiones fluidas: A) Th; B) salinidad (modificado de Almodóvar *et al.*, en prensa).

Fig. 2.- Histograms of microthermometric fluid inclusions data: A) Th; B) salinity (modified from Almodóvar *et al.*, in press).

muestran características texturales muy similares. La morfología general es elipsoidal y de tamaño pequeño (5-20 μ m). La mayoría son bifásicas (L+V)

con un índice de relleno comprendido entre 0.4 y 0.95. Localmente se han observado inclusiones trifásicas (L+S+V). Estas últimas no han sido

consideradas en la discusión posterior, ya que muestran evidencias de cambios post-captura.

En función de su posición relativa dentro de las venas de cuarzo y sus datos microtermométricos, las inclusiones fluidas estudiadas han sido clasificadas en tres tipos. En la figura 2 se representan los histogramas de Th y salinidad para los tres tipos determinados.

Las inclusiones del tipo I se encuentran esencialmente próximas a las salbandas de las venas de cuarzo, su temperatura de homogeneización (Th) está comprendida entre 139 y 214 °C, y su salinidad entre 0.4 y 7.2% eq. NaCl. El valor estadístico medio de la salinidad de estas inclusiones es de 3.8% eq. NaCl, próximo a la salinidad del agua marina (3.2% eq. NaCl).

Las inclusiones del tipo II, están localizadas en una posición intermedia de las venas, presentan Th entre 203 y 299°C, con un valor medio de 245°C, y una salinidad media próxima al 5% eq. NaCl (1.2 a 8.3% eq. NaCl). La aparición de clatratos durante el estudio microtermométrico, en algunas de estas inclusiones, pone de manifiesto la pre-

sencia de CO₂.

Las inclusiones del tipo III son las más comunes en las zonas centrales de las venas. En la mayoría de los casos, son inclusiones aisladas que generalmente homogenizan a líquido. La Th varía entre 306 y 384 °C y la salinidad entre 4.3 y 12.4% eq. NaCl, con valores medios próximos al 6 % eq. NaCl.

Discusión y Conclusiones

Las salinidades y temperaturas obtenidas son similares a las que se conocen para depósitos vulcanosedimentarios de sulfuros masivos actuales y antiguos (Pisutha-Arnold and Ohmoto, 1983; Rona, 1984; Von Damm, 1990). Los sistemas actuales también se caracterizan por un amplio rango de variación en temperatura y salinidad (Fig. 3), en los que se suelen identificar (Herzig and Hannington, 1995) al menos dos asociaciones minerales, una de baja temperatura (< 300°C) y otra de alta (>300 °C). El fluido hidrotermal es esencialmente agua marina modificada, aunque en algunos casos también se ha propuesto la participación de fluidos meteóricos y magmáticos (Rona, 1984).

En función de los valores de salinidad obtenidos, los fluidos hidrotermales relacionados con la génesis de los yacimientos de Aznalcóllar se pueden interpretar como soluciones derivadas de agua marina. Esta interpretación es consistente con los datos de geoquímica isotópica de oxígeno e hidrógeno obtenidos para otros yacimientos de la FPI (Munhà *et al.*, 1986). El aumento de salinidad es consecuencia de un elevado grado de interacción con las rocas, que implica pérdida de agua e incremento de la proporción de solutos, durante reacciones de hidratación/hidrólisis. Las inclusiones menos salinas pueden ser explicadas en términos de dilución de agua marina con aguas

Fig. 4.- Diagrama de Th - salinidad. Nótese que cada población corresponde con una determinada posición en relación con la geometría original de las zonas de stockwork y de los sulfuros masivos (modificado de Almodóvar *et al.*, en prensa).

Fig. 4.- Fluid inclusion Th vs. salinity diagram. Note that each one of the fluid inclusion populations correspond to a roughly definite position with regard to the deduced original geometry of stockwork zones and sulphide masses (modified from Almodóvar *et al.*, in press).

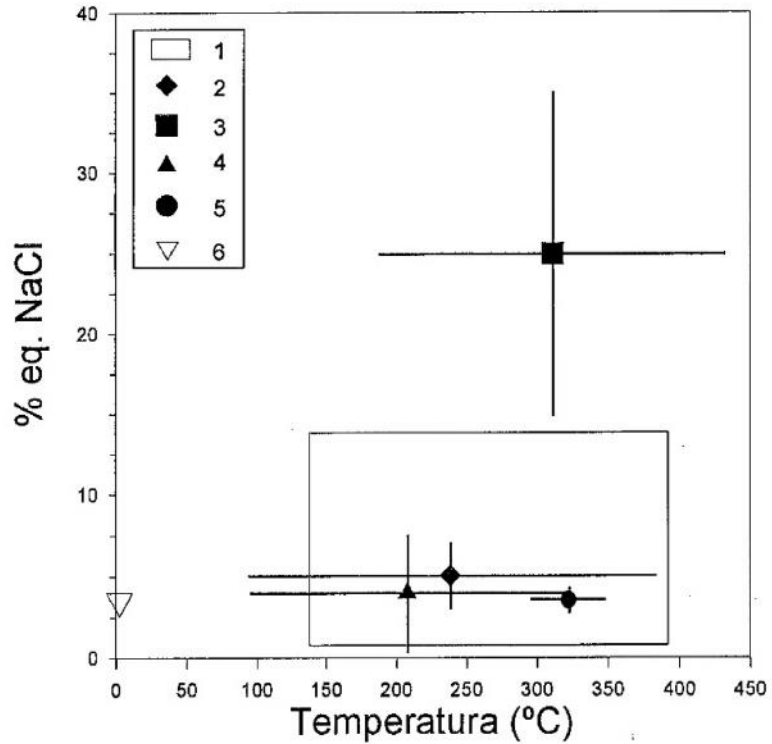
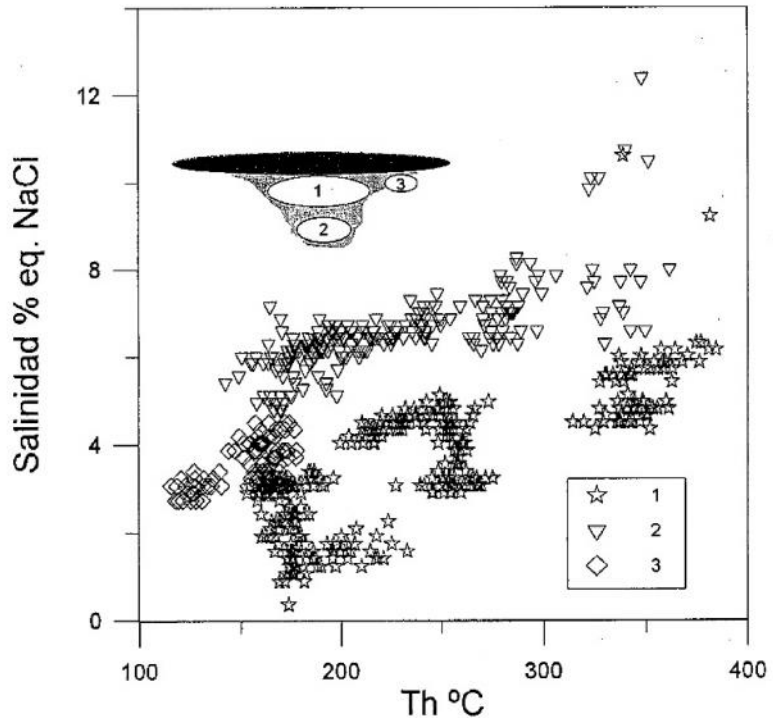


Fig. 3.- Comparación de los datos obtenidos para Aznalcóllar con depósitos actuales, antiguos y el agua marina oceánica (datos de la literatura). 1.- Aznalcóllar. 2.- Fumarolas oceánicas. 3.- Mar Rojo. 4.- Depósitos de sulfuros masivos de Kuroko. 5.- Depósitos de sulfuros masivos de Chipre. 6.- Agua marina.

Fig. 3.- Comparison of Aznalcóllar data with present-day deposits, ancient deposits and seawater (data from literature). 1.- Aznalcóllar. 2.- Deep oceanic vents. 3.- Red sea. 4.- Kuroko deposits. 5.- Cyprus deposits. 6.- Seawater.



meteoricas o condensación de fluidos ricos en vapor que fueron originados mediante procesos de ebullición. Procesos similares han sido descritos en sistemas actuales (Rona, 1988; Humphris *et al.*, 1995).

En el gráfico salinidad vs Th (Fig. 4) se observa que la salinidad y Th aumentan con la profundidad, esto es con la distancia relativa a la base de las masas de sulfuros masivos. Temperatura y salinidad también aumentan desde la periferia hacia las zonas internas del sistema hidrotermal. Estas variaciones podrían estar relacionadas con procesos de mezcla de fluidos, aunque los datos disponibles no permiten una mayor precisión.

La variación en las características físico-químicas entre las inclusiones de tipo I, II y III, es indicativa de una evolución temporal de los fluidos hidrotermales con aumento de la temperatura y de la salinidad. De una manera general, el estudio de las inclusiones fluidas indica una actividad hidrotermal polifásica desarrollada en tres etapas, una de baja temperatura a menos de 200 °C, otra a temperatura intermedia entre 200 y 300 °C, y una

última de alta temperatura entre 300 y 400°C.

Esta evolución temporal y espacial de los fluidos muestra un paralelismo con la evolución de las paragénesis minerales de los sulfuros masivos y del "stockwork" (Almodóvar *et al.*, en prensa). Las etapas I y II dieron lugar a la formación de la mayoría de los sulfuros masivos incluyendo las asociaciones piríticas y polimetálicas, mientras que la etapa III fué la responsable de la mineralización rica en cobre.

Agradecimientos

Este estudio fué financiado por el contrato BRE2-CT92-0299 de la CCE y el grupo de investigación RNM 0198 de la Junta de Andalucía. Los autores agradecen a BOLIDEN - APIRSA las facilidades dadas para el trabajo de campo y la toma de muestras. También expresamos nuestro agradecimiento a R. W. Nesbitt y S. Roberts por la colaboración prestada a M. Toscano durante su estancia en el Departamento de Geología de la Universidad de Southampton.

Referencias

- Almodóvar, G.R., Sáez, R., Pons, J.M., Maestro, A., Toscano, M. y Pascual, E. (en prensa): *Mineral Deposita*.
- Herzig, P.M. y Hannington, M.D. (1995): *Ore Geol. Rev.*, 10: 95-115.
- Humphris, S.E., Herzig, P.M., Miller, D.J. *et al.* (1995): *Nature*, 377: 712-716.
- Munhá, J., Barriga, F.J.A.S. y Kerrich, R. (1986): *Econ. Geol.*, 81: 530-552.
- Pisutha-Armond, V. y Ohmoto, H. (1983): *Econ. Geol. Monograph*, 5: 523-558.
- Pons, J.M., Sáez, R., Almodóvar, G.R. *et al.* (1993): *Symposium on the polymetallic sulphides of the Iberian Pyrite Belt, Evora, Portugal*, 19.1- 19.15.
- Roedder, E. (1984): Fluid Inclusions. *Min. Soc. Amer., Reviews in Mineralogy* 12.
- Rona, P.A. (1984): *Earth. Sci. Rev.* 20, 1-104.
- Rona, P.A. (1988): *Can. Mineral.*, 26: 431-466.
- Sáez, R., Almodóvar, G.R. y Pascual, E. (1996): *Ore. Geol. Rev.*, 11: 429-457.
- Von Damm, K.L. (1990): *Earth Planet. Sci.*, 18: 173-204.

CAPÍTULO VII

CIRCONES HIDROTERMALES

CAPÍTULO VII : Circones hidrotermales

Los artículos que forman parte de este apartado han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a los derechos de autor. En sustitución del artículo ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace al texto completo y resumen.

- Toscano Macías, M., Pascual Martínez, E., Nesbitt, R.W., Ruiz de Almodóvar Sel, G., Sáez Ramos, R., Donaire Romero, T.: "Geochemical discrimination of hydrothermal and igneous zircon in the Iberian Pyrite Belt, Spain". *Ore Geology Reviews*. Vol. 56, págs. 301–311, (2014). DOI: 10.1016/j.oregeorev.2013.06.007

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.06.007>

RESUMEN:

Intensely altered, felsic volcanic/subvolcanic rocks located at VHMS footwalls in the Aznalcóllar Mining District, Iberian Pyrite Belt, Spain, contain both igneous and hydrothermal zircon grains according to textural evidence. In order to discriminate their respective features, we present a detailed description showing that these contrasting textural characteristics can be correlated with distinctly different chemical compositions. In comparison with igneous zircons, EMP study shows that hydrothermal zircon grains have lower SiO₂ and ZrO₂ contents, whereas they are enriched in P₂O₅, Al₂O₃, Y₂O₃ and CaO. On the other hand, LA-ICPMS study shows that the REE patterns of hydrothermal zircons strongly differ from those of igneous ones in that: a) hydrothermal zircons are highly enriched in REE; b) they display patterns with maximum values for intermediate REE, often showing TbN/YbN ratios > 1, and c) hydrothermal zircon grains do not display Ce or Eu anomalies, which are widespread in igneous zircons. We conclude that these chemical differences are consistent with zircon–xenotime solid-solution having reached here values close to a 10 mol%, which represent the maximum possible degree of xenotime substitution according to the available experimental data. The absence of Ce and Eu anomalies is explained according to the particular characteristics of the hydrothermal environment during intense footwall alteration, involving temperatures up to 350 °C and destruction of plagioclase or other Eu²⁺-hosting minerals. We suggest that discrimination of hydrothermal zircons may open new ways in dating hydrothermal zircons in VHMS and other mineralized areas related to intense hydrothermal alteration.

- Nesbitt, R.W., Pascual Martínez, E., Fanning, C.M, Toscano Macías, M., Sáez Ramos, R., Ruiz de Almodóvar Sel, G.: "U–Pb dating of stockwork zircons from the eastern Iberian Pyrite Belt". Journal of the Geological Society. Vol. 156, 7-10, (1999). DOI: 10.1144/gsjgs.156.1.0007

Enlace al texto completo del artículo

<http://jgs.lyellcollection.org/content/156/1/7.short>

RESUMEN:

Zircons found in the stockwork zones of the massive sulphide Los Frailes deposit, Iberian Pyrite Belt, are interpreted to have grown during the hydro-thermal alteration of host felsic volcanic rocks. Ion microprobe (SHRIMP) dating gives a $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age of 345.7 ± 4.6 Ma (2σ) and together with published spore data from the deposit suggest an age of uppermost Devonian to lowermost Carboniferous. Stockwork zircons offer the possibility of precisely defining the emplacement ages of these giant sulphide accumulations over the whole Pyrite Belt and from this will emerge estimates of the thermal budget necessary to generate the deposits.



