



**Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS Y
RECURSOS MINERALES**

Curso 2024-2025

**Caracterización mineralógica de la alteración
meteórica del depósito de Quebrantahuesos,
distrito de Riotinto, Faja Pirítica Ibérica**

**Mineral characterization of meteoric alteration
of Quebrantahuesos deposit, Riotinto district,
Iberian Pyrite Belt**

ÓSCAR RODRÍGUEZ MARTORELL

TUTOR/ES DEL TRABAJO: Lola Yesares Ortiz

Javier García Rivas



Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER UNIVERSITARIO EN
EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS Y
RECURSOS MINERALES

Curso 2024-2025

Caracterización mineralógica de la alteración
meteórica del depósito de Quebrantahuesos,
distrito de Riotinto, Faja Pirítica Ibérica

Mineral characterization of meteoric alteration
of Quebrantahuesos deposit, Riotinto district,
Iberian Pyrite Belt

ÓSCAR RODRÍGUEZ MARTORELL

TUTOR/ES DEL TRABAJO:

Lola Yesares Ortiz

Javier García Rivas

Fdo.:

Fdo.:



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

Óscar Rodríguez Martorell con NIF49023189T, estudiante del Máster en Exploración de Hidrocarburos y Recursos Minerales en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 2024-2025, como autor/a del trabajo de fin de máster titulado Caracterización mineralógica de la alteración meteórica de las rocas encajantes del yacimiento Río Tinto, Faja Pirítica Ibérica y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyo/s tutor/es es/son: M.^a Dolores Yesares Ortiz y Javier García Rivas.

DECLARO QUE: El trabajo de fin de máster que presento está elaborado por mí y es original. No copio, ni utilizo ideas, formulaciones, citas integrales e ilustraciones de cualquier obra, artículo, memoria, o documento (en versión impresa o electrónica), sin mencionar de forma clara y estricta su origen, tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía. Así mismo declaro que los datos son veraces y que no he hecho uso de información no autorizada de cualquier fuente escrita de otra persona o de cualquier otra fuente. De igual manera, soy plenamente consciente de que el hecho de no respetar estos extremos es objeto de sanciones universitarias y/o de otro orden.

En Madrid, a 29 de Julio de 2025

Fdo.

ÍNDICE

RESUMEN	VI
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	7
2. CONTEXTO GEOLÓGICO	10
2.1 Geología de la Faja Pirítica Ibérica	10
2.2 Geología de Riotinto	13
2.3 Gossan de Riotinto	16
3. METODOLOGÍA	17
4. RESULTADOS	19
4.1 Descripciones macroscópicas de las muestras	19
4.1.1 Roca encajante fresca	19
4.1.2 Roca encajante meteorizada	20
4.1.3 Gossan	20
4.2 Química de roca total	21
4.2.1 Química de la roca encajante fresca	21
4.2.2 Química de la roca encajante meteorizada	21
4.3 Mineralogía	21
4.3.1 Mineralogía de la roca encajante fresca	21
4.3.2 Mineralogía de la roca encajante meteorizada	24
4.3.3 Mineralogía del gossan	27
5. DISCUSIÓN	29
5.1 Paragénesis mineral	29
5.2 Condiciones físico-químicas del medio de alteración supergénica	32
6. CONCLUSIONES	34
7. BIBLIOGRAFÍA	35
8. ANEXO I - DIAGRAMAS DRX INTERPRETADOS	40
9. ANEXO II – SEMICUANTIFICACIÓN A PARTIR DE RAYOS X	43
10. ANEXO III – TABLA RESUMEN FLUORESCENCIA DE RAYOS X	44

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURA 1. Mapa Geológico de la zona Sudportuguesa destacando los depósitos de sulfuros masivos entre los que se encuentra Riotinto	10
FIGURA 2. Columna estratigráfica general de la FPI	13
FIGURA 3. Mapa geológico de Riotinto.....	14
FIGURA 4. Corte geológico de Riotinto	15
FIGURA 5. Colección de muestras.....	19
FIGURA 6. Difractograma de rayos X y espectro VNIR-SWIR representativo de la roca encajante fresca.....	22
FIGURA 7. Imágenes de microscopía óptica de la roca encajante fresca.....	23
FIGURA 8. Difractograma de rayos X, agregados orientados y espectros VNIR-SWIR, representativos de la roca encajante alterada	25
FIGURA 9. Colección de microfotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) de la roca encajante meteorizada.....	26
FIGURA 10. Colección de microfotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) y microscopía óptica de luz reflejada de la mineralización de gossan	28
FIGURA 11. Secuencia paragenética del depósito.....	31
FIGURA 12. Diagrama de estabilidad mineral pH-Eh	33
TABLA 1. Semicuantificación del contenido mineral de las muestras de roca encajante y de la roca encajante meteorizada a partir de la difracción de rayos X.....	43
TABLA 2. Tabla resumen fluorescencia de rayos X.....	44

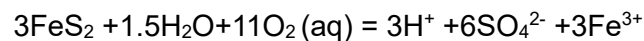
RESUMEN

En este trabajo se ha realizado una primera aproximación a la caracterización mineralógica, textural y geoquímica del gossan Quebrantahuesos. Un depósito situado en el distrito minero de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica). Se emplearon técnicas de DRX, espectroscopía VNIR-SWIR, microscopía de luz reflejada y transmitida, fluorescencia de rayos X y SEM-EDS sobre muestras representativas de roca encajante fresca, meteorizada y mineralización de gossan. Durante este estudio se han determinado tres paragénesis minerales. La paragénesis I correspondiente a la roca encajante fresca formada por riodacitas de textura porfídica compuestas por cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y micas durante un episodio volcánico en el límite Devónico-Carbonífero. La paragénesis II corresponde con los minerales de alteración hidrotermal de la riodacita compuesta por clorita, sericita y pirita. Se formaron durante el mismo evento que los depósitos de sulfuros masivos en Riotinto. La paragénesis III se corresponde con la mineralogía supergénica producto de la alteración de los depósitos de sulfuros masivos y sus rocas encajantes. Se han identificado goethita, hematites y beudantita junto a anglesita, barita, escorodita, haluros y oro nativo. Producto de la alteración de la roca encajante se ha observado la destrucción de fases primarias y la aparición de illita y caolinita. A partir de la mineralogía se han interpretado las condiciones y procesos de la alteración. Los resultados encontrados en este trabajo son compatibles con las condiciones ácidas y oxidantes descritas en los demás gossan de la FPI, a excepción de Las Cruces. Este estudio pretende contribuir a mejorar la comprensión sobre los procesos generadores de este tipo de mineralizaciones.

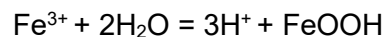
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La erosión y oxidación de rocas con un contenido rico en sulfuros, cuando se ven expuestos a los agentes meteóricos en superficie en condiciones climáticas áridas o semiáridas, dan lugar a la formación de depósitos conocidos como gossan o “monteras de hierro”. Este proceso tiene lugar a partir de reacciones de hidrólisis en un ambiente fuertemente oxidante entre la superficie y el nivel freático (Andrew, 1980; Boyle, 1994; Williams, 1990). En concreto, estas rocas se ven sometidas a intensos procesos de alteración supergénica en condiciones subaéreas que incluyen meteorización, oxidación, disolución, lixiviación y precipitación de minerales estables bajo las nuevas condiciones del sistema termodinámico (Yesares, 2016).

Cuando la superficie de la pirita y otros sulfuros ricos en hierro entran en contacto con el oxígeno de la atmósfera y del agua subterránea o de escorrentía, se produce una reacción de oxidación promovida por la actividad microbiana de la bacteria heterótrofa acidófila *Thiobacillus ferrooxidans* (Nordstrom & Alpers, 1999a). En este contexto se produce la reducción de pH de las soluciones, a valores muy ácidos de hasta 2,5 o menos y la formación de sulfato y hierro férrico (Fe^{3+}) (Bigam & Nordstrom, 2000; Plumlee, 1998) según las siguientes reacciones:



El hierro férrico (Fe^{3+}) es un ion poco móvil que se hidroliza para formar ferridrita, goethita y/o jarosita, minerales principales de estos depósitos de gossan.



Debido a la naturaleza insoluble de la goethita y la hematites es común la formación de los gossan en localizaciones próximas a donde los sulfuros masivos se ven expuestos en superficie (Andrew, 1980, 1984, 2000; Blanchard, 1968). La importancia de estos depósitos radica tanto en la cantidad de metales que albergan como en su utilidad como guías de exploración de depósitos minerales ricos en sulfuros (Andrew, 2000; Wilhelm & Kosakevitch, 1979).

Sin embargo, la presencia de un gossan no implica necesariamente que inmediatamente debajo exista un depósito de sulfuros sin alterar (Gilbert & Park, 1986) ya que estos pueden formarse a partir de rocas ligeramente mineralizadas o ser erosionados y transportados entre decenas y miles de metros. Por este motivo es necesario distinguir si el gossan es indígena (autóctono) o transportado (alóctono). Esta información es importante para esclarecer las condiciones físico - químicas imperantes en el proceso de alteración.

La roca encajante próxima al gossan se encuentra alterada por procesos ácidos asociados a sulfuros diseminados, provocando enriquecimiento en sílice y hierro, así como un empobrecimiento en los demás elementos. Las estructuras originales no están bien preservadas (Velasco et al., 2013).

Cuando la roca original es rica en moscovita, la roca encajante puede adoptar zonaciones irregulares de colores blancos, normalmente situadas junto al contacto con los sulfuros, producto de la alteración de las rocas a cuarzo y minerales del grupo de la caolinita, fundamentalmente halloysita.

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es considerada como una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos del mundo, debido a la abundancia, tamaño, tonelaje y concentración de los depósitos en relación con la superficie total de la provincia minera (Leistel et al., 1998a). En la FPI se conocen más de 90 depósitos polimetálicos VMS de los cuales 8 han sido calificados como supergigantes (>100Mt) (Sáez et al., 2024). Albergan más de 1700Mt de sulfuros masivos, con leyes del 1,2% de Cu, 1% de Pb y 3% de Zn. Además, contienen unos 300Mt de mineralización tipo stockwork rica en Cu, (Tornos, 2006), metales preciosos (leyes de 0,45 g/t de Au y 30 g/t de Ag). También existen al menos 200 depósitos estratiformes de menor importancia ricos en Mn (Strauss, 1970; Leistel et al., 1998b).

La FPI alberga al menos doce gossan bien preservados, como el de Riotinto, explotados históricamente por sus metales preciosos. Exceptuando Las Cruces, todos comparten una evolución supergénica común iniciada en el Oligoceno-Mioceno (Essalhi et al. 2011). Estos cuerpos presentan forma de seta y desarrollan zonas de enriquecimiento supergénico bajo el nivel freático (Yesares et al., 2015b). Su espesor varía entre 5 y 100 m, con un promedio de 15 m. La mineralogía principal incluye goethita, hematites, cuarzo y jarosita, además de minerales accesorios como barita, anglesita, caolinita, escorodita, iodargirita, rutilo, circón, casiterita y oro nativo. Se reconocen texturas masivas, boxwork, coloformes, de rellenos de espacios abiertos y porosidades secundarias de hasta 40% (Capitán 2006; Velasco et al., 2013; Yesares et al., 2024).