**GEOCHEMICAL DISCRIMINATION OF HYDROTHERMAL
AND IGNEOUS ZIRCON IN THE IBERIAN PYRITE BELT,
SPAIN**

Toscano, M.; Pascual, E.; Nesbitt, R.W.; Almodóvar, G.R.; Sáez, R. &
Donaire, T. (2014)

Ore Geology Reviews, vol. 56, 301-311.



**U-Pb DATING OF STOCKWORK ZIRCONS FROM
EASTERN IBERIAN PYRITE BELT**

Nesbitt, R.W.; Pascual, E.; Fanning, C.M.;
Toscano, M.; Sáez, R. & Almodóvar, G.R. (1999)

Journal of the Geological Society, London, vol 156, 7-10



CAPÍTULO VIII

MODELO GENÉTICO

CAPÍTULO VIII : Modelo genético

Los artículos que forman parte de este apartado han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a los derechos de autor. En sustitución del artículo ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace al texto completo y resumen.

- Valenzuela Aznar, A., Donaire Romero, T., Pin, C., Toscano Macías, M., Hamilton, M.A., Pascual Martínez, E.: "Geochemistry and U–Pb dating of felsic volcanic rocks in the Riotinto–Nerva unit, Iberian Pyrite Belt, Spain: crustal thinning, progressive crustal melting and massive sulphide genesis". *Journal of the Geological Society*. Vol. 168, págs. 717-731, (2011). DOI: 10.1144/0016-76492010-081

Enlace al texto completo del artículo:

<http://jgs.lyellcollection.org/content/168/3/717.abstract>

RESUMEN:

We present new geochemical, Sm–Nd and U–Pb data on the felsic volcanic rocks containing the world-class volcanic-hosted massive sulphide deposits in the Riotinto–Nerva unit, Iberian Pyrite Belt, Spain. Three new U–Pb ages from older plagioclase–quartz–phyric dacites and plagioclase–phyric rhyolites to youngest plagioclase–quartz–phyric rhyolites indicate a time span for felsic volcanism ranging from 351.5 ± 0.4 to 345.7 ± 0.6 Ma. The youngest felsic rocks exhibit lower ϵ_{Nd} , as well as contrasting Ti, Sr, Zr, Hf and Eu/Eu* values. We interpret that in the Riotinto–Nerva unit crustal melting successively affected shallower, more evolved horizons in the crust. Progressive crustal melting is consistent with current interpretations of the Iberian Pyrite Belt in terms of a late Devonian–Early Carboniferous transtensional setting, coupled with underplating by basic magma. We suggest that low ϵ_{Nd} , evolved crustal magmatism could be used as a proxy in studies of the genesis of these and possibly other Phanerozoic massive sulphide deposits.

- Sáez Ramos, R., Pascual Martínez, E., Toscano Macías, M., Almodóvar Sel, G.: "The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits". *Mineralium Deposita*. Vol. 34, págs. 549-570, (1999). DOI: 10.1007/s001260050220

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1007/s001260050220>


RESUMEN:

The Iberian Pyrite Belt, located in the SW Iberian Peninsula, contains many Paleozoic giant and supergiant massive sulphide deposits, including the largest individual massive sulphide bodies on Earth. Total ore reserves exceed 1500 Mt, distributed in eight supergiant deposits (>100 Mt) and a number of other smaller deposits, commonly with associated stockwork mineralizations and footwall alteration haloes. Massive sulphide bodies largely consist of pyrite, with subordinated sphalerite, galena and chalcopyrite and many other minor phases, although substantial differences occur between individual deposits, both in mineral abundance and spatial distribution. These deposits are considered to be volcanogenic, roughly similar to volcanic-hosted massive sulphides (VHMS). However, our major conclusion is that the Iberian type of massive sulphides must be considered as a VHMS sub-type transitional to SHMS.

This work is an assessment of the geological, geochemical and metallogenic data available up to date, including a number of new results. The following points are stressed; (a) ore deposits are located in three main geological sectors, with the southern one containing most of the giant and supergiant orebodies, whereas the northern one has mainly small to intermediate-sized deposits; (b) ore deposits differ one from another both in textures and mineral composition; (c) Co and Bi minerals are typical, especially in stockwork zones; (d) colloidal and other primary depositional textures are common in many localities; (e) a close relation has been found between ore deposits and some characteristic sedimentary horizons, such as black shales. In contrast, relationships between massive sulphides and cherts or jaspers remains unclear; (f) footwall hydrothermal alterations show a rough zoning, the inner alteration haloes being characterized in places by a high Co/Ni ratio, as well as by mobility of Zr, Y and REE; (g) $\delta^{18}\text{O}$ and D values indicate that fluids consist of modified seawater, whereas $\delta^{34}\text{S}$ data strongly suggest the participation of bacterial-reduced sulphur, at least during some stages of the massive sulphide genesis, and (h) lead isotopes suggest a single (or homogenized) metal source, from both the volcanic piles and the underlying Devonian rocks (PQ Group).

It is concluded that, although all these features can be compatible with classical VHMS interpretations, it is necessary to sketch a different model to account for the IPB characteristics. A new proposal is presented, based on an alternative association between massive sulphide deposits and volcanism. We consider that most of the IPB massive orebodies, in particular the giant and supergiant ones, were formed during pauses in volcanic activity, when hydrothermal activity was triggered by the ascent and emplacement of late basic magmas. In these conditions, deposits formed which had

magmatic activity as the heat source; however, the depositional environment was not strictly volcanogenic, and many evolutionary stages could have occurred in conditions similar to those in sediment-hosted massive sulphides (SHMS). In addition, the greater thickness of the rock pile affected by hydrothermal circulation would account for the enormous size of many of the deposits.



**GEOCHEMISTRY AND U-Pb DATING OF FELSIC VOLCANIC
ROCKS IN THE RIOTINTO-NERVA UNIT, IBERIAN PYRITE
BELT, SPAIN: CRUSTAL THINNING, PROGRESSIVE
CRUSTAL MELTING AND MASSIVE SULPHIDE GENESIS**

Valenzuela, A.; Donaire, T.; Pin, C.; Toscano, M.;
Hamilton, M.A. & Pascual, E. (2011)

Journal of the Geological Society, London, vol 168, 717-731.





**THE IBERIAN TYPE OF VOLCANO-SEDIMENTARY
MASSIVE SULPHIDE DEPOSITS**

Sáez, R.; Pascual, E.; Toscano, M. & Almodóvar, G.R. (1999)

Mineralium Deposita, vol. 34, 549-570.



CAPÍTULO IX

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES DISCUSSION AND CONCLUSIONS

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El estudio sistemático de la alteración hidrotermal asociada al muro de los yacimientos de sulfuros masivos supergigantes de Masa Valverde (120 Mt @ 0,50% Cu 0,60% Pb 1,50% Zn) y Aznalcóllar-Los Frailes (161Mt @ 0,44% Cu 1,43% Pb 2,70% Zn) se ha enfocado en la identificación de las firmas mineralógicas y geoquímicas de la alteración hidrotermal sobreimpuestas sobre las rocas volcánicas y sedimentarias del encajante, que pueden ser utilizadas como herramienta de exploración.

Estos depósitos comparten los rasgos generales de los principales depósitos de la FPS, tales como una secuencia estratigráfica general, tipología del vulcanismo, geoquímica de las rocas volcánicas, estilo tectónico, modelo de alteración y mineralogía de menas. Los trabajos sobre alteración hidrotermal previos realizados a nivel regional ([García Palomero, 1980](#); [Barriga, 1983](#); [Costa, 1996](#); [Relvas, 2000](#); [Sánchez-España, 2000](#)) indican que existe una importante alteración hidrotermal relacionada con los procesos de mineralización de los VHMS, modificando esencialmente a las rocas volcánicas, aunque reconocen la complejidad de la distribución de ésta.

La alteración general consiste en un núcleo clorítico rodeado de un halo sericítico, siendo el cuarzo un mineral omnipresente en ambos halos. El muro de Masa Valverde presenta un núcleo clorítico, con ripidolita, siderita y moscovita rica en Ba, rodeada por un halo sericítico, con predominantemente cuarzo y sericita de Ba-K-Na. Por otra parte, la alteración de muro en el distrito de Aznalcóllar presenta una zonación aproximadamente concéntrica, con un núcleo clorítico, principalmente ripidolita, y una zona periférica sericítica celadonítica, semejante a la presente a nivel regional, que hace pensar que ha sufrido procesos de reequilibrio durante el metamorfismo regional de bajo grado. Otros procesos de alteración, entre los que se incluye silicificación, sulfidización y carbonatización son comunes en ambas zonas de alteración.

Esta alteración es considerada un proceso multietapa, en el que la silicificación precede tanto a la sericitización como a la cloritización. Este complejo proceso produjo en un inicio el reemplazamiento de anfíboles, feldespatos, biotita y fragmentos de roca. La cloritización eliminó casi todas las texturas originales, mientras que la sericitización afecta esencialmente a la matriz y a algunos feldespatos.

Fuera de las zonas intensamente alteradas y deformadas se reconoce que las rocas volcánicas originalmente eran dacitas y/o riolitas, compuestas por cuarzo, feldespato K, plagioclasa, biotita, clorita, epidota, carbonato y/o sericita, que representan una asociación mineral típica de rocas con alteración regional. A nivel regional, la alteración está marcada por cloritización, albitización y sericitización en rocas félsicas y cloritización esencialmente en rocas máficas. Aunque el ulterior metamorfismo y deformación postmineralización afecta a las texturas primarias, aún son reconocibles bajo el microscopio texturas tan delicadas como las perlíticas o “*fiamme*”.

Las diferencias en la intensidad de la alteración quedan marcadas por la asociación mineral, así como por la composición de los filosilicatos. Las sericitas paragoníticas han sido identificadas en zonas internas del stockwork de Masa Valverde. Esta observación contradice su potencial uso como marcador de características de zonas ultraperiféricas de los halos de alteración, que puede aparecer hasta a distancias superiores al kilómetro desde la posición de la masa de sulfuros, mientras que las micas ricas en Ba suelen aparecer hacia las zonas más internas de los sistemas hidrotermales.

La composición de las cloritas en ambos yacimientos es ripidolítica. La relación Fe/Fe+Mg de estas cloritas aumenta hacia el interior del original sistema hidrotermal, mientras que disminuye la relación Si/Al en la misma dirección. Sin embargo, [Leistel et al. \(1994\)](#), han encontrado la tendencia opuesta en el área de Riotinto. [McLeod & Stanton \(1984\)](#) sugieren que el enriquecimiento en Fe de las cloritas está relacionado con las mineralizaciones ricas en Cu y las magnésicas con un enriquecimiento en Zn en la mineralización. En ambos depósitos, esta alteración hidrotermal está asociada al depósito de sulfuros diseminados y/o en venillas, que presentan una gradación desde un núcleo más cuprífero hasta los halos externos donde predominan la mineralización rica en Zn+Pb. En cualquier caso, esta transición es gradacional, presentando un tamaño variable en cada uno de los depósitos estudiados.

La zona clorítica se caracteriza por un intenso lixiviado de Ca, Na y K y un enriquecimiento en Al, Fe y Mg, mientras que en la zona sericítica muestra lixiviado de Na y Ca acompañado por un significativo enriquecimiento en K y Al. Las rocas de la zona de alteración clorítica están enriquecidas en Co con respecto al Ni. Quedando marcadas las zonas de más intensa alteración hidrotermal en la que la mayoría de los elementos químicos se comportan como móviles, incluyendo TRR, Zr, Y o Hf, que comúnmente son considerados inmóviles. De acuerdo con ello, los diagramas

geoquímicos de clasificación de rocas basados en la asunción de que estos elementos son inmóviles (p. ej., para indicar el ambiente geodinámico del vulcanismo) deben ser utilizados con precaución (Pascual *et al.*, 1996). En consecuencia, sólo rocas totalmente desligadas del entorno de las mineralizaciones pueden ser usadas con esa finalidad.

La movilidad del Zr queda evidenciada texturalmente por la presencia de cristales disueltos durante el proceso de alteración hidrotermal, así como la precipitación de circones durante el mismo proceso. La alteración hidrotermal se produjo en un sistema en el que tanto TRR como Zr fueron movilizados, y eventualmente precipitaron (Nesbitt *et al.*, 1999). Los procesos de disolución han quedado marcados por la presencia de bordes corroídos, que a menudo cortan la zonación interna de los cristales. Mientras que los procesos de precipitación quedan marcados por texturas de recrecimiento y por la neoformación de cristales de circón que incluyen fases minerales típicas de la alteración hidrotermal. No obstante, aunque la movilidad de estos elementos tradicionalmente considerados inmóviles queda demostrada, no ha sido posible evaluar la escala de esta migración.

Estos circones hidrotermales se caracterizan por presentar una alta concentración en TRR intermedias y pesadas, y por carecer de anomalías en Eu y Ce (Toscano *et al.*, 2014). La ausencia de anomalía en europio puede ser explicada por la completa destrucción de los feldespatos en la zona clorítica, incorporándose el Eu a un fluido hidrotermal moderadamente ácido (Wood, 1990; Wood & Williams-Jones, 1994). La disponibilidad estas TRR durante el proceso hidrotermal se produjo durante el proceso de alteración clorítica, cuyos datos sugieren que la movilidad de TRR, Y, Zr y P fue muy intensa, como refleja la correlación entre la abundancia de estos elementos con relaciones indicadoras de la intensidad de alteración (Almodóvar *et al.*, 1995; Pascual *et al.*, 1996; Almodóvar *et al.*, 1998). Por consiguiente, es plausible sugerir una elevada concentración en estos elementos “inmóviles” en las soluciones hidrotermales. La precipitación de circones hidratados constituyó, por lo tanto, una trampa para estos elementos en disolución. Además, se han identificado coronas de xenotima alrededor de circones ígneos que se encuentran en la zona de alteración clorítica, corona que está ausente en los circones hidrotermales. Toscano *et al.* (2014) sugieren que parte de las TRR liberadas en la zona clorítica se habría incorporado a la estructura de los circones hidrotermales, mientras que en aquellos puntos en los que existen circones ígneos estables se habría formado un halo de xenotima alrededor de ellos. Estos circones hidrotermales de la FPS pueden ser identificados geoquímicamente en base a su contenido en TRR. También pueden ser

discriminados no sólo por su contenido en TRR ligeras, sino también por la carencia de anomalías de Eu y Ce, así como por su textura.

Los fluidos hidrotermales han sido caracterizados mediante ecuaciones de equilibrio mineral, relaciones isotópicas e inclusiones fluidas. En Masa Valverde y Aznalcóllar-Los Frailes, el estudio de inclusiones fluidas ha llevado a distinguir tres generaciones de fluidos asociados a la actividad hidrotermal (ver tabla III), así como fluidos de un origen eminentemente metamórfico.

Tabla III. Resumen de los datos de temperatura de homogeneización (T_h) y salinidad de las inclusiones fluidas

Datos de Masa Valverde		
<i>Tipo</i>	<i>T_h °C</i>	<i>Salinidad %NaCl eq.</i>
I	139-217	3,4-6,6
II	172-305	1,9-11,6
III	292-387	1,4-12,4
Datos de Aznalcóllar-Los Frailes		
<i>Tipo</i>	<i>T_h °C</i>	<i>Salinidad %NaCl eq.</i>
I	139-214	0,4-7,2
II	203-299	1,2-8,3
III	306-384	4,3-12,4

Este intervalo de temperaturas difiere con las temperaturas obtenidas a partir del geotermómetro de [Walshe \(1986\)](#) que son de 217 a 248°C para Masa Valverde y 240-272°C para Aznalcóllar-Los Frailes.

En función de los valores de salinidad obtenidos, los fluidos hidrotermales relacionados con la génesis de estos yacimientos se pueden interpretar como soluciones derivadas de agua marina. Esta interpretación es consistente con los datos de geoquímica isotópica de oxígeno e hidrógeno obtenidos para muestras de

Aznalcóllar-Los Frailes y otros yacimientos de la FPI (Munhá *et al.*, 1986; Relvas *et al.*, 2006a), así como con los datos isotópicos de oxígeno y carbono en Masa Valverde (Toscano *et al.*, 2002). El aumento de salinidad es parcialmente consecuencia de un elevado grado de interacción con las rocas, que implica pérdida de agua e incremento de la proporción de solutos, durante reacciones de hidratación/hidrólisis. Las inclusiones menos salinas pueden ser explicadas en términos de dilución de agua marina con aguas meteóricas o condensación de fluidos ricos en vapor que fueron originados mediante procesos de ebullición. Procesos similares han sido descritos en sistemas actuales (Rona, 1988; Humphris *et al.*, 1995). Las evidencias de ebullición en ambos depósitos permite determinar la existencias de una columna de agua de aproximadamente unos 1500 metros por encima de la mineralización.

Existe una clara correlación positiva entre T_h y salinidad, que aumentan con la profundidad, esto es, con la distancia relativa a la base de las masas de sulfuros masivos. Temperatura y salinidad también aumentan desde la periferia hacia las zonas internas del sistema hidrotermal. Estas variaciones podrían estar relacionadas con procesos de mezcla de fluidos, aunque los datos disponibles no permiten una mayor precisión. Por otra parte, los datos geotermométricos indican una disminución de la temperatura durante las últimas etapas de los procesos hidrotermales, que han evolucionado espacial y temporalmente dentro del sistema hidrotermal.

Las salinidades y temperaturas obtenidas son similares a las que se conocen para depósitos VHMS actuales y antiguos (Pisutha-Arnold & Ohmoto, 1983; Rona, 1984; Von Damm, 1990). Los sistemas actuales también se caracterizan por un amplio rango de variación en temperatura y salinidad, en los que se suelen identificar (Herzig & Hannington, 1995) al menos dos asociaciones minerales, una de baja temperatura (< 300°C) y otra de alta (>300 °C). En casi todos los depósitos indicados, el fluido hidrotermal es esencialmente agua marina modificada, aunque en algunos casos también se ha propuesto la participación de fluidos meteóricos y/o magmáticos (Rona, 1984).

La variación en las características físico-químicas entre las inclusiones de tipo I, II y III, es indicativa de una evolución temporal de los fluidos hidrotermales con aumento progresivo de la temperatura y de la salinidad. De una manera general, el estudio de las inclusiones fluidas indica una actividad hidrotermal polifásica desarrollada en tres etapas, una de baja temperatura a menos de 200 °C, otra a temperatura intermedia entre 200 y 300 °C, y una última de alta temperatura entre

300 y 400°C. Esta evolución temporal y espacial de los fluidos muestra un paralelismo con la evolución de las paragénesis minerales de los sulfuros masivos y del stockwork (Almodóvar *et al.*, 1998). Las etapas I y II dieron lugar a la formación de la mayoría de los sulfuros masivos incluyendo las asociaciones piríticas y polimetálicas, mientras que la etapa III fue la responsable de la mineralización rica en cobre.

Por otra parte, los valores isotópicos de oxígeno de los carbonatos hidrotermales presentes a muro de la mineralización masiva sugieren que la precipitación de la siderita se produjo a partir de fluidos marinos modificados, mientras que los valores de C indican un componente principal derivado del bicarbonato disuelto en el agua marina con aporte secundario de carbono orgánico oxidado (Toscano *et al.*, 2002). Esta segunda fuente podría derivar de las pizarras negras presentes en el muro de la mineralización.

La existencia de carbonatos hidrotermales asociados a la alteración relacionada con el depósito es poco común en yacimientos de sulfuros masivos de la FPS, como el depósito de Lagoa Salgada (Oliveira *et al.*, 2011). La precipitación de los carbonatos a una distancia casi constante del fondo marino, como es el caso de Masa Valverde, y el carácter moderadamente alcalino de la alteración asociada sugieren la ebullición y subsecuente pérdida de CO como el mecanismo más probable para el depósito de los carbonatos hidrotermales, así como de calcopirita. Este proceso de dezmecla es apoyado por evidencias geotermométricas y texturales.

Estos procesos de ebullición se produjeron a una distancia relativamente pequeña del fondo marino. En la actualidad, los carbonatos aparecen sistemáticamente a unos treinta metros del muro del depósito de sulfuros masivos Masa Valverde. Teniendo en cuenta la compactación diagenética y el aplastamiento tectónico se pueden sugerir valores de profundidad entorno a los 100 metros por debajo de la interfase agua-sedimento.

En general, se acepta que la precipitación directa de los fluidos hidrotermales moderadamente ácidos sobre el fondo marino no es un mecanismo eficiente para la formación de depósitos de elevado tamaño (Rona, 1984; Lydon, 1988), a excepción de aquellos medios en los que están implicadas soluciones muy salinas como en el mar Rojo (Mustafa *et al.*, 1984). Los datos aportados por las inclusiones fluidas en Masa Valverde y Aznalcóllar-Los Frailes no hacen posible este último modelo, aunque dicho modelo ha sido sugerido para otros yacimientos de la FPS, como Riotinto (Solomon *et al.*, 1980, 2002). Por consiguiente, se requiere de un mecanismo o elemento que actúe como una barrera semejante a las presentes en los

VMS actuales (Peter & Scott, 1988). En el caso de la FPS, se ha sugerido que puede corresponder a una capa silíceo (Barriga, 1983) o un nivel de pizarras negras (Sáez *et al.*, 1999). Las evidencias texturales sugieren que los sulfuros masivos se formarían, en parte, por precipitación y reemplazamiento dentro del nivel encajante de la mineralización, esencialmente, aprovechando la existencia de niveles con una porosidad diferencial, que favorecería un reemplazamiento con un mayor desarrollo horizontal y consecuentemente extendiendo la alteración hidrotermal.

Para explicar el tamaño de los depósitos de sulfuros masivos en la FPS y, en particular, Masa Valverde y Aznalcóllar-Los Frailes, se requiere una fuente de calor significativa y un modelo plausible implica un ascenso mantélico relacionado con un adelgazamiento cortical (Boulter, 1996; Sáez *et al.*, 1999, Valenzuela *et al.*, 2011a). La evaluación del aporte térmico y, por lo tanto, la posible fuente requiere información sobre el momento en el que se produjo la actividad volcánica y el hidrotermalismo a lo largo de los más de 200 kilómetros de la FPS. Valenzuela *et al.* (2011a) sugiere que las sucesivas etapas de magmatismo félsico estuvieron relacionadas con la fusión de niveles corticales progresivamente más superficiales en un ambiente geodinámico transtensional, coetáneo con la existencia de una enorme cantidad de rocas básicas bajo la corteza. Esta interpretación implica un adelgazamiento cortical, que es consistente con las interpretaciones tectónicas (Silva *et al.*, 1990; Quesada, 1991) y las evidencias geofísicas (Simancas *et al.*, 2003).

Toda la actividad hidrotermal comenzó poco después de que finalizase la actividad volcánica desencadenada por el aumento del gradiente geotérmico debido al ascenso de los magmas básicos (Sáez *et al.*, 1999; Valenzuela *et al.*, 2011a). Estos magmas favorecieron el magmatismo regional, de composición dacítica a riolítica, que se produjeron a partir de magmas parentales dacíticos (Valenzuela *et al.*, 2011b). Esta primera fase estuvo dominada por un flujo de fluidos difuso a baja temperatura, que pudo haber depositado sulfuros diseminados, principalmente, piritita. Progresivamente, el sistema adquiriría progresivamente una mayor temperatura, y la circulación se haría más compleja, por la variación constante de temperatura en el sistema hidrotermal. En este episodio se prevé que se desarrolló la principal etapa de mineralización polimetálica sobre la anterior pirítica. Una última etapa, sobreimpone la mineralización rica en cobre, que contiene también bismuto. Esta fase se correlacionaría con la última fase descrita por Marcoux *et al.* (1996) siguiendo el modelo general para VMS propuesto por Large (1992). De acuerdo con ello, se produciría una migración de los sulfuros polimetálicos desde las zonas internas a las periféricas mediante un proceso de refinamiento mineral, condicionado esencialmente por las condiciones térmicas.

Todos estos procesos tuvieron lugar en un escenario geológico cambiante durante el Devónico tardío – Carbonífero Inferior. Un escenario plausible podría implicar la existencia de una plataforma siliciclástica durante el Devónico en el área de Aznalcóllar (Hofstetter, 1980), que evolucionó a una tectónica extensiva que origina la fragmentación y compartimentación (Moreno *et al.*, 1996; Almodóvar *et al.*, 1998). Esta inestabilidad tectónica podría haber favorecido simultáneamente el inicio del vulcanismo a nivel regional. Éste pudo haber sido subaéreo en la zona meridional de la FPS (Molière, 1977; Lécolle, 1977; Routhier *et al.*, 1980; Pascual *et al.*, 1994; Almodóvar *et al.*, 1998). Progresivamente, la cuenca fue hundiéndose y adquiriendo las características euxínicas que favorecerían la formación y preservación de los sulfuros. Autores como Herzig & Hannington (1995) proponen que se requiera un mínimo de 1500 metros de profundidad para que se alcancen dichas características. Se considera que el lapso de tiempo transcurrido entre el inicio del primer vulcanismo ácido y la mineralización en el área de Aznalcóllar fue de 5 Ma (Almodóvar *et al.*, 1998).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The systematic study of hydrothermal alteration associated to the footwall of the supergiant massive sulphide deposits of Masa Valverde (120 Mt @ 0.50% Cu 0.60% Pb, 1.50% Zn) and Aznalcóllar-Los Frailes (161Mt @ 0, 44% Cu 1.43% Pb 2.70% Zn) has been focused on the identification of the mineralogical and geochemical signatures of hydrothermal alteration superimposed on those inherent to the host volcanic and sedimentary rocks, which can be used as an exploration tool.

These deposits show the general features of most of ore deposits of the FPS, such as a general stratigraphic sequence, volcanism style, geochemistry of the volcanic rocks, tectonic style, pattern of alteration and ore mineralogy. Previous studies of hydrothermal alteration made at regional level (García Palomero, 1980; Barriga, 1983; Costa, 1996; Relvas, 2000; Sánchez-España, 2000) indicate a significant hydrothermal alteration associated with mineralization of VHMS, which change essentially the volcanic rocks. The distribution of alteration, however, is complex.

The common hydrothermal alteration consists of a chloritic core surrounded by a sericitic halo. Quartz is omnipresent along both alteration haloes. The Masa Valverde footwall has a chloritic core with rhipidolite, siderite and Ba muscovite, surrounded by a sericitic halo, with dominantly quartz and Ba-K-Na sericite. Furthermore, the footwall alteration in the Aznalcóllar district has an approximately concentric zonation, with a chloritic core, mainly consisting in rhipidolite and a peripheral zone with celadonitic sericite, suggesting re-equilibrium processes during (very low grade) regional metamorphism. Other alteration processes, including silicification, sulphidation and carbonatization are common to both alteration zones.

This alteration is considered a multistage process, where silicification precedes both sericitization as chloritization. This complex process occurred initially by replacement of amphibole, feldspar, biotite and rock fragments. The chloritization obliterated almost all the original textures, whereas sericitization essentially affects matrix and some feldspars.

Outside the intensely altered and deformed areas it is recognized that the volcanic rocks were originally dacites and/or rhyolites, composed by quartz, K-feldspar, plagioclase, biotite, chlorite, epidote, carbonate and/or sericite, representing a typical mineral association of regionally altered rocks. Regionally, the alteration is marked by chloritization, albitization and sericitization in felsic rocks and

essentially chloritization in mafic rocks. Although the subsequent postmineralization metamorphism and deformation affects primary textures, but are still recognizable under microscope such delicate textures as perlitites or "fiamme".

The differences in alteration intensity are marked by the mineral assemblage, as well as by the composition of phyllosilicates. It is worth note that paragonitic sericite has been identified in internal areas of the Masa Valverde stockwork. This observation contradicts its potential use as characteristics marker of the outermost regions of alteration halos, which can occur up kilometric distances from the massive sulphide location (Massano *et al.*, 1991), while rich Ba-rich sericite usually appear toward the innermost of hydrothermal systems (Routhier *et al.*, 1980; Barriga, 1986; Toscano *et al.*, 1994).

The composition of chlorite in both ore deposits is ripidolitic. Its Fe/Fe+Mg ratio increases inwards the original hydrothermal, whereas Si/Al ratio systematically decreases in the same direction. However, Leistel *et al.* (1994), have found the opposite trend in the Riotinto area. McLeod & Stanton (1984) suggest that Fe enrichment is associated with Cu-rich mineralization, whereas Mg enrichment would be related to Zn-rich mineralization. In both ore deposits, hydrothermal alteration is associated with disseminated and/or veinlet sulphides, which grade from a cupriferous core to an external halo where mineralization is enriched in lead and zinc. In any case this transition is gradational, showing variable thickness in each of the studied deposits.

Chloritic zone is characterized by an intensive leaching in Ca, Na and K and an enrichment in Al, Fe and Mg, whereas the sericitic zone shows leaching of Na and Ca accompanied by a significant enrichment in K and Al. The chloritic rocks are enriched in Co with respect to Ni. This enrichment indicate areas of more intense hydrothermal alteration in which most chemical elements behaved as mobile, including elements such as REE, Zr, Y or Hf, which are often considered as immobile. Accordingly, geochemical schemes of rock classification based on the assumption that these elements are actually immobile (e.g., in order to suggest geodynamic environment of magmatism) must be used with caution (Pascual *et al.*, 1996), as these elements can also be mobilized. Consequently, only rocks sampled far enough from haloes of intense hydrothermal alteration can be used for this purpose.