Los perfiles muestran tres horizontes superpuestos con variaciones en mineralogía, color, elementos traza y litofacies (masiva, bandeada y brechificada). El horizonte inferior está formado por goethita, jarosita y enriquecido en S, As, P, Pb, Sn, Sb, Au y Ag. El horizonte intermedio está formado por goethita, empobrecido en S, As, metales pesados y preciosos. Por último, el horizonte superior está formado por hematites y presenta anomalías débiles de P, Pb y Sn (Velasco et al., 2013).

El origen y variaciones de los perfiles se explican mediante un proceso de tres etapas. Una etapa inicial ácida de oxidación de los sulfuros da lugar a la formación de los primeros oxihidróxidos y sulfatos ricos en hierro (goethita y jarosita). Una etapa de madurez en la que la oxidación y lixiviación profundizan el perfil, reprecipitando los oxihidróxidos. En esta etapa se forma goethita y hematites, empobrecida en metales pesados, y desaparece la jarosita. Finalmente, movimientos neotectónicos rejuvenecen los procesos de oxidación, favoreciendo la reaparición de jarosita. Se han identificado interrupciones evolutivas importantes durante el Messiniense y el Cuaternario Inferior. (Velasco et al., 2013).

En la década de 1980, el gossan de Riotinto fue uno de los depósitos de oro más importantes de Europa, produciendo entre el año 1986 y 1996, 120 toneladas de este metal. En 1984 las reservas estimadas eran de 100Mt con leyes medias de 1g/t Au y 56g/t Ag (García Palomero et al., 1986).

El gossan de “Quebrantahuesos”, junto a los depósitos de Salomón, Dehesa, Lago, Mal Año y Argamasilla componen Filón Norte, en Riotinto (Adamides, 2013). Dado que no existe bibliografía ni estudios previos sobre la mineralización de gossan de “Quebrantahuesos”, ni de las rocas encajantes meteorizadas, este TFM pretende abordar la caracterización mineralógica y textural de este gossan y su roca encajante en busca de posibles firmas mineralógicas que puedan mejorar nuestro conocimiento sobre los procesos generadores de este tipo de mineralizaciones.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 Geología de la Faja Pirítica Ibérica

La FPI se localiza al suroeste de la Península Ibérica y se extiende a lo largo de 230 km por 40 km de ancho, desde Sevilla (España) a Lisboa (Portugal) (Fig.1). La Zona Sudportuguesa es la más meridional de las diversas zonas geológicas que se han diferenciado en el Macizo Ibérico Varisco y ha sido interpretada por Leistel et al. (1998) como un terreno tectonoestratigráfico suturado a este durante la Orogenia Varisca. En función de sus características litológicas, estructurales y paleogeográficas, se divide en el dominio septentrional o Pulo de Lobo, el dominio central o Faja Pirítica Ibérica y el dominio meridional o Suroeste Portugués (Julivert et al., 1974; Carvalho, 1976).

El registro estratigráfico de la FPI contiene, de muro a techo, tres unidades litoestratigráficas principales: El grupo de Pizarras y Cuarcitas (PQ), el Complejo Vulcanosedimentario (CVS) y el Grupo Culm (Schermehorn, 1971) (Fig. 2). Los contactos entre estas unidades son tectónicos.