Zr mobility is texturally evidenced by the occurrence of crystals partially corroded during hydrothermal alteration, as well as by and zircon precipitation during the

alteration process. Hydrothermal alteration occurred in a system in which both REE as Zr were mobilized, and eventually precipitated (Nesbitt *et al.*, 1999). Dissolution processes have been marked by the presence of corroded edges, often cutting internal zonation crystals. While precipitation processes are distinct by textures overgrowth and neof ormation of zircon crystals, which include mineral phases that are typical in hydrothermal alteration. However, while the mobility of these commonly immobile elements is considered proven, it has not been possible to assess the spatial extent of element migration.

Hydrothermal zircons are characterized by a high concentration in MREE and HREE, as well as by the lack of Eu and Ce anomalies (Toscano *et al.*, 2014). The absence of europium anomaly can be explained by the complete destruction of feldspars in chloritic zone, incorporating Eu to the hydrothermal fluid at a moderately acid conditions (Wood, 1990; Wood & Williams-Jones, 1994). These REE availability during the hydrothermal process occurred during chloritic alteration, during which data suggest an intense mobility of TRR, Y, Zr and P, and reflects the correlation between the abundance of these elements with alteration index (Almodóvar *et al.*, 1995; Pascual *et al.*, 1996; Almodóvar *et al.*, 1998). It is therefore plausible to suggest a high concentration of these "immobile" elements in the hydrothermal solutions. Precipitation of hydrated zircon constituted, therefore, a trap for these elements in solution. In addition, we have identified xenotime rims around igneous zircons in the chloritic alteration zone, which is absent in hydrothermal zircons. Toscano *et al.* (2014) suggest that part of the REE released into the chloritic halo would be incorporated into the hydrothermal zircon structure, whereas where igneous zircon remained stable a xenotime rim grew around. These hydrothermal zircons from the FPS can be geochemically identified based on their REE content. They can also be discriminated by the lack of Eu and Ce anomalies, as well as by their texture.

Hydrothermal fluids have been characterized by mineral balance equations, fluid inclusions and isotopic ratios. Both in Masa Valverde and Aznalcóllar, fluid inclusion study has led to distinguish three generations of fluids associated with hydrothermal activity (see Table III) and a highly fluid metamorphic origin.

Tabla III. Temperature homogenization (Th) and salinity summary

Masa Valverde data		
Type	Th °C	Salinity %NaCl eq.
I	139-217	3,4-6,6
II	172-305	1,9-11,6
III	292-387	1,4-12,4
Aznaicóllar-Los Frailes data		
Type	Th °C	Salinity %NaCl eq.
I	139-214	0,4-7,2
II	203-299	1,2-8,3
III	306-384	4,3-12,4

This temperature range differs of temperatures obtained from Walshe's geothermometer [Walshe \(1986\)](#) that are from 217 to 248 ° C for Masa Valverde and 240-272 ° C for Aznaicóllar-Los Frailes.

On the basis of the salinity values obtained by fluid inclusions, hydrothermal fluids related to the genesis of these deposits can be interpreted as modified seawater. This interpretation is consistent with the oxygen and hydrogen isotopic data obtained for samples of Aznaicóllar-Los Frailes and other sites in the IPB ([Munhá et al., 1986](#); [Relvas et al., 2006a](#)), as well as oxygen and carbon isotope data from Masa Valverde ([Toscano et al., 2002](#)). The increasing salinity is partially due to a strong interaction with the hosting rocks, which involves water loss and an increasing solute proportion during hydration-hydrolysis reactions. Less saline inclusions can be explained in terms of seawater dilution with fresh water or condensation of vapor-rich fluids originated caused by boiling processes. Similar processes have been described in present systems ([Rona, 1988](#); [Humphris et al., 1995](#)). Boiling

evidences in both ore deposits allow to determine a water column of about 1500 m above mineralization.

A strong positive correlation between T_h and salinity is evident, which increase with depth, that is, with the distance from the massive sulphide base. Temperature and salinity also increases from the periphery to the inner zones of the hydrothermal system. These variations could be related to fluid mixing processes, although the available data do not allow greater precision. Moreover, the geothermometric data indicate a decrease in temperature during the final stages of hydrothermal processes. This decrease have evolved spatial and temporally within the hydrothermal system.

Salinities and temperatures obtained are similar to those known to present and ancient VHMS deposits (Pisutha-Arnold & Ohmoto, 1983; Rona, 1984; Von Damm, 1990). Present systems are also characterized by a wide range of temperature and salinity, which are usually identified (Herzig & Hannington, 1995) at least two mineral assemblages, a low temperature (<300 ° C) and a high (> 300 ° C). In almost all deposits indicated, the hydrothermal fluid is essentially modified seawater, although in some cases is also proposed the participation of meteoric fluids and/or magmatic (Rona, 1984).

The variation in physicochemical features between fluid inclusions type I, II and III, is indicative of a temporary evolution of the hydrothermal fluids with progressively increasing of temperature and salinity. In general, the fluid inclusions study indicates a polyphase hydrothermal activity in three main stages, a low temperature of less than 200 ° C, another intermediate with temperature between 200 and 300 ° C, and a final with high temperature between 300 to 400 ° C. This time and spatial evolution of the fluid equivalents the evolution of the mineral assemblages of massive sulphide and stockwork (Almodóvar *et al.*, 1998). Stages I and II resulted in the formation of most massive sulphide including polymetallic pyritic associations, whereas the stage III was responsible for Cu-rich mineralization.

Moreover, the oxygen isotopic data of hydrothermal carbonates from the footwall suggest that precipitation of siderite occurred from modified marine fluids while carbon values indicate a main component derived from bicarbonate dissolved in the seawater with secondary contribution of oxidized organic carbon (Toscano *et al.*, 2002). This second source may be derived from black shales present in the mineralization footwall.

The presence of carbonates associated with hydrothermal alteration related to the deposit is rare in massive sulphide deposits of the IPB, as Lagoa Salgada deposit (Oliveira *et al.*, 2011). Carbonate precipitation at a nearly constant distance from the former seafloor, such as Masa Valverde, and moderately alkaline nature of the hydrothermal alteration related suggest boiling and subsequent loss of CO₂ as the most probable mechanism for depositing hydrothermal carbonates and chalcopyrite. This unmixing process is supported by fluid inclusions and textural evidence.

These boiling processes occurred at a relatively small distance from the seafloor. Actually, carbonates are systematically about thirty meters from the footwall of the Masa Valverde massive sulphide deposit. Considering the diagenetic compaction and flattening tectonic it can be suggested depth values around 100 meters below the sediment-water interface.

In general, it is accepted that the direct precipitation of moderately acidic hydrothermal fluids on the seafloor is not an efficient mechanism for the formation of large deposits (Rona, 1984; Lydon, 1988), except those environment where highly saline solutions are involved, as the Red Sea (Mustafa *et al.*, 1984). The data provided by the fluid inclusions in Masa Valverde and Aznalcollar-Los Frailes do not support the latter model, although this has been suggested for other sites in the IPB, as Riotinto (Solomon *et al.*, 1980, 2002). Therefore, it requires a mechanism or element to act as such a barrier existent in present-day VMS (Peter & Scott, 1988). In the case of the IPB, it has been suggested that may correspond to a silica layer (Barriga, 1983) or a level of black shales (Sáez *et al.*, 1999). Textural evidence suggests that massive sulfide origin, in part, by precipitation and replacement within the host rock of mineralization, essentially taking advantage of a differential porosity that favor a greater replacement along a horizontal level and thereby extending hydrothermal alteration.

In order to explain the deposit size in the IPB and, in particular, Masa Valverde and Aznalcollar-Los Frailes, a significant heat source is required and a plausible model implies a mantle rise associated with cortical thinning (Boulter, 1996; Sáez *et al.*, 1999, Valenzuela *et al.*, 2011a). The evaluation of the heat input and, therefore, the possible source requires information about the time when there was volcanic and hydrothermal activity along the 200 kilometers of the IPB. Valenzuela *et al.* (2011a) suggest that the successive stages of felsic magmatism were related to the melting of progressively more shallow crustal levels in a transtensional geodynamic environment, coeval with the presence of a huge amount of mafic rocks in the crust.

This interpretation implies a cortical thinning, which is consistent with the tectonic interpretations (Silva *et al.*, 1990; Quesada, 1991) and geophysical evidence (Simancas *et al.*, 2003).

All the hydrothermal activity began shortly after the end of volcanic activity triggered by an increased geothermal gradient due to mafic magma upwelling (Sáez *et al.*, 1999; Valenzuela *et al.*, 2011a). These mafic magmas favored the regional magmatism, dacitic to rhyolitic, which occurred from parental dacitic magmas (Valenzuela *et al.*, 2011b). This first stage was dominated by a diffuse flow at low temperature, which may have deposited disseminated sulphides, mainly pyrite. The system gradually acquire a higher temperature, and flow would become more complex due to the continuous temperature variation in the hydrothermal system. This stage is suggested to have developed the main polymetallic mineralization superimposed to the previous pyritic ones. The last step was constituted by Cu-rich mineralization, also containing bismuth. This stage would correlate with the last phase described by Marcoux *et al.* (1996) following the general model proposed to VMS by Large (1992). Accordingly, migration of polymetallic sulphides occur from internal to peripheral areas through a process of mineral refining, essentially conditioned by the thermal conditions.

All this process took place in an evolving geological setting during the Late Devonian - Lower Carboniferous. A plausible scenario could imply the existence of a Devonian siliciclastic platform in the Aznacóllar area (Hofstetter, 1980), which evolved by extensional tectonics having caused its fragmentation and compartmentalisation (Moreno *et al.*, 1996; Almodóvar *et al.*, 1998). This tectonic instability would have been also crucial in triggering the coeval regional volcanism. This could have been even subaerial in the southern part of the IPB (Molière, 1977; Lécolle, 1977; Routhier *et al.*, 1980; Pascual *et al.*, 1994; Almodóvar *et al.*, 1998). Progressively, the basin collapsed acquiring the euxinic characteristics that would favor the sulphide formation and preservation. According to Herzig & Hannington (1995) a minimum of 1,500 meters is required for acquiring these conditions. It is considered that the time span between the first event of felsic volcanism and mineralization in the Aznalcóllar area was of at least 5 Ma (Almodóvar *et al.*, 1998).

REFERENCIAS

- ALMODÓVAR, G.R.; SÁEZ, R.; TOSCANO, M. & PASCUAL, E. (1995) Co, Ni and "immobile element behaviour in ancient hydrothermal systems, Aznalcóllar, Iberian Pyrite Belt, Spain. In: Pasava, Kríbek & Zák (eds.) *Mineral Deposits: From Their Origin to Their Environmental Impact*. Balkema, Rotterdam, 217-220.
- ALMODÓVAR, G. R.; CASTRO, J. A.; SOBOL, F. & TOSCANO, M. (1997) Geology of the Riotinto Ore Deposits, Geology and VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *SEG Fieldbook Series, Society Economic Geologists*, 27, 165-172.
- ALMODÓVAR, G.R.; SÁEZ, R.; PONS, J.; MAESTRE, A.; TOSCANO, M & PASCUAL, E. (1998) Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Min. Dep.*, 33, 111-136.
- ALT, J.C.; LAVERNE, C. & MUEHLENBACHS, K. (1985) Alteration of the upper oceanic crust: mineralogy and processes in Deep Sea Drilling Project Hole 504B, Leg 83. In: Anderson, R.N., Honnorez, J., Becker, K. et al. (eds.), *Initial Report of the Deep Sea Drilling Program*, 83, Washington, D.C., 217-248.
- ANDERSON C.A. (1969) Massive sulphide deposits and vulcanism. *Econ. Geol.*, 64, 129-146.
- APPS, J.A. (1961) San Miguel. An account of the geology, petrology and mineralogy of the San Miguel Concessions and orebodies in the Province of Huelva, Spain. Unpub. Ph. D. Thesis, Royal School of Mines, Imperial College, 162 pp.
- ARTHAUD, F. & MATTE P. (1977) Late Paleozoic strike-slip faulting in southern Europe and northern Africa: result of a right-lateral shear zone between the Appalachian and the Urals. *Geol. Soc. Am. Bul.*, 88, 1305-1320.
- ASHLEY, P.M.; DUDLEY, R.J.; LESH, R.H.; MARR, J.M. & RYALL, A.W. (1988) The Scuddles Cu-Zn prospect, an Archean volcanogenic massive sulfide deposit, Golden Grove district, Western Australia. *Econ. Geol.*, 83, 918-951.
- AYE, F. (1974) Géologie et gîtes métallifères de la moyenne vallée de l'Odiel (Huelva, Espagne): relations entre la genèse des amas pyriteux cuprifères, stratiformes, et celle de leur enveloppe volcano-sédimentaire dévono-dinantienne. Unpub. Thèse 3^a cycle, Paris 216 pp.
- AYE, F. & STRAUSS, G.K. (1975) Identification de la cymerite (Ba Al Si₃ O₈ OH) dans la province pyriteuse sud-ibérique. Minéraux associés (La Zarza-Huelva, Espagne). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 281, 1935-1938.
- BARRETT T.J.; DAWSON G.L. & MACLEAN W.H. (2008) Volcanic stratigraphy, alteration, and sea-floor setting of the Paleozoic Feitais Massive Sulfide Deposit, Aljustrel, Portugal. *Econ. Geol.*, 103, 215-239.
- BARRETT, T.J. & MACLEAN, W.H. (1994) Chemostratigraphy and hydrothermal alteration in exploration for VHMS deposits in greenstones and younger rocks. In: *Alteration and Alteration Processes Associated with Ore-Forming Systems* (D.R. Lentz, eds.), Geological Association of Canada, Short Course Notes, 11, 433-467.
- BARRIE, C.; AMELIN, Y. & PASCUAL, E. (2002) U-Pb geochronology of VMS mineralization in the Iberian Pyrite Belt. *Min. Dep.*, 37, 684-703.
- BARRIGA, F.J.A.S. (1983) Hydrothermal metamorphism and ore genesis at Aljustrel, Portugal, Unpublished PhD, University of Western Ontario, 368 pp.

- BARRIGA, F.J.A.S. (1990) Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. In: Dallmeyer, R.D., Martínez García, E. (eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer Verlag, 369-379.
- BARRIGA, F.J.A.S. & CARVALHO, D. (1983) Carboniferous volcanogenic sulphide mineralizations in South Portugal (Iberian Pyrite Belt). In: *Carboniferous of Portugal, Mem. Serv. Geol. Port.*, 29, 99-113.
- BARRIGA, F.J.A.S. & FYFE, W.S. (1988) Giant pyritic base-metal deposits: the example of Feitais (Aljustrel, Portugal). *Chem. Geol.*, 69, 331-343.
- BARRIGA, F.J.A.S. & KERRICH, R. (1984) Extreme ^{18}O -enriched volcanics and ^{18}O -evolved marine water, Aljustrel, Iberian pyrite belt: Transition from high to low Rayleigh number convective regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1021-1031.
- BATEMAN, A.M. (1927) Ore deposits of the Rio Tinto (Huelva) district, Spain. *Econ. Geol.*, 22, 569-614.
- BERNARD, A. ET SOLER, E. (1974) Aperçu sur la province pyriteuse sud-ibérique. *Centen. de la Soc. Géol. Belg., Gisements stratiformes et provinces cuprifères, Liège*, 287-316.
- BERNARD, A.J. & SOLER, E. (1984) Geochemical proximity indicators of massive sulfide mineralization in the Iberian Pyrite Belt and the East Pontic Metallotect. *Min. Dep.*, 18, 1.
- BODNAR, R.J. (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 58, 1053-1063.
- BOLDY, J. (1968) Geological observation on the Delbridge massive sulphide deposit. *Can. Inst. Min. Metall. Trans.*, 71, 247-256.
- BONNEMAISON, M.; BRAUX, C.; JOUBERT, M. & MERCIER, F. (1993) Estudio multicriterios en la investigación de sulfuros polimetálicos: Herrerías antiforma de Puebla de Guzmán (Huelva, España). *Symposium on the Polymetallic Sulphides of the Iberian Pyrite Belt, Evora, Portugal*, 1-15.
- BOULTER, C.A. (1993) Rio-Tinto Guaymas comparisons: super-giant mineralization in an ancient sill-sediment complex. *Geology*, 21, 801-804.
- BOULTER, C.A. (1996) Extensional tectonics and magmatism as drivers of convection leading to Iberian Pyrite Belt massive sulphide deposits? *Jour. Geol. Soc. London*, 153, 181-184.
- BOULTER, C.A.; SORIANO, C. & ZIMMAN, P. (2001) The Iberian Pyrite Belt: a mineralized system dismembered by voluminous high-level sills. *Terra Nova*, 13, 99-103.
- BOZZO A. T., CHEN H.-S., KASS J. R. AND BARDUHN A. J. (1973) The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide. In: *"The Fourth International Symposium on Fresh Water from the Sea"*, A. Delyannis and E. Delyannis (eds), 3, 437-451.
- BROWN, P.E. (1989) FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Amer. Mineral.*, 74, 1390-1393.
- BRUNTON, G. (1955) Vapor pressure glycolation of oriented clay minerals. *Am. Mineral.*, 10, 124-125.
- CAMPBELL, I.H.; LESHER, C.M.; COAD, P.; FRANKLIN, J.M.; GORTON, M.P. & THURSTON, P.C. (1984) Rare earth element mobility in alteration pipes below massive Cu-Zn sulfide deposits. *Chem. Geol.*, 45, 181-202.
- CARVALHO, D. (1976) Considerações sobre o vulcanismo da região de Cercal-Odemira. Sus relações com a Faixa Piritosa. *Com. Serv. Geol. Portugal*, 60, 215-238.
- CARVALHO, D. (1977) Geologia, metalogenia e metodologia da investigação de sulfuretos polimetálicos do Sul de Portugal. *1er Curso Rosso de Luna, Area II Estudio Metalogénico de depósitos minerales y técnicas especiales*, 91-145.

- CARVALHO, D. (1979) Geologia, metalogenia e metodologia da investigação de sulfuretos polimetálicos do sul de Portugal. *Com. Serv. Geol. Port.*, 65,169-191.
- CARVALHO, D.; CORREIA, H.A.C. & INVERNO, C.M.C. (1976) Livro guia das excursões geológicas na Faixa Piritosa Iberica. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 60, 271-315.
- CARVALHO, D.; BARRIGA, F.J.A.S. & MUNHA, J. (1999) Bimodal siliciclastic systems - the case of the Iberian Pyrite Belt. In: Barrie, C.T. and Hannington, M. D. (Eds.), *Volcanic-associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings, Reviews in Econ. Geol.*, 8, 375-408.
- CASTROVIEJO, R.; QUESADA, C. & SOLER, M. (2011) Post-depositional tectonic modification of VMS deposits in Iberia and its economic significance. *Min. Dep.* 46, 615-637.
- CATHLES, L.M. (1983) An analysis of the hydrothermal system responsible for massive sulfide deposition in the Hokuroku basin of Japan. *Econ. Geol. Mon.*, 5, 439-487.
- CRESPO-BLANC, A. & OROZCO, M. (1988) The Southern Iberian Shear Zone: a major boundary in the Hercynian folded belt. *Tectonophysics*, 148: 221-227.
- COLLINS, H.F. (1885) The igneous rocks of the Province of Huelva and the génesis of the Pyritic Ore bodies. *Trans. Inst. Min. Metal.*, 31, 61-105.
- COLLINS, H.F. (1922) The igneous rocks of the province of Huelva and genesis of the pyritic ore bodies. *Trans. Inst. Min. Met.*, 51.
- COLLINS, P.L.F. (1979) Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Econ. Geol.*, 74, 1435-1444.
- COSTA, I.M.S.R. (1996) Efeitos mineralógicos e geoquímicos de alteração mineralizante em rochas vulcánicas felsicas de Rio Tinto (Faixa Piritosa Iberica, Espanha). Unpublished MSc Thesis, Universidad de Lisboa, 200 pp.
- DATE, J. (1983) Zonal alteration around the Fukazawa Kuroko deposits, Akita Prefecture, Northern Japan. *Econ. Geol. Mon.*, 5, 365-386.
- DE LA ROSA, J.D. (1992) Petrología de las rocas básicas y granitoides del batolito de la Sierra Norte de Sevilla, Zona Surportuguesa, Macizo Ibérico. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, 312 pp.
- DE MAY, A. (1926) Les caractères microscopiques des quelques porphyres pyriteux de la région de Huelva et la genèse des gisements de pyrite. *Soc. Géol. France Bull.*, 25, 767-800
- DONAIRE, T.; PASCUAL, E.; VALENZUELA, A.; GONZÁLEZ-ROLDÁN, M.J. Y TOSCANO, M. (2006) Sucesión de secuencias volcánicas félsicas en el Complejo Vulcanosedimentario de la Faja Pirítica Ibérica: Discriminación entre modelos volcánicos y subvolcánicos. *Geogaceta*, 40, 119-122.
- DONAIRE, T.; TOSCANO, M.; VALENZUELA, A.; GONZÁLEZ-ROLDÁN, M.J. & PASCUAL, E. (2010) Alteración diferencial de las rocas volcánicas ácidas en el sector de Riotinto, Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 48, 147-150.
- DOYLE, M. (1996) Las Cruces Copper Project, Pyrite Belt, Spain. *Bol. Geol. Minero*, 107, 681-683.
- DUNNING, G.R.; DIEZ MONTES, A.; MATAS, J.; MARTIN PARRA, L.M.; ALMARZA, J. & DONAIRE, M. (2002) Geocronología U/Pb del volcanismo ácido y granitoides de la Faja Pirítica Ibérica, Zona Surportuguesa. *Geogaceta*, 32, 127-130.
- EASTOE, C.J., SOLOMON, M. & GARCÍA PALOMERO, F. (1986) Sulphur isotope study of massive and stockwork pyrite deposits at Rio Tinto, Spain. *Trans. Inst. Min. Metal.*, 95, 201-207.

- EASTOE, C.J. & NELSON, S.E. (1988) A Permian kuroko-type hydrothermal system, Afterthought-Ingot area, Shasta County, California: Lateral and vertical sections, and geochemical evolution. *Econ. Geol.*, 83, 588-605.
- EDGE, A.B. (1926) Observations on the pyritic orebodies of Southern Spain and Portugal. *Cont. Red. Cong. Geol. Int., Madrid*, 14, 1207-1230.
- ESCOBAR, J.M. (2001) Proyecto Clorita. Informe inédito. Riotinto S.A.L.
- FERNÁNDEZ ÁLVAREZ, G. (1974) Los yacimientos de sulfuros polimetálicos del SO Ibérico y sus métodos de prospección. Unpub. Ph. D. Thesis, Univ. Salamanca, 844 pp.
- FRANKLIN, J.M.; KASARDA, J. & POLSEN, K.H. (1975) Petrology and chemistry of the alteration zone of the Matabi massive sulfide deposit. *Econ. Geol.*, 70, 63-79.
- FRANKLIN, J.M.; SANGSTER, D.F. & LYDON, J.W. (1981) Volcanogenic massive sulphide deposits. *Econ. Geol., 75th Anniv. vol.*, 485-627.
- FRANKLIN, J.M.; GIBSON, H.L.; JONASSON, I.R. & GALLEY, A.G. (2005) Volcanogenic massive sulfide deposits. *Econ. Geol. 100th Ann Vol.*, 523-560.
- FRITZ, P.; DRIMMIE, R.J. & HOWICKI, V.K. (1974) Preparation of sulfur dioxide for mass spectrometer analyses by combustion of sulfides with copper oxide. *Anal. Chem.*, 46, 164-166.
- FINLAYSON, A.M. (1910) The pyritic deposits of Huelva, Spain. *Econ. Geol.*, 5, 357-372.
- GALLEY, A.G. (1993) Characteristics of semi-conformable alteration zones associated with volcanogenic massive sulphide districts. *Jour. Geochem. Explor.*, 48, 175-200.
- GALLEY, A.G. & KOSKI, R.A. (1999) Setting and characteristics of ophiolite-hosted volcanogenic massive sulfide deposits. *Rev. Econ. Geol.*, 8, 221-246.
- GARCIA PALOMERO, F. (1980) Caracteres geológicos y relaciones morfológicas y genéticas de los yacimientos del anticlinal de Riotinto. Instituto de Estudios Onubenses, Huelva, 263 pp.
- GASPAR, O.C. (2002) Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves-Corvo ores, Portugal: Insight into their genealogy. *Can. Mineral.*, 40, 611-636.
- GIBSON, H.L. & KERR, D.J. (1993) Giant volcanic-associated massive sulphide deposits: with emphasis on archean deposits. In: B.H. Whiting, C.J. Hodgson & R. Mason (eds.), *Giant Ore Deposits. Econ. Geol. Spec. Publ.*, 2, 319-348.
- GIFKINS, C.; HERRMANN, W. & LARGE, R. (2005) Altered volcanic rocks - A guide to description and interpretation. Centre Ore Dep Res, Univ. Tasmania.
- FERNÁNDEZ ÁLVAREZ, G. (1974) Los yacimientos de sulfuros polimetálicos del SO ibérico y sus métodos de prospección. Unpubl. Ph.D. Thesis Universidad de Salamanca, 844 pp.
- GILMOUR, P. (1965) The origin of the massive sulphide mineralization in the Noranda district, northwestern Quebec. *Geol. Assoc. Can.*, 16, 63-81.
- GJELSVIK, T. (1968) Distribution of major elements in the wall rocks and the silicate fraction of the Skorovass pyrite deposit, Grong area, Norway. *Econ. Geol.*, 63, 217-231.
- GONZALEZ, F.; MORENO, C.; SÁEZ, R. & CLAYTON, J. (2002) Ore genesis age of the Tharsis Mining District, Iberian Pyrite Belt: a palynological approach. *Journal of the Geological Society London*, 159, 229-232.
- GONZALO Y TARIN, J. (1886) Dos palabras acerca de la geología de Huelva. 609-616.

- GOODFELLOW, W.D. & FRANKLIN, J.M. (1993) Geology, mineralogy, and chemistry of sediment-hosted clastic massive sulfides in shallow cores, Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge. *Econ. Geol.*, 88, 2033-2064.
- GOODFELLOW, W.D. & LYDON, J.W. (2007) Sedimentary exhalative (SEDEX) deposits. *Geol. Ass. Canada Sp. Publ.*, 5, 163-183.
- GOODFELLOW, W.D. & ZIERENBERG, R.A. (1999) Genesis of massive sulfide deposits at sediment covered spreading centers. *Rev. Econ. Geol.*, 8, 297-324.
- GOODFELLOW, W.D.; LYDON, J.W. & TURNER, R.J.W. (1993) Geology and genesis of stratiform sediment-hosted (SEDEX) zinc-lead-silver sulphide deposits. *Geol. Ass. Canada Sp. Pap.*, 40, 201-252.
- GOODFELLOW, W.D.; GRAPES, K.; CAMERON, B. & FRANKLIN, J.M. (1993) Hydrothermal alteration associated with massive sulfide deposits, Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge. *Can. Mineral.*, 31, 1025-1060.
- HANNINGTON, M.D.; DE RONDE, C.E.J. & PETERSEN, S. (2005) Seafloor tectonics and submarine hydrothermal systems. *Econ. Geol.* 100th Ann vol, 111-141.
- HASHIGUCHI, H., YAMADA, R., & INOUE, T. (1983) Practical application of low Na₂O anomalies in footwall acid lava for delimiting promising areas around the Kosaka and Fukazawa Kuroko deposits, Akita Prefecture, Japan. *Econ. Geol. Mon.*, 5, 387-394.
- HERZIG, P. & HANNINGTON, M.D. (1995) Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor – A review. *Ore. Geol. Rev.*, 10, 95-115.
- HOFSTETTER, J.P. (1980) L'amas sulfuré à Cu-Pb-Zn d'Aznalcóllar (Sevilla), Espagne. Géologie, Paléogéographie et Métallogénie de l'extrémité sud-orientale de la Ceinture Sud-Ibérique. Thèse 3e Cycle. Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, 192 pp.
- HOLLISTER, L.S. & CRAWFORD, M.L. (EDS.) (1981) Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology, Mineral. Assoc, Canada.
- HOLLOWAY JR (1977) Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. In: "Thermodynamics in geology", Fraser DG (ed.). Reidel, Dordrecht, 161-182.
- HUMPHRIS, S.E.; HERZIG, P.M.; MILLER, D.J.; ALT, J.C.; BECKER, K.; BROWN, D.; BRÜGMANN, G.; CHIBA, H.; FOUQUET, Y.; GEMMELL, J.B.; GUERIN, G.; HANNINGTON, M.D.; HOLM, N.G.; HONNOREZ, J.J.; ITTURINO, G.J.; KNOTT, R.; LUDWIG, R.; NAKAMURA, K.; PETERSEN, S.; REYSENBACH, A.-L.; RONA, P.A.; SMITH, S.; STURZ, A.A.; TIVEY, M.K., AND ZHAO, X. (1995) The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit. *Nature*, 377, 713-716.
- HUTCHINSON, R.W. (1973) Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance. *Econ. Geol.*, 68, 1223-1246.
- HUTCHINSON, R.W. (1980) Massive base metal sulphide deposits as guides to tectonic evolution. In: Strangway, D.W. (ed.) *The Continental Crust and its Mineral Deposits*. *Geol. Assoc. Canada Spec. Paper*, 20, 659-684.
- IIJAMA, A. (1974) Clay and zeolitic alteration zones surrounding Kuroko deposits in the Hokuroku district, Northern Akita, as submarine hydrothermal-diagenetic alteration products. *Min. Geol. Spec. Iss.*, 6, 267-290.
- INVERNO, C.M.C.; SOLOMON, M.; BARTON, M.D. & FODEN, J. (2008) The Cu-stockwork and massive sulfide ore of the Feitais volcanic-hosted massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal: A mineralogical, fluid inclusion, and isotopic investigation. *Econ. Geol.*, 103, 241-267.