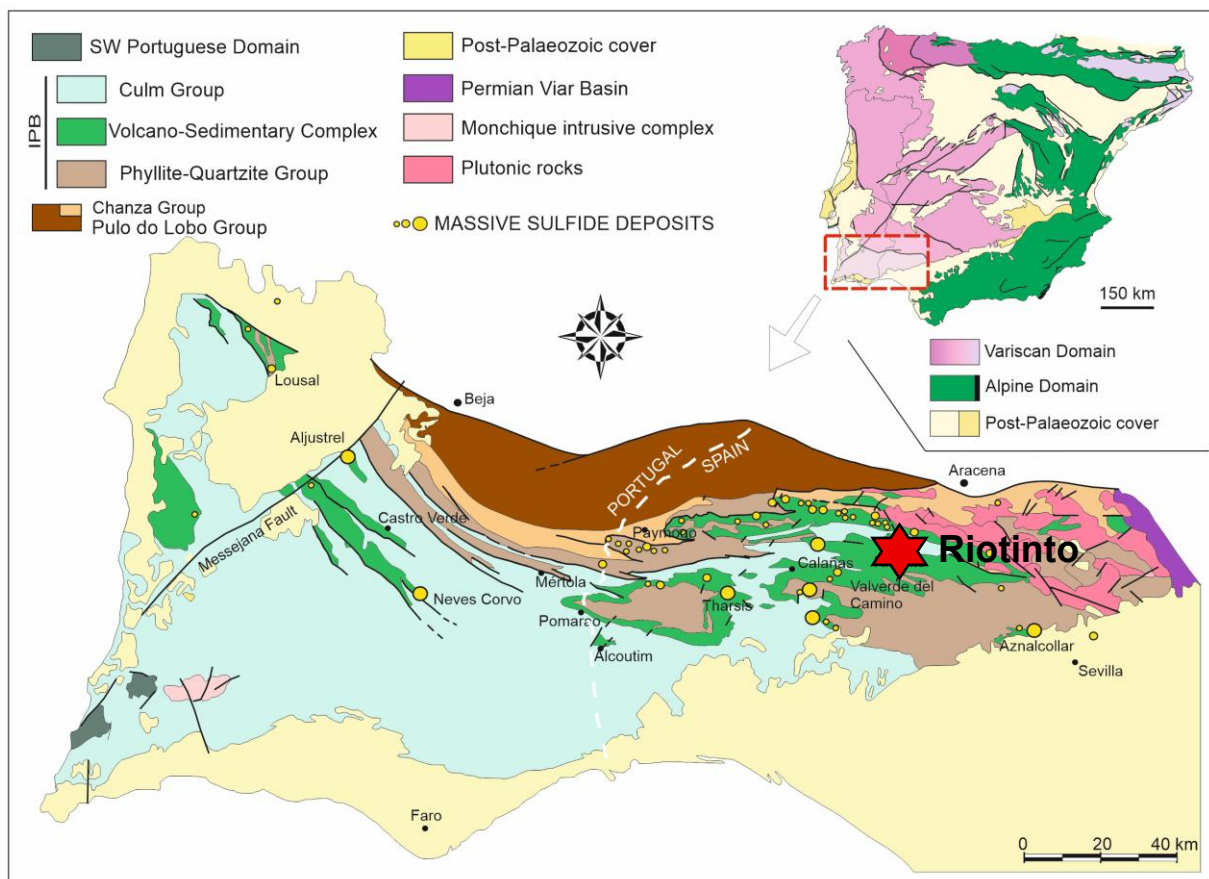


Figura 1. Mapa Geológico de la zona Sudportuguesa destacando los depósitos de sulfuros masivos entre los que se encuentra Riotinto (Modificado de Sáez, 2024).

La potencia del Grupo PQ se ha estimado en más de 2000 metros (Strauss, 1970), siendo imposible determinar la edad de la base debido a la ausencia de afloramientos. Estudios palinológicos recientes han definido las rocas más antiguas que se han datado de esta serie en el Givetiense Temprano y han precisado la datación del techo de esta en el Frasnense (González et al. 2005; Oliveira et al., 2019b).

El Grupo PQ se describe como una secuencia monótona de pizarras negras a grises con capas de espesor centimétrico de areniscas de grano fino (cuarzoarenitas y grauvacas ricas en cuarzo). Estas facies han sido interpretadas como un ambiente deposicional de plataforma siliciclástica marina somera de baja energía, esporádicamente afectada por tormentas (McGillivray, 1958; Sáez & Moreno, 1997). Hacia el techo de la unidad se pueden reconocer facies exóticas (complejos calizos y debris flows) depositadas en ambientes de alta energía en el límite Fameniense-Tournaisiense (Moreno et al., 1996). Estos sedimentos evidencian el evento tectónico de compartimentación del cinturón devónico en subcuencas de tipo horst-graben con diferente tasa de subsidencia (Sáez et al., 1996).

El CVS se dispone concordante sobre el Grupo PQ, y ha sido datado en edades que van desde el Devónico Medio (Frasnense), hasta el Carbonífero (Viseense Superior), hace 330 Ma (Alonso et al., 1999). El CVS cuenta con litologías muy heterogéneas caracterizadas por vulcanismo bimodal (Schermerhorn, 1975; Mitjavila et al., 1997). Está compuesto por rocas volcánicas y sub-volcánicas, tanto félsicas como máficas, integradas en una secuencia sedimentaria detrítica de pizarras y areniscas (Sáez et al. 1999). Predominan las rocas ígneas ácidas (dacitas y riolitas) y básicas (basaltos) (Munhá & Kerrich, 1980; Munhá, 1983a), aunque también se han descrito escasas andesitas (Munhá, 1983a; Mitjavila et al., 1997).

Dentro de este complejo se han distinguido tres eventos ácidos y dos básicos (Schermerhorn, 1971) intercalados con secuencias sedimentarias (Strauss & Madel, 1974; Lecolle, 1977).

El primer episodio ácido (VA_1) está formado por epiclasitas félsicas ricas en pómez y pizarras negras portadoras de sulfuros masivos. Le sigue un evento básico (VB_1) con sills extensos y lavas almohadilladas. El segundo episodio ácido (VA_2) está representado por sills de poca potencia intercalados con pizarras, seguido de (VB_2) que incluye jaspes, mineralización de manganeso y el nivel guía de pizarras moradas. El último episodio de magmatismo ácido (VA_3) se compone de pizarras, rocas vulcanosedimentarias y rocas piroclásticas félsicas.

Los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) se localizan en el CVS. Han sido clasificados como tipo bimodal siliciclástico o siliciclástico félsico (Sáez et al., 2024). Se han reconocido dos eventos de mineralización de sulfuros principales, el primero cercano al límite Devónico-Carbonífero, entre el Fameniense y el Tournaisiense en lutitas negras y riolitas coetáneas (Albardeiro et al., 2020), y el segundo cerca del límite Tournaisiense-Viseense en

la parte superior de riolitas coherentes (Barrie et al., 2002; Dunning et al., 2002). La datación radiométrica directa de los sulfuros presenta discrepancias. Medidas realizadas en el distrito de Aznalcóllar-Los Frailes mediante el sistema U-Th-Pb en circones de origen hidrotermal dieron resultados de 347 ± 4.7 Ma. (Nesbitt et al., 1999), mientras que las medidas palinológicas asignan las pizarras negras encajantes al Estruniense (Pereira et al., 1996). Los resultados publicados en el distrito de Aljustrel indican que la actividad metalogenética en la FPI pudo ocurrir durante un periodo relativamente corto de 8 Ma, entre 353 y 359 Ma, desde el Devónico-Carbonífero hasta finales del Tournaisiense (Amaral et al., 2021b). A escala regional, la disposición de los depósitos sigue una distribución bandeada alineada con estructuras variscas regionales (Sáez et al., 1999). La banda norte contiene una concentración muy alta de depósitos de tamaño pequeño entre 1 y 50 Mt, casi siempre asociadas a rocas félsicas. La banda sur se caracteriza por una concentración mucho menor de depósitos, mucho más grandes, y generalmente encajados en lutitas negras. En esta banda se encuentran cinco de los ocho depósitos considerados supergigantes con más de 100Mt.