- ITGE (1999) Investigación geológica y cartografía básica en la Faja Pirítica y áreas aledañas. Hoja 938-IV (Nerva). Instituto Tecnológico Geominero de España, Junta de Andalucía, Sevilla.
- JANECKY, D.R. & SEYFRIED, W.E. (1987) Transition metal mobility in oceanic ridge crest hydrothermal systems at 350-425°C. In: Helgeson, H.C. (ed.) *Proceeding of the NATO Advanced Study Institute on chemical transport in metasomatic processes*, NATO ASI series C, 218, Dordrecht, Holland, D. Reidel Pub., 657-668.
- JESUS, A.; MUNHÁ, J.; MATEUS, A.; TASSINARI, C. & NUTMAN, A. (2007) The Beja layered gabbroic sequence (Ossa-Morena Zone, Southern Portugal): geochronology and geodynamic implications. *Geodinamica Acta*, 20, 139-157.
- JESUS, A.P. (2011) Ore forming systems in the Western Compartment of the Beja Layered Gabbroic Sequence (Ossa Morena Zone Portugal). Unpublished PhD thesis, Universidade de Lisboa, 604 pp.
- JORGE R.C.G.S.; FERNANDES, J.P.; RODRIGUES, B.; PEREIRA Z. & OLIVEIRA J.T. (2012) Geochemistry and provenance of the Carboniferous Baixo Alentejo Flysch Group, South Portuguese Zone. *Sedimentary Geology*.
- JORGE, R. (2000) Estudio mineralógico e metalogénico de depósito manganesífero de Soloviejo, Huelva, España. MSc Dissertation. Universidad de Lisboa.
- JULIVERT, M.; FONTBOTÉ, J. M.; RIBEIRO, A. & CONDE, L. (1974) Memoria explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. 1:1.000.000, IGME, Madrid, 1-101.
- KASE, K., YAMAMOTO, M., NAKAMURA, T. & MITSUNO, C. (1990) Ore mineralogy and sulfur isotope study of the massive sulfide deposit of Filon Norte, Tharsis Mine, Spain. *Min. Dep.*, 25, 289-296.
- LAMBERT, I.B. & SATO, S. (1974) The Kuroko and associated ore deposits of Japan: A review of their features and metallogenesis. *Econ. Geol.*, 69, 1215-1236.
- LARGE, R.R. (1992) Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: Features, styles, and genetic models. *Econ. Geol.*, 87, 471-510.
- LAZNICKA, P. (1999) Quantitative relationships among giant deposits of metals. *Econ. Geol.*, 94, 455-473.
- LECA, X. (1990) Discovery of concealed massive-sulphide bodies at Neves-Corvo, Southern Portugal - a case history. *Trans. Inst. Min. Metall., sect.B*, 99, 139-152.
- LÉCOLLE, M. (1972) Successions lithologiques et stratigraphiques dans la province de Huelva (Espagne); position des minéralisations manganésifères et pyriteuses. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274, 505-508.
- LÉCOLLE, M. (1977) La ceinture sud-ibérique: un exemple de province à amas sulfurés volcano-sédimentaires. Unpub. Thèse, Univ. P. et M. Curie, Paris, 609 pp.
- LEISTEL, J.M.; BONIJOLY, D.; BRAUX, C.; FREYSSINET, PH.; KOSAKEVITCH, A.; LECA, X.; LESCUYER, J.L.; MARCOUX, E.; MILÉSI, J.P.; PIANTONE, P.; ET AL. (1994) The massive sulphide deposits of the South Iberian Pyrite Belt province: Geological setting and exploration criteria. *Documents du BRGM*, 94, 235 pp.
- LEISTEL, J.M.; MARCOUX, E.; THIÉBLEMONT, D.; QUESADA, C.; SÁNCHEZ, A.; RUIZ DE ALMODÓVAR, G.; PASCUAL, E. & SÁEZ, R. (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Min. Dep.*, 33, 2-30.
- LENTZ, D.R. (ED) (2006) Volcanic-hosted massive sulfide deposits and their geological settings in the Bathurst Mining Camp, New Brunswick. *Expl. Min. Geol.*, 15, 3-4.
- LINKE, W.F. (1965) Solubilities of inorganic and metal organic compounds. *Amer. Chem. Soc.*, 1914.

- LOTZE F. (1945) Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Meseta. *Geotekt. Forsch.*, 4, 78-92.
- LUFF, W.; GOODFELLOW, W.D. & JURAS, S. (1992) Evidence for a feeder pipe and associated alteration at the Brunswick n°12 massive sulphide deposit. *Expl. Min. Geol.*, 1, 167-185.
- LYDON, J.W. (1988) Ore deposit models #14, volcanogenic massive sulphide deposits. Part 2: Genetic models. *Geoscience Canada*, 15, 43-65.
- LYDON, J.W. & GALLEY, A. (1986) Chemical and mineralogical zonation of the Mathiati alteration pipe, Cyprus, and its genetic significance. In: M.J. Gallagher, R.A. Ixer, G.R. Neary & H.M. Prichard (eds.), *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*. Inst. Min. Metall., London, Conf. Proc., 49-71.
- MACLEAN, W.H. (1988) Rare earth element mobility at constant inter-REE ratios in the alteration zone at the Phelps Dodge massive sulphide deposit, Matagami, Quebec. *Min. Dep.*, 23, 231-238.
- MACLEAN, W.H. & KRANIDIOTIS, P. (1987) Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ. Geol.*, 82, 951-962.
- MACDONALD, A.J. & SPOONER, E.T.C. (1981) Calibration of a Linkam TH600 programmable heating-cooling stage for microthermometric examination of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 74, 1248-1258.
- MANTERO, E.M.; ALONSO-CHAVES, F.M.; GARCIA-NAVARRO, E. & AZOR, A. (2011) Tectonic style and structural analysis of the Puebla de Guzman Antiform (Iberian Pyrite Belt, South Portuguese Zone, SW Spain). In: Poblet, J., Lisle, R.J. (Eds.). *Spec. Publ. Geol. Soc. London*, 349, 203-222.
- MARCOUX, E. & LEISTEL, J.M. (1996) Mineralogy and geochemistry of massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero*, 107, 117-126.
- MARCOUX, E. (1998) Lead isotope systematics in the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Min. Dep.*, 33, 45-58.
- MARCOUX, E.; MOËLO, Y. & LEISTEL, J.M. (1996) Bismuth and cobalt minerals: indicators of stringer zones to massive-sulfide deposits, South Iberian Pyrite Belt. *Min. Dep.*, 31, 1-26.
- MARIGNAC, C.; DIAGANA, B.; CATHELIN, M.; BOIRON, M.C.; BANKS, D.; FOURCADE, S. & VALLANCE, J. (2002) Remobilisation of base metals and gold by Variscan metamorphic fluids in the south Iberian Pyrite Belt: evidence from the Tharsis VMS deposit. *Chem. Geol.*, 194, 143-165.
- MARTÍN VIVALDI, J.L. & RODRÍGUEZ GALLEGO, M. (1961) Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction. I. Chlorite-Kaolinite mixtures. *Clay Minerals*, 4, 288-292.
- MARTIN-IZARD, A.; ARIAS, D.; ARIAS, M.; GUMIEL, P.; SANDERSON, D.J.; CASTAÑON, C.; LAVANDEIRA, A. & SANCHEZ, J. (2015) A new 3D geological model and interpretation of structural evolution of the world-class Rio Tinto VMS deposit, Iberian Pyrite Belt (Spain). *Ore Geol. Rev.*, 71, 457-476.
- MASSANO, C.M.R.; RELVAS, J.M.R.S. AND BARRIGA, F.J.A.S. (1991) Na-bearing Sericite as a Guide to Volcanogenic Massive Sulphide Deposits: New Data from the Gavião Area (South Portugal). GAC-MAC Joint Annual Meeting, Toronto, *Can. Mineral.*, 29(1), A81.
- MATEUS, A.; FIGUEIRAS, J.; MONTEIRO SANTOS, F.; LUZ, F.; KHALIL, M.; CODEÇO, M.; GONÇALVES, S.; GODINHO, E.; FARZAMIAN, M.; MOREIRA, B.; RODRIGUES, P.; JORGE, R.C.G.S. & HENRIQUES, C. (2015) Prospecção mineral no "Polígono Albernoa" (Faixa Piritosa Ibérica, Portugal); avaliação integrada de três áreas prioritárias recorrendo a dados multidisciplinares e follow up. *Relatório Final apresentado à Empresa Portuguesa de Obras Subterrâneas S.A., FFCUL*, Lisboa, 291 pp + Anexos.
- MATHUR, R.; RUIZ, J. & TORNOS, F. (1999) Age and sources of the ore at Tharsis and Rio Tinto, Iberian Pyrite belt, from Re-Os isotopes. *Min. Dep.*, 34, 790-793.

- MATHUR, R.; RUIZ, J. & TORNOS, F. (1999) Ages and sources of the ore at Tharsis and Rio Tinto, Iberian Pyrite Belt, from Re-Os isotopes. *Min. Dep.*, 34, 790–793.
- MATSUKUMA, T. (1974) Geology of the Kuroko-type stockwork deposits of the Tsuchinata mine, Iwate Prefecture. *Min. Geol. Spec. Iss.*, 6, 169-182.
- MATOS, J.; PEREIRA, Z.; ROSA, C.; ROSA, D. N.; OLIVEIRA, J. T. & RELVAS, J. (2011) A key time frame for VMS deposit exploration in the Iberian Pyrite belt. SGA 2011, 11th Biennial Meeting, Antofagasta, Chile, 790-792.
- MCCAIG, A.M.; CLIFF, R.A.; ESCARTIN, J.; FALICK, A.E. & MACLEOD, C.J. (2007) Oceanic detachment faults focus very large volume of black smoker fluids. *Geology*, 35, 935–938.
- MCLEOD, R.L. & STANTON, R.L. (1984) Phyllosilicates and associated minerals in some Paleozoic stratiform sulfide deposits of southeastern Australia. *Econ. Geol.*, 79, 1-22.
- MITJAVILLA, J., MARTI, J., & SORIANO, C. (1997) Magmatic evolution and tectonic setting of the Iberian Pyrite Belt volcanism. *Jour. Petrol.*, 38, 727-755.
- MITSUNO, C.; NAKAMURA, T.; YAMAMOTO, M.; KASE, K.; OHO, M.; SUZUKI, S.; THADEU, D.; CARVALHO, D. & ARRIBAS, A. (1988) Geological studies of the "Iberian Pyrite Belt" with special reference to its genetical correlation of the Yanahara ore deposits and others in the inner zone of southwest Japan. Univ. Okayama, Japan, 300 pp.
- MÖLLER, P.; DIETERLE, M.A.; DULSKI, P.; SCHNEIDER, H.J. & SCHÜTZ, W. (1983) Geochemical proximity indicators of massive sulphide mineralization in the Iberian Pyrite Belt and the East Pontic Metallotect. *Min. Dep.*, 18, 387-398.
- MORENO, C. (1993) Postvolcanic Paleozoic of the Iberian Pyrite Belt: an example of basin morphologic control on sediment distribution in a turbidite basin. *Jour. Sed. Petrol.*, 63, 1118– 1128.
- MORENO, C.; SIERRA, S. & SÁEZ, R. (1995) Mega-debris flows en el tránsito Devónico-Carbonífero de la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 17, 9-11.
- MORENO, C.; SIERRA, S. & SÁEZ, R. (1996) Catastrophism evidence in the Famennian-Dinantian limit of the Iberian Pyrite Belt. In: Strogon, P., Sommerville I.D., Jones, J.L. (eds.) *European Dinantian Environments*. Geol. Soc. London Spec., 107, 153-162.
- MOURA, A. (2005) Fluids from the Neves Corvo massive sulphide ores, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Chem. Geol.*, 223, 153–169.
- MOURA, A.; NORONHA, F.; CATHELINÉAU, M.; BOIRON, M.C. & FERREIRA, A. (1997) Evidence of metamorphic fluid migration within the Neves-Corvo ore deposit: the fluid inclusion data. *SEG Neves Corvo Field Conference, Lisbon*, Program with abstracts, 92.
- MUNHÁ, J. (1981) Igneous and Metamorphic petrology of the Iberian Pyrite Belt volcanic rocks. Unpublished PhD thesis, University of Western Ontario, 710 pp.
- MUNHÁ, J. (1983) Hercynian magmatism in the Iberian Pyrite Belt. In: The Carboniferous of Portugal (M. J.L. Sousa & J. T. Oliveira, eds). *Memórias Serviços Geológicos Portugal*, 29, 39-81.
- MUNHÁ, J. (1990) Metamorphic evolution of the South Portuguese/ Pulo do Lobo Zone. In: Pre-Mesozoic Geology of Iberia (R. D. Dallmeyer & E. Martínez García, eds), Berlin: Springer-Verlag, 363–369.
- MUNHÁ, J. & KERRICH, R. (1980) Seawater basalt interaction in spilites from the Iberian Pyrite Belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, 191– 200.