Los sulfuros aparecen como cuerpos tabulares o lenticulares, concordantes con la estratificación y las rocas encajantes, son de grano fino y contienen abundantes texturas poiquiloblásticas y masas de remplazamiento vinculadas tanto a rocas volcánicas como sedimentarias. Posteriormente serán deformados, cabalgados y apilados por la deformación Varisca. El sulfuro dominante es la piritita y como fases subordinadas hay calcopiritita, esfalerita, galena y tetraedrita. Como otros minerales menores pueden encontrarse pirrotina, marcasita, arsenopiritita, estannita, sulfosales de Cu-Pb y Bi-Pb, bismutinita, cobaltita, barita, siderita, ankerita, casiterita, magnetita, hematita, bismuto, oro y electrum (Strauss, 1970; Almodovar et al., 1998; Almodovar et al., 2019; Routhier et al., 1980; García de Miguel, 1990; Gaspar, 2002).

Hacia el techo, el CVS evoluciona gradualmente a la secuencia pizarrosa del Grupo Culm (Moreno, 1987; Moreno & Sequeiros, 1989). El Grupo Culm, originado en el período Carbonífero (Viseense Tardío-Moscoviense), constituye regionalmente secuencias transgresivas (Strauss et al., 1981) que representan el relleno de cuencas subsidentes por corrientes turbidíticas, con Ossa-Morena y el Macizo Ibérico como áreas fuente (Moreno, 1993). En el Grupo Culm se pueden distinguir tres unidades estratigráficas: la Serie Pizarrosa Basal, formada por rocas vulcanodetríticas y pizarrosas; la formación turbidítica de facies Culm, que representa el flysh de la Orogenia Varisca en la región compuesta por pizarras, litoarenitas y escasos conglomerados; y la unidad arenosa, que representa episodios de sedimentación detrítica en medios marinos de plataforma somera y litorales (Moreno, 1987; 1993).

Hacia los extremos oriental y occidental, la FPI está cubierta por sedimentos neógeno-cuaternarios de las cuencas del Guadalquivir y Sado (Strauss & Madel, 1974). El relleno neógeno de la cuenca consiste en margas marinas con intercalaciones arenosas situada sobre una calcarenita que a su vez se dispone discordante sobre el basamento pre-Mioceno (Fernandez et al., 1998). Durante el Plioceno, la dinámica fluvial condicionó todos los procesos erosivos y deposicionales, y estuvo marcada por un continuo descenso del nivel de base de los ríos y un acusado encajamiento de estos. De esta forma quedaron expuestos depósitos y terrazas fluviales con niveles conglomeráticos compuestos por fragmentos de gossan y material gossanizado. Mediante datación paleomagnética se ha establecido la edad mínima de los gossan de la FPI en el límite Oligoceno-Mioceno (Essalhi, 2011).

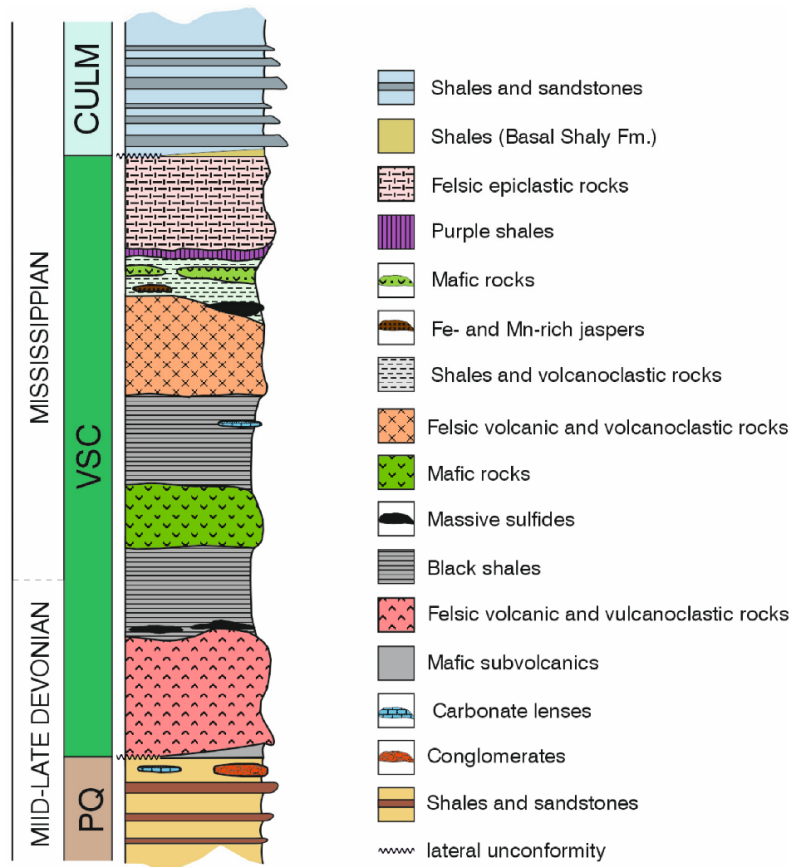


Figura 2. Columna estratigráfica general de la FPI (Sáez et al. 2024).

2.2 Geología de Riotinto

El proyecto minero de Riotinto (Fig. 3) se encuentra localizado en el NE de la Faja Pirítica Ibérica (provincia de Huelva), aproximadamente 65 km al noroeste de Sevilla y 70 km al noreste de la ciudad de Huelva, entre los municipios de Minas de Riotinto, Nerva y el Campillo.