- MUNHÁ, J.; FYFE, W.S. & KERRICH, R. (1980) Adularia, the characteristic mineral of felsic spilites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75, 15-19.
- MUNHA, J.; BARRIGA, F.J.A.S. & KERRICH, R. (1986) High ^{18}O ore-forming fluids in volcanic-hosted base metal massive sulphide deposits: Geologic, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H⁺ evidence from the Iberian Pyrite Belt, Crandon, Wisconsin; and Blue Hill, Maine. *Econ. Geol.*, 81, 530-552.
- NEHLIG, P.; CASSARD, D. & MARCOUX, E. (1998) Geometry and genesis of feeder zones of massive sulphide deposits: constraints from the Rio Tinto ore deposit, Spain. *Min. Dep.*, 33, 137– 149.
- NESBITT, R.W.; HIRATA, T.; BUTLER, I.B. & MILTON, J.A. (1998) Laser ablation ICPMS: some applications in the earth sciences. *Geostand. Newslett.*, 20, 231–243.
- NESBITT, R.W.; PASCUAL, E.; FANNING, C.M.; TOSCANO, M.; SÁEZ, R. & ALMODÓVAR, G.R. (1999) U–Pb dating of stockwork zircons from the eastern Iberian Pyrite Belt. *Jour. Geol. Soc. London*, 156, 7–10.
- NIETO, J.M.; ALMODÓVAR, G.R.; PASCUAL, E.; SÁEZ, R. Y JAGOUTZ, E. (2000) Estudio isotópico con el sistema Re–Os de las mineralizaciones de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 27, 127–129.
- NOCETE, F.; ÁLEX, E.; NIETO, J.M.; SÁEZ, R. & BAYONA, M.R. (2005) An archaeological approach to regional environmental pollution in the South-Western Iberian Peninsula related to Third Millennium BC mining and metallurgy. *J Archaeol Sci.*, 32, 1566–1576.
- OLIVEIRA, D.P.S.; MATOS, J.X.M.; ROSA, C.J.P.; ROSA, D.R.N.; FIGUEIREDO, M.O.; SILVA, T.P.; GUIMARÃES, F.; CARVALHO, J.R.S.; PINTO, Á.M.M.; RELVAS, J.R.M.S. & REISER, F.K.M. (2011). The Lagoa Salgada orebody, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Econ. Geol.*, 106, 1111-1128.
- OLIVEIRA, J. T. & QUESADA, C. (1998) A comparison of stratigraphy, structure and paleogeography of the South Portuguese Zone and Southwest England, European Variscides. Annual Conference of the Ussher Society, Geoscience in South-west England 141-150.
- OLIVEIRA, J.T. (1983) The marine Carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. *Mem. Serv. Geol. Portugal*, 29, 3-37.
- OLIVEIRA, J.T. (1990) Stratigraphic and syn-sedimentary tectonism in the South Portuguese Zone. En: Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Dallmeyer, R.D., Martínez García, E. (edit.). Springer Verlag, pp. 334-347.
- OLIVEIRA, J.T.; HORN, M. & PAPROTH, E. (1979) Preliminary note on the stratigraphy of the Baixo Alentejo Flysch Group, Carboniferous of Portugal, and on the paleogeographic development compared to corresponding units in northwest Germany. *Comunicações Serviços Geológicos Portugal*, 65, 151-168.
- OLIVEIRA, J.T.; RELVAS, J.M.R.S.; PEREIRA, Z.; MATOS, J.X.; ROSA, C.J.; ROSA, D.; MUNHÁ, J.M.; JORGE, R.C.G.S. & PINTO, A.M.M. (2006) O Complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa: estratigrafia, vulcanismo, mineralizações associadas e evolução tectonoestratigráfica no contexto da Zona Sul Portuguesa. In: Dias, R., Araújo A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (eds.), *Geologia de Portugal na Ibéria*, VII Cong. Nac. Geologia, Univ. Évora, Portugal, 207-244.
- OLIVEIRA, J.T.; RELVAS, J.M.R.S.; PEREIRA, Z.; MATOS, J.X.; ROSA, C.J.; ROSA, D.; MUNHÁ, J.M.; FERNANDES, P.; JORGE, R.C.G.S. & PINTO, A.M.M. (2013) Geologia Sul Portuguesa, com ênfase na estratigrafia, vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da Faixa Piritosa. In: Dias, R.; Araújo, A.; Terrinha, P. & Kullberg, J.C. (Eds.). *Geologia de Portugal, Volume 1, Geologia Pré-mesozóica de Portugal*. Lisboa, Livraria Escolar Editora, 673-765.
- OLIVEIRA, J.T.; ROSA, C.; PEREIRA, Z.; ROSA, D.; MATOS, J.; INVERNO, C. & ANDERSEN, T. (2013) Geology of the Rosário – Neves Corvo antiform, Iberian Pyrite Belt, Portugal: new insights from physical volcanology, palynostratigraphy and isotope geochronology studies. *Min. Dep.*, 48, 749–766.

- OLIVEIRA, V.; MATOS, J.X.; BENGALA, M.; SILVA, N.; SOUSA, P. & TORRES, L. (1998) Geology and geophysics as successful tools in the discovery of the Lagoa Salgada orebody (Sado Tertiary Basin - Iberian Pyrite Belt), Grândola, Portugal. *Min. Dep.*, 33, 170-187.
- PASCUAL, E.; ALMODÓVAR, G.R.; SÁEZ, R.; TOSCANO, M. Y DONAIRE, T. (1994) Petrología y geoquímica de las tobas vítreas del área de Aznalcóllar. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 17-1, 155-156.
- PASCUAL, E.; MAESTRE, A.; PONS, J.M.; SÁEZ, R.; ALMODÓVAR, G.R. Y TOSCANO, M. (1996) Geoquímica de los halos de alteración hidrotermal relacionados con los yacimientos de sulfuros masivos de Aznalcóllar-Los Frailes: Criterios de evaluación de la intensidad de la alteración. *Bol. Geol. Min.*, 107, 551-557.
- PEREIRA, Z.; MATOS, J.; ROSA, C. & OLIVEIRA, J.T. (2012) Palynostratigraphic importance of the Strunian in the Iberian Pyrite Belt. Joint Meeting of the 45th Annual Meeting of American Association Stratigraphic Palynology (AASP) - The Palynological Society and Meeting of Internacional Commission of Paleozoic Microflora (Cimp), Lexington, KY, USA, Abstract Book, 42-43.
- PEREIRA, Z.; MATOS, J.X.; FERNANDES, P.; JORGE, R. & OLIVEIRA, J.T. (2010) Qual a idade mais antiga da Faixa Piritosa? Nova idade Givetiano inferior para o Grupo Filito-Quartzítico (Anticlinal de S. Francisco da Serra, Faixa Piritosa). e-Terra: Revista Electrónica de Ciências da Terra, Vol. 17, nº 13.
- PEREIRA, Z.; SÁEZ, R.; PONS, J.M.; OLIVEIRA, J.T. Y MORENO, C. (1996) Edad devónica, Struniense de las mineralizaciones de Aznalcóllar, Faja Pirítica Ibérica en base a palinología. *Geogaceta*, 20, 1609-1612.
- PETER, J.M. & SCOTT, S.D. (1988) Mineralogy, composition and fluid inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas Basin, Gulf of California. *Can. Mineral.*, 26, 567-587.
- PINEDO VARA, I. (1963) Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Summa, Madrid. 1003 pp.
- PISUTHA-ARMOND, V. & OHMOTO, H. (1983) Thermal history, chemical and isotopic compositions of the ore-forming fluids responsible for the kuroko massive sulfide deposits in the Hokuroki district of Japan. *Econ. Geol. Mon.*, 5, 523-558.
- PLIMER, I.R. & CARVALHO, D. (1982) The geochemistry of hydrothermal alteration at the Salgado copper deposit, Portugal. *Min. Dep.*, 17, 193-211.
- POMIES, C.; COCHERIE, A.; GUERROT, C.; MARCOUX, E. & LANCELOT, J. (1998) Assessment of the precision and accuracy of lead-isotope ratios measured by TIMS for geochemical applications: example of massive sulphide deposits Rio Tinto, Spain. *Chem. Geol.*, 144, 137-149.
- PONS, J.M.; AGMALM, G. & MAESTRE, A.J. (1996) Modelo de zonación de Cu, Pb, Zn y Ag en el yacimiento de sulfuros polimetálicos "Los Frailes". Su aplicación a la realización de un modelo de bloques zonado. *Bol. Geol. Minero*, 107, 663-672.
- POTTER, R.W.; CLYNNE, M.A. & BROWN, D.L. (1978) Freezing point of concentrated aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, 73, 284-285.
- PRUVOST, P. (1912) Sur la présence de fossiles d'âge Dévonien supérieur dans les schistes à Néréites de Sao-Domingos. *Comunic. Com. Serv. Geol. Port.*, 9, 58-68.
- QUESADA, C. (1991) Geological constraints on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terranes in the Iberian Massif. *Tectonophysics*, 185, 225-245.
- QUESADA, C. (1996) Estructura del sector español de la Faja Pirítica: implicaciones para la exploración de yacimientos. *Bol. Geol. Min.*, 107, 265-278.

- QUESADA, C. (1998) A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Min. Dep.*, 33, 31-44.
- RAISER, F. K. M.; ROSA, D.R. N.; PINTO, Á.M. M.; CARVALHO, J.R. S.; MATOS, J.X.; GUIMARÃES, F.M.G.; ALVES, L.C. & DE OLIVEIRA, D.P.S. (2011) Mineralogy and geochemistry of tin- and germanium bearing copper ore, Barrigão re-mobilized vein deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal, *Int. Geol. Rev.*, 53, 1212–1238.
- RAMBAUD, F. (1969) El sinclinal carbonífero de Riotinto, Huelva y sus mineralizaciones asociadas. *Memoria del Instituto Geológico y Minero de España*, 71, 229 pp.
- RAMÍREZ COPEIRO, J.; ROSALES, F.; MAROTO, S. Y BELLAMY, J. (1988) Metodología de la investigación que ha dado lugar al descubrimiento de una nueva masa de sulfuros al SO de Valverde del Camino (Faja Pirítica de Huelva). Estado actual de conocimientos. Proc.VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia. Oviedo, 7, 251-273.
- RAMÍREZ COPEIRO, R. Y MAROTO, S. (1995) Metodología de investigación aplicada a los yacimientos de manganeso en Huelva. *Bol. Geol. Min.*, 106, 125-135.
- RELVAS, J.M.R.S. (1991) Estudo Geológico e Metalogenético da Área de Gavião, Baixo Alentejo. Unpublished MSc. Thesis Dissertation, Univ. Lisboa, 248 pp.
- RELVAS, J.M.R.S. (2000) Geology and metallogenesis at the Neves-Corvo deposit, Portugal. Unpublished PhD thesis. University of Lisbon, 319 pp.
- RELVAS, J.M.R.S.; BARRIGA, F.J.A.S.; BERNARDINO, F.B.C.P.; OLIVEIRA, V.M.S. & MATOS, J.X. (1994) Ore zone hydrothermal alteration in drill hole IGM-LS1, at Lagõa Salgada, Grândola, Portugal: A first report on pyrophyllite in a central stockwork. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 17, 157-158.
- RELVAS, J.M.R.S.; BARRIGA, F.J.A.S.; FERREIRA, A.; NOIVA, P.C. & CARVALHO, P. (1997) Footwall alteration and stringer ores, Corvo Orebody, Neves Corvo, Portugal. *SEG Neves Corvo Field Conference, Lisbon*, Program with abstracts, 93.
- RELVAS, J.M.R.S., TASSINARI, C.C.G., MUNHA, J. & BARRIGA, F.J.A.S. (2001) Multiple sources for ore forming fluids in the Neves Corvo VHMS deposit of the Iberian Pyrite Belt, Portugal. Strontium, Neodymium and Lead isotope evidence. *Min. Dep.*, 36, 416– 427.
- RELVAS, J.M.R.S.; BARRIGA, F.J.A.S. & LONGSTAFFE, F.J. (2006B) Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal. II. Oxygen, hydrogen, and carbon isotopes. *Econ. Geol.*, 101, 791-804.
- RELVAS, J.M.R.S.; BARRIGA, F.J.A.S.; FERREIRA, A.; NOIVA, P.C.; PACHECO, N. & BARRIGA, G. (2006A) Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal. I. Geology, mineralogy, and geochemistry. *Econ. Geol.*, 101, 753- 790.
- RELVAS, J.; BARRIGA, F.; PINTO, A.; FERREIRA, A.; PACHECO, N.; NOIVA, P.; BARRIGA, G.; BAPTISTA, R.; CARVALHO, D.; OLIVEIRA, V.; MUNHÁ, J. & HUTCHINSON, R. (2002) The Neves Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal: impacts and future, 25 years after the discovery. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 9, 155-177.
- RIBEIRO, A. & SILVA, J.B. (1983) Structure of the south Portuguese zone, in Lemos de Sousa, M.J., and Oliveira, J.T., eds., *The Carbouniferous of Portugal*. Memórias dos Serviços Geológicos Portugueses, 29, 83-89.
- RIBEIRO, A.; QUESADA, C. & DALLMEYER, R.D. (1990) Geodynamic evolution of the Iberian of the Iberian Massif, in Dallmeyer, R.D., and Martínez García, E., eds., *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 399-409.

- RIBEIRO, A.; MUNHÁ, J.; DIAS, R.; MATEUS, A.; PEREIRA, E.; RIBEIRO, L.; FONSECA, P.; ARAÚJO, A.; OLIVEIRA, J. T.; ROMÃO, J.; CHAMINÉ, H.; COKE, C. & PEDRO, J. (2007) Geodynamic evolution of the SW Europe Variscides. *Tectonics*, 26.
- RIBEIRO DA COSTA, I. (1996) Efeitos mineralógicos e geoquímicos da alteração mineralizante em rochas vulcânicas félsicas de Rio Tinto (Faixa Piritosa Ibérica, Espanha). Tesis de Mestrado, Univ. Lisboa, 200 pp.
- RIBEIRO DA COSTA, I.; RELVAS, J.M.R.S. & BARRIGA, F.J.A.S. (1995) Mineralogical and geochemical effects of ore metasomatism on felsic volcanic rocks of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt, Spain) - Progress report. *Museu o Laboratório Mineralógico a Geológico Memória*, 4, 705-710.
- RIBEIRO DA COSTA, I.; RELVAS, J.M.R.S. & BARRIGA, F.J.A.S. (1997) Aspects of ore-zone alteration in Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt, Spain). *SEG Neves Corvo Field Conference, Lisbon*, Program with abstracts, 104.
- RODRÍGUEZ, P.; ANDERSON, K. & HIDALGO R. (1996) El yacimiento de sulfuros polimetálicos de Aguas Teñidas. *Bol. Geol. Minero*, 107, 673-680.
- RODRÍGUEZ, R.M.; DIEZ, A.; LEYVA, F.; MATAS, J.; ALMARZA, J. & DONAIRE, M. (2002) Datación palinoestratigráfica del volcanismo en la sección de la Ribera del Jarama (Faja Pirítica Ibérica, Zona Surportuguesa). *Geogaceta*, 32, 247-250.
- ROEDDER, E. (1963) Studies of fluid inclusions II: freezing data and their interpretation. *Econ. Geol.*, 58, 167-211.
- ROEDDER, E. (1984) Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12, 644 pp.
- RONA, P.A. (1984) Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centres. *Earth. Sci. Rev.*, 20, 1-104.
- RONA, P.A. (1988) Hydrothermal mineralization at oceanic ridges. *Can. Mineral.*, 26, 431-466.
- ROSA, D.R.N.; FINCH, A.A.; ANDERSEN, T. & INVERNO, C.M.C. (2009) U-Pb geochronology and Hf isotope ratios of magmatic zircons from the Iberian Pyrite Belt. *Min. Petrol.*, 95, 47-69.
- ROSA, C.J.P.; MCPHIE, J. & RELVAS, J.M.R.S. (2010) Type of volcanoes hosting the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 194, 107-126.
- ROSCOE, S.M. (1965) Geochemical and isotopic studies, Noranda and Matagami areas. *Can. Inst. Min. Metal. Trans.*, 68, 279-285.
- ROSENBAUM, J. & SHEPARD, S.M.F. (1986) An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 50, 1147-1150.
- ROUTHIER, P.; AYE, F.; BOYER, C.; LECOLLE, M.; PICOT, P. & ROGER, G. (1980) La ceinture sud-iberique à amas sulfurés dans sa partie espagnole mediane, tableau geologique et metalogenique, synthèse sur le type amas sulfurés volcano-sedimentaires. *Mémoires Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, 94, 265 pp.
- RUIZ DE ALMODÓVAR G. Y SÁEZ R. (1992) Los yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Sur Ibérica. En: García Guinea J., Martínez Frías J. (Eds.), *Recursos minerales de España*, C.S.I.C. col. Textos Universitarios nº 15, 1309-1324.
- RUIZ, C.; ARRIBAS, A. & ARRIBAS JR., A. (2002) Mineralogy and geochemistry of the Masa Valverde blind massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt (Spain). *Ore Geology Reviews*, 19, 1-22.
- SÁEZ, R.; ALMODÓVAR, G.R. & PASCUAL, E. (1996) Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.*, 11, 429-451.

- SÁEZ, R.; PASCUAL, F.; TOSCANO, M. & ALMODÓVAR, G.R. (1999) The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulfide deposits. *Min. Dep.*, 34, 549-570.
- SALPETEUR, I. (1976) Étude sturcturale et pétrographique de la zone de Paymogo (Nord de la Province d'Huelva). Métallogenèse des amas sulfurés associés. Unpub. Thèse 3ème Cycle, Univ. Nancy, 219 pp.
- SÁNCHEZ ESPAÑA, F.J. (2000) Mineralogía y geoquímica de los yacimientos de sulfuros masivos en el área Nor-Oriental de la Faja Pirítica Ibérica, San Telmo-San Miguel-Peña del Hierro, Norte de Huelva, España. Tesis doctoral inédita. Universidad del País Vasco, 307 pp.
- SÁNCHEZ ESPAÑA, F.J.; VELASCO, F. & YUSTA, I. (2000) Hydrothermal alteration of felsic volcanic rocks associated with massive sulphide deposition in the Northern Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 15, 1265-1290.
- SÁNCHEZ ESPAÑA, J.; VELASCO, F.; BOYCE, A.J. & FALICK, A.E. (2003) Source and evolution of ore-forming hydrothermal fluids in the northern Iberian Pyrite Belt massive sulphide deposits (SW Spain): Evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Min. Dep.*, 38, 518-537.
- SANGSTER, D.F. (1972) Precambrian volcanogenic massive sulphide deposits in Canada: a review. *Geol. Surv. Can. Paper*, 72-22, 44 pp.
- SANTOS, A.; CABALLERO, B. & PRADA J.M. (1996) Descripción geológica de los yacimientos de Sotiel Coronada. *Bol. Geol. Minero*, 107, 511-518.
- SAWKINS, F.J. (1990) Metal deposits in relation to plate tectonics. 2nd edition. Springer, Berlin Heidelberg New York, 461 pp.
- SCHERMERHORN, L.J.G. (1971) An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bol. Geol. Minero*, 82, 239-268.
- SCHERMERHORN, L.J.G. (1975) Spilites, regional metamorphism and subduction in the Iberian Pyrite Belt: some comments. *Geol. Mijnb.*, 54, 23-35.
- SCHÜTZ, W. (1985) Magmatismus und Metallogenese im Zentralen Teil des SW_Iberischen Pyritgürtels, Prov. Huelva, Spanien. Express Ed. GmbH, Berlin, 201 pp.
- SCHÜTZ, W.; EBNETH, J. & MEYER, K.D. (1987) Trondhjemites, tonalites and diorites in the South Portuguese Zone and their relations to the vulcanites and mineral deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Geologische Rundschau*, 76, 201-212.
- SHEPHERD, T.J. (1981) Temperature-programmable heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 76, 1244-1247.
- SIERRA, J. (1984) Geología, mineralogía y metalogenia del yacimiento de Aznalcóllar (Segunda parte: Mineralogía y sucesión mineral). *Bol. Geol. Min.*, 95, 553-568.
- SILVA, J.B.; OLIVEIRA J.T. & RIBEIRO A. (1990) Srtuctural outline of the South Portuguese Zone. En: *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Dallmeyer,R.D., Martínez García,E. (edit.). Springer Verlag, 348-362.
- SILVA, J.B. (1989) Estrutura de uma geotransversal da Faixa Piritosa Ibérica: Zona do Vale do Guadiana. Estudo da tectónica pelicular em regime de deformação não coaxial. Unpublished PhD Thesis. Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências de Geologia. Lisboa. 294 pp.
- SIMANCAS, J.F. (1983) Geología de la extremidad oriental de la Zona Surportuguesa. Tesis doctoral inédita. Universidad de Granada, España.
- SIMANCAS, J.F.; CARBONELL, R.; GONZÁLEZ LODEIRO, F.; PÉREZ ESTAÚN, A.; JUHLIN, C.; AYARZA, P.; KASHUBIN, A.; AZOR, A.; MARTÍNEZ POYATOS, D.; ALMODÓVAR, G.R.; PASCUAL, E.; SÁEZ, R. & EXPÓSITO, I. (2003) Crustal

- structure of the transpressional Variscan orogen of SW Iberia: SW Iberia deep seismic reflection profile (IBERSEIS). *Tectonics*, 22, 1062, 11-19.
- SLACK, J.F. (1993) Descriptive and grade-tonnage models for Besshi-type massive sulphide deposits. In: Kirkham, R.V., Sinclair, W.D.; Thorpe, R.I. & Duke, J.M. (eds.), *Mineral Deposit Modelling*, Geol. Ass. Can., Spec. Paper 40, 343-371.
- SOLER, E. (1973) L'association spilites-quartz keratophyres du sud-ouest de la Peninsula Iberique. *Geol. Mijnb.*, 52, 277-288.
- SOLER, E. (1974) Les chlorites lieés aux mineralizations pyrito-cuprifères de la Province de Huelva (SW Espagne). *Sci. Terre*, 19, 181-189.
- SOLOMON, M.; TORNOS, F. & GASPAR, O.C. (2002) Explanation for many of the unusual features of the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Geology*, 30, 87-90.
- SOLOMON, M.; TORNOS, F.; LARGE, R.R.; BADHAM, J.N.P.; BOTH, R.A. & ZAW, K. (2004) Zn-Pb-Cu volcanic hosted massive sulphide deposits: criteria for distinguishing brine pool-type from black smoker-type sulphide deposition. *Ore Geol. Rev.*, 25, 259-283.
- SOLOMON, M.; WALSH, J.L. & GARCIA PALOMERO, F. (1980) Formation of massive sulfide deposits at Rio Tinto, Spain. *Trans. Inst. Min. Metall., sect. B*, 89, 16- 24.
- SORIANO, C. & MARTÍ, J. (1999) Facies analysis of volcano-sedimentary successions hosting massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt, Spain. *Econ. Geol.*, 94, 867- 882.
- SPOONER, E.T.C. & FYFE, W.S. (1973) Sub-sea floor metamorphism, heat and mass transfer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 42, 287-304.
- STRAUSS, G.; MADEL J. & FDEZ.ALONSO F. (1974) La Faja Piritica hispano-portuguesa y el papel de la Geofísica en su investigación minera. *Industria Minera*, 150, 1-15.
- STRAUSS, G.K. (1970) Sobre la geología de la provincia piritífera del Suroeste de la Península Ibérica y sus yacimientos, en especial sobre la mina de pirita de Lousal (Portugal). *Memoria del Instituto Geologico y Minero de España*, 77, 266 pp.
- STRAUSS, G.K., AND MADEL, J. (1974) Geology of massive sulfide deposits in the SpanishPortuguese pyrite belt. *Geol. Rund.*, 63, 191-211.
- STRAUSS, G.K.; MADEL, J. & FERNÁNDEZ ALONSO, F. (1977) Exploration practice for strata-bound volcanogenic sulphide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt: Geology, geophysics, and geochemistry. In: Klemm, D.D., Schneider, H.J. (eds.). *Time and stratabound ore deposits*. Berlin, Springer-Verlag, p. 55-93.
- STRAUSS, G.K.; ROGER, G.; LÉCOLLE, M. & LOPERA, E. (1981) Geochemical and geologic study of the volcanic-sedimentary sulphide orebody of La Zarza, Huelva Province, Spain. *Econ. Geol.*, 76, 1975-2000.
- THIÉBLEMONT, D.; PASCUAL, E. & STEIN, G. (1998) Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constraints on a metallogenic model. *Min. Dep.*, 33, 98-110.
- TORNOS, F. (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 28, 258-307.
- TORNOS, F. & SPIRO, B. (1999) The genesis of shale-hosted massive sulphides in the Iberian Pyrite Belt, in Stanley et al., eds., *Mineral Deposits: Processes to Processing*, Balkema, Rotterdam, 605-608.

- TORNOS, F.; CÉSAR, C. & RELVAS, J.M.R.S. (2005) Transpressional tectonics, lower crust decoupling and intrusion of deep mafic sills: a model for the unusual metallogensis of SW Iberia. *Ore Geology Reviews*, 27, 133-163.
- TORNOS, F., GONZÁLEZ CLAVIJO, E. & SPIRO, B.F. (1998) The Filón Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt. *Min. Dep.*, 33, 150–169.
- TOSCANO, M., ALMODÓVAR, GR, SAEZ, R., NIETO, JM AND ESCOBAR, J.M. (2002) Mineralogy and geochemistry of hydrothermal alteration in the stockwork of Atalaya (Rio Tinto, Huelva). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 23, 212-215.
- TOSCANO, M.; RUIZ DE ALMODÓVAR, G.R.; PASCUAL, E. & SÁEZ, R. (1993) Hydrothermal alteration related to the Masa Valverde massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. In: Fenoll Hach-Ali, P., Torres, J., Gervilla, F. (Eds.), *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*, 389– 392.
- TOSCANO, M.; SÁEZ, R. & ALMODÓVAR, G.R. (1997A) Evolución de los fluidos hidrotermales en la génesis de los sulfuros masivos de Aznalcóllar, Faja Pirítica Ibérica. Evidencias a partir de las inclusiones fluidas. *Geogaceta*, 21, 211 –214.
- TOSCANO, M.; ALMODÓVAR, G.R. & SÁEZ (1997B) Multi-stage fluid evolution in the Masa Valverde stockwork (Iberian Pyrite Belt): Evidence from fluid inclusions. *SEG Neves Corvo Field Conference*, 101.
- TOSCANO, M.; SÁEZ, R. & ALMODÓVAR, G.R. (2000) Carbonatos hidrotermales asociados al depósito de sulfuros masivos "Masa Valverde" (Faja Pirítica Ibérica): Características texturales y geoquímicas. *Cad. Lab. Xeol. Laxe*, 25, 423-425.
- TOSCANO, M.; PASCUAL, E.; NESBITT, R.W.; ALMODÓVAR, G.R.; SÁEZ, R. & DONAIRE, T. (2014) Geochemical discrimination of hydrothermal and igneous zircon in the Iberian Pyrite Belt, Spain. *Ore Geol. Rev.*, 56, 301-311.
- URABE, T.; SCOTT, S.D. & HATTORI, K. (1983) A comparison of footwall-rock alteration and geothermal systems beneath some japonese and canadian volcanogenic massive sulfide deposits. *Econ. Geol. Mon.*, 5, 345-364.
- VALENZUELA, A.; DONAIRE, T.; PIN, C.; TOSCANO, M.; HAMILTON, M.A. & PASCUAL, E. (2011A) Geochemistry and U-Pb dating of felsic volcanic rocks in the Riotinto-Nerva unit, Iberian Pyrite Belt, Spain: crustal thinning, progressive crustal melting and massive sulphide genesis, *Jour. Geol. Soc. London*, 168, 717-731.
- VALENZUELA, A.; DONAIRE, T.; GONZÁLEZ-ROLDÁN, M.J.; TOSCANO, M. & PASCUAL, E. (2011B) Volcanic architecture in the Odiel river area and the volcanic environment in the Riotinto-Nerva Unit, Iberian Pyrite Belt, Spain. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 202, 29-46.
- VANCE, R.K. & CONDIE, K.C. (1987) Geochemistry of footwall alteration associated with the early Proterozoic United Verde massive sulfide deposit, Jerome, Arizona. *Econ. Geol.*, 82, 571-586.
- VAN DER BOOGAARD M. & SCHERMERHORN L.J.G. (1980) Conodont faunas from Portugal and Southwestern Spain. Part. 4: A Famennian conodont fauna near Nerva (Río Tinto). *Scripta Geol.*, 56, 1-14.
- VAN DER BOOGAARD M. & SCHERMERHORN L.J.G. (1981) Conodont faunas from Portugal and Southwestern Spain. Part. 6: A lower Famennian conodont fauna at Monte Forno da Cal (South Portugal). *Scripta Geol.*, 63, 1-16.
- VAN DER BOOGAARD, M. (1967) Geology of the Pomarao region (Southern Portugal). Ph.D. Thesis, Graf. Deltro, Rotterdam, 113 pp.

- VELASCO, F.; SÁNCHEZ ESPAÑA, A. J.; BOYCE, A.; FALLICK, A.E.; SÁEZ, R. & ALMODÓVAR, G.R. (1998) A new sulphur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt deposits: evidence of a textural control on some sulphur isotope compositions. *Min. Dep.*, 34, 1 –18.
- WALSHE, J.L. (1986) A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geol.*, 81, 681-703.
- WEBB, J.S. (1958) Observations on the geology and origin of the San Domingos pyrite deposits. *Com. Serv. Geol. Port.*, 62, 129-143.
- WHITFORD, D.J.; MACPHERSON, W.P.A. & WALLACE, D.B. (1989) Geochemistry of the host rocks of the volcanogenic massive deposit at Que River, Tasmania. *Econ. Geol.*, 84, 1-21.
- WILLIAMS, D. (1934) The geology of the Rio Tinto mineral, Spain. *Trans. Inst. Min. Metal.*, 43, 593-640.
- WILLIAMS, D. (1962) Further reflections on the origin of the porphyries and ores of Río Tinto, Spain. *Trans. Inst. Min. Metal.*, 71, 265-266.
- WOOD, S.A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chem. Geol.*, 88, 99-125.
- WOOD, S.A. & WILLIAMS-JONES, A.E. (1994) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 4. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfide-depositing environments. *Chem. Geol.*, 115, 47-60.
- VON DAMM, K.L. (1990) Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 18, 173-204.