Es el mayor depósito dentro de la FPI y consiste en varios cuerpos lenticulares que originalmente pudieron formar una única masa de aproximadamente 500 Mt de sulfuros, de 5 km de largo, 750 m de ancho y 40 m de potencia (Williams et al., 1975; García Palomero, 1993), interconectados por un stockwork de 2000 Mt de baja ley en cobre (García Palomero, 1993).

Riotinto se formó bajo tectónica extensional asociada con vulcanismo entre finales del Devónico y principios del Carbonífero en un ambiente de fondo marino. Tras el evento extensional le siguió uno compresional durante la Orogenia Varisca, causando una fuerte deformación y las estructuras de vergencia S-SSW propias de la FPI. La estructura de Riotinto consiste en un anticlinal con dirección E-W, buzando el flanco norte aproximadamente 50 grados al norte mientras que el sur tiene una disposición casi vertical. Adyacente al anticlinal, hacia el sur continua un sinclinal de la misma dirección (Martin-Izard et al., 2015).

Toda la estructura está dividida en dos sectores por la Falla Eduardo, que tiene dirección NW-SE (Fig. 4). Según García Palomero (1980), la secuencia litoestratigráfica de Riotinto es similar a la de la FPI, reconociéndose el Grupo Pizarroso cuarcítico (PQ), el complejo Vulcanosedimentario (VSC) y el Grupo Culm.

Las mineralizaciones en el área de Riotinto, típicas de un VMS, están localizadas en diferentes zonas a lo largo del anticlinal. Aparecen como sulfuros masivos en rocas volcánicas y volcanoclásticas y/o como stockworks.

Al este tenemos Cerro Colorado, Filón Sur, Filón Norte y Planes - San Antonio. Al oeste de Falla Eduardo se encuentra San Dionisio, compuesto por Corta Atalaya y Mina Alfredo. San Dionisio es el mayor depósito de sulfuros masivos en Riotinto. Está formado por un cuerpo de pirita homogénea con esfalerita, calcopirita, y cantidades menores de galena, arsenopirita, tetraedrita y cantidades irregulares de Pb- Zn (Tornos, 2006; Adamides, 2013).

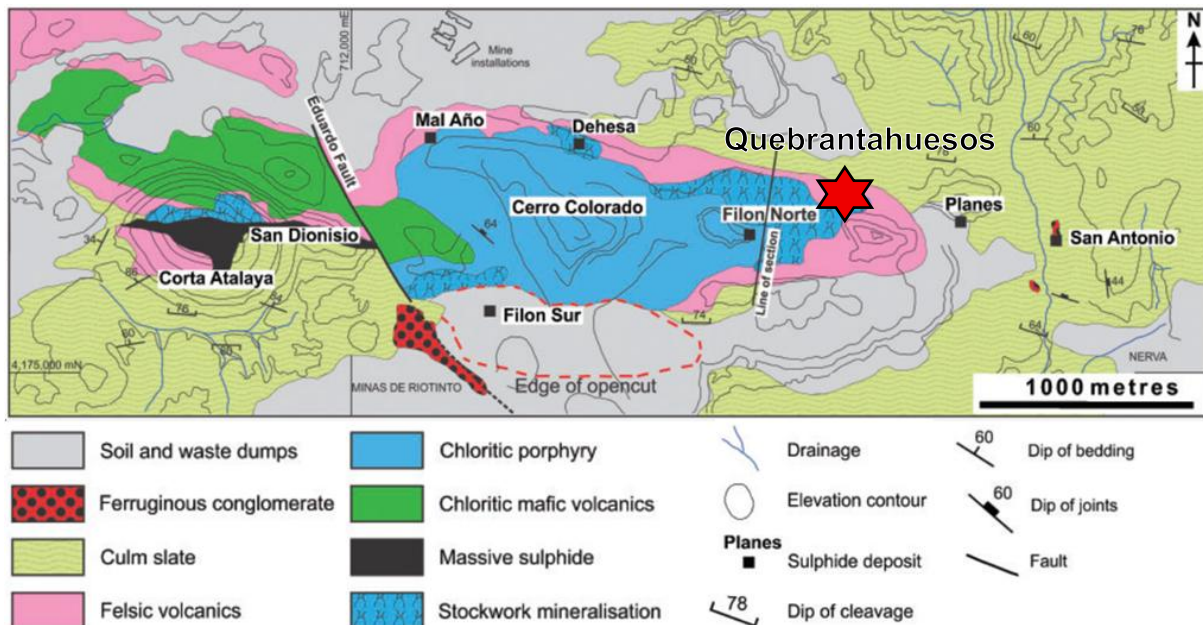


Figura 3. Mapa geológico de Riotinto (Adamides, 2013).

La mineralización de los sulfuros masivos consiste en lentes de pirita masiva sobre rocas félsicas volcánicas y stockworks, normalmente con mayor extensión lateral que estos. La mineralogía consiste mayoritariamente en pirita, con cantidades menores de calcopirita, esfalerita, galena, tetraedrita y sulfosales de Sb y As rellenando espacios intergranulares y fracturas (García de Miguel, 1990).

Las mineralizaciones en forma de stockworks aparecen como rellenos de venas irregulares, fracturas y fisuras de cuarzo y sulfuros. Junto a la pirita, calcopirita, esfalerita y galena, pueden encontrarse cantidades variables de magnetita, calcita, clorita y barita cortando las rocas encajantes volcánicas. Pueden tener potencias de más de 400 m entre los sulfuros masivos y las unidades volcánicas básicas (Tornos, 2006).

En función de la zonación dentro del stockwork se puede diferenciar tres tipos: 1. Stockwork de pirita, con una mineralización mayoritaria de este mineral y cantidades menores de calcopirita, además de contenidos de azufre del 20%; 2. Stockwork cuprífero, con mineralización en forma de venas y contenidos promedio de Cu del 2% y 30% de S; 3. Stockwork inferior, consistente en una zona de alteración de sericita en las rocas volcánicas ácidas contigua al stockwork cuprífero con alteración clorítica (Leistel et al., 1998).

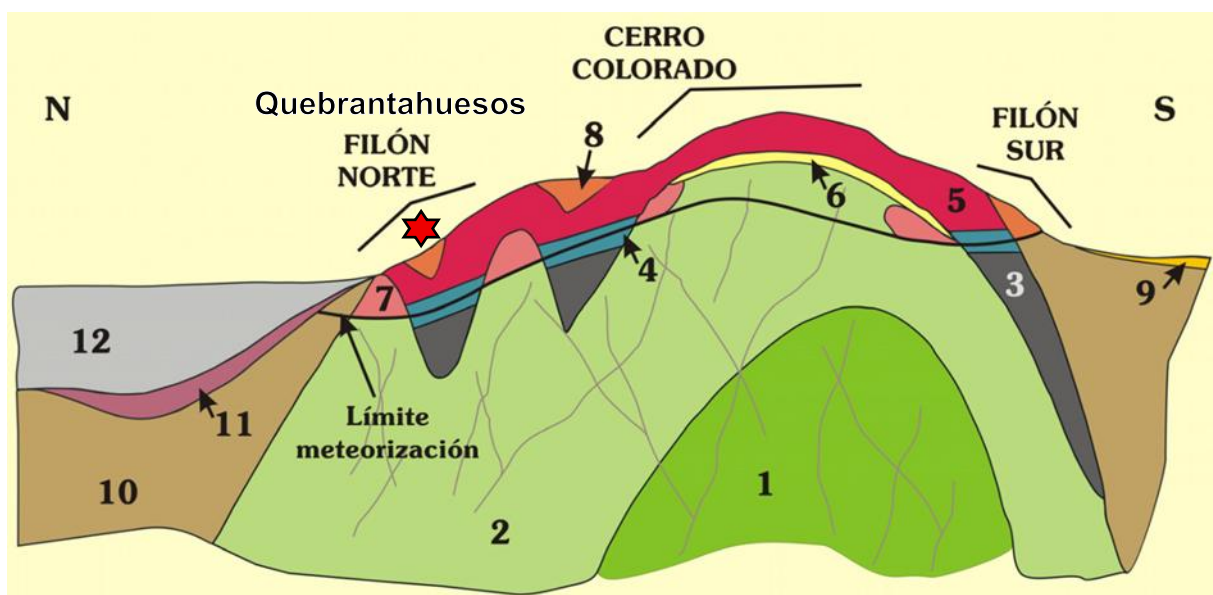


Figura 4. Corte geológico de Ríotinto. (Capitan, 2006) 1. Rocas volcánicas básicas con mineralización en stockwork. 2. Rocas volcánicas ácidas con mineralización en stockwork 3. Sulfuros masivos 4. Enriquecimiento supergénico 5. Gossan de sulfuros masivos 6. Capa de metales 7. Gossan de stockwork 8. Gossan de pizarras y piroclastos mineralizados 9. Gossan transportado 10. Pizarras carboníferas 11. Escorias 12. Escombreras

2.3 Gossan de Riotinto

En función del estilo de mineralización de los sulfuros originales, los perfiles meteóricos en Riotinto pueden ser masivos, stockwork gossanizados o rocas encajantes meteorizadas.

El gossan masivo se forma por oxidación in situ de cuerpos de sulfuros masivos, alcanzando espesores de hasta 120 m en zonas fracturadas (García Palomero et al., 1986). Durante su formación, pierde volumen y densidad por lixiviación de S, Cu y Zn, mientras se enriquece en Fe, Au, Ag, Pb, As, Hg y Ba (Pryor et al., 1974). Contiene entre un 70 y un 90% de oxihidróxidos de hierro. Se identifican minerales como anglesita, escorodita, barita, jarosita (plumbojarosita, beudantita), argentojarosita y cerargirita (Kosakevich et al., 1993; Martín, 1981; Williams, 1950). En su interior se observan brechas silíceas causadas como productos de la fracturación de la roca por efecto de las presiones durante el proceso de gossanización y pérdida de volumen (Williams, 1950). El ejemplo más destacado de este tipo de gossan en Riotinto es Cerro Colorado

Las rocas del stockwork, y las rocas encajantes próximas a mineralizaciones de sulfuros, se han visto afectadas por los mismos procesos. Las rocas meteorizadas provenientes del stockwork se denominan gossan de tipo stockwork o “pórfidos gossanizados”, mientras que para las rocas encajantes se utilizan los términos “piroclásticas gossanizadas” y “pizarras gossanizadas” (García Palomero et al., 1986). Incluso en ausencia de mineralización muchas de estas rocas han experimentado una transformación total tras el proceso de gossanización.

En la zona de oxidación, situada por debajo de las monteras de hierro, predominan los sulfatos, carbonatos y silicatos de cobre (Pryor et al., 1974). Mas allá del límite de oxidación se han desarrollado zonas de enriquecimiento supergénico. La zona de sulfuros secundarios tuvo originalmente entre 20 y 30 metros de potencia, con las zonas de mayor concentración de cobre en la parte superior. La mineralogía mayoritaria en esta zona está compuesta por calcosina y covellina, que reemplaza a la calcopirita, esfalerita y galena. Además, esta zona es rica en Au y Ag. Por último, el contacto entre la zona de sulfuros secundarios a primarios es gradual.

3. METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo se han estudiado ocho probetas, dos láminas delgadas y once muestras pulverizadas de la roca encajante fresca, roca encajante meteorizada y mineralización de gossan.

Se realizó difracción de rayos X (DRX) a las muestras pulverizadas de roca encajante fresca y alterada mediante el método de polvo desorientado para el análisis de la mineralogía de muestra total en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de la Facultad de Ciencias Geológicas de Madrid. Para ello se utilizó un difractómetro de Rayos X BRUKER D8 Advance, dotado de una fuente de rayos X con ánodo de cobre de alta estabilidad y un detector SOL-X, a una velocidad de escaneo de $0,05^\circ$ $2\theta/1s$, entre 1° y 65° . Se utilizó el software DIFFRACplus para la adquisición, tratamiento y evaluación de los datos difractométricos en el laboratorio. La preparación de las muestras consistió en una molienda manual con mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino y homogéneo de tamaño de partícula inferior a $53\ \mu m$.

Adicionalmente se prepararon agregados orientados (AO) para identificar y diferenciar los distintos minerales de la arcilla dentro del porcentaje total de filosilicatos contenidos en las muestras. Para preparar dichos AO, se dispersaron las muestras finamente molidas en agua destilada, dejándose en agitación durante 12 horas. Pasado este tiempo y de acuerdo con la Ley de Stokes, se cogieron los primeros centímetros de la dispersión, en los cuales está contenida la fracción $< 2\ \mu m$. Aproximadamente 5 ml de la dispersión fueron depositados en un portamuestras de vidrio para su estudio mediante DRX. Debido a la morfología laminar de los filosilicatos, estos se orientan de manera preferente en los AO al producirse la evaporación del agua de la dispersión, de tal manera que el eje c es perpendicular a la superficie del portamuestras y, como consecuencia, se potencian las reflexiones (00l) de estos minerales. Una vez en el CAI los agregados orientados se estudiaron mediante DRX a través de tres tratamientos diferentes: secados a temperatura ambiente, saturadas en una atmósfera con etilenglicol durante 24 horas para provocar el hinchamiento de las esmectitas y sometidos a tratamiento térmico siendo calcinadas a $550\ C^\circ$ por un periodo de 2 horas, para provocar el colapso de algunos de los minerales de la arcilla debido a la pérdida del agua en su estructura. Todos los AO fueron medidos de 1 a 35° y con una velocidad de medida de $0,05^\circ$ $2\theta/1s$.

Los difractogramas obtenidos se estudiaron mediante el software X'pert Highscore plus. Se realizó la identificación mineralógica y una semicuantificación mediante la técnica de poderes reflectantes (Martín Pozas, 1975).

Las mismas muestras estudiadas mediante DRX fueron estudiadas mediante técnicas espectroscópicas para obtener información adicional, concretamente en el rango comprendido entre $350 - 2500\ nm$. Este rango abarca el espectro visible, infrarrojo cercano e

infrarrojo de onda corta (VNIR-SWIR) (Visible and near infrared - Short wave infrared). Para ello, se utilizó un espectroradiómetro portátil ASD FieldSpec ® 4 HI-Res, con una resolución espectral de 3 nm en el rango 350-1000 nm y de 8 nm en el rango 1000-2500 nm, empleando para la obtención de los espectros la sonda de contacto. Los espectros fueron estudiados con el software SpectraGryph 1.2.

También se realizó fluorescencia de rayos X para identificar y cuantificar los datos de composición química de las rocas. Para ello se utilizó un analizador de fluorescencia de rayos X portátil HITACHI X-MET8000 con un software de gestión de datos ExTOPE connect y configuración de análisis específico para minería y elementos ligeros (Mining LE-FP) y para tierras raras (REE-FP). Esta técnica no puede medir elementos ligeros con peso atómico por debajo del magnesio debido a sus bajas fluorescencias.

A continuación, se realizó un estudio macroscópico de las muestras de mano procedentes del depósito, identificando y describiendo a grandes rasgos la mineralización de gossan y de la roca encajante. Seguidamente se realizó un estudio mineralógico y textural de las muestras mediante el microscopio óptico de luz transmitida y reflejada Nikon ECLIPSE Ci-POL® con objetivos de 5X, 10X, 20X y 50X, con cámara incorporada Nikon DSFi3 y software de tratamiento de fotografías NIS Elements F del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Para un estudio más detallado de la mineralogía y sus texturas las muestras se han estudiado mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo TESCAN Vega 4 (alto/bajo vacío) operando a 20 KV con catodoluminiscencia a color y dos detectores EDX Bruker (30 y 60 mm²) del CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Mediante esta técnica se han obtenido imágenes composicionales de electrones retrodispersados y se han realizado análisis elementales cualitativos de los distintos minerales mediante la detección de rayos X de energía dispersiva. Para asegurar una buena conductividad ante el haz de electrones las muestras se cubrieron con una capa de grafito.

4. RESULTADOS

4.1. Descripciones macroscópicas de las muestras

4.1.1 Roca encajante fresca

La litología encajante consiste en rocas volcanoclásticas de color verde oscuro, de composición ácidas y clasificadas como riodacitas con textura porfídica (Fig. 5A).

Están formadas por fenocristales anhedrales de cuarzo translucidos y feldespatos de idiomorfos a subidiomorfos, mayoritariamente plagioclasas, con hábito de tabular a prismático y de tamaños de hasta 1 mm. Están dispuestos de forma irregular y sin orientación preferente. Estos fenocristales están incluidos en una matriz afanítica.

Además, presentan fuerte alteración clorítica, sericitica y puntualmente silicificación. También se observan cantidades variables de pirita diseminada (Fig. 5A).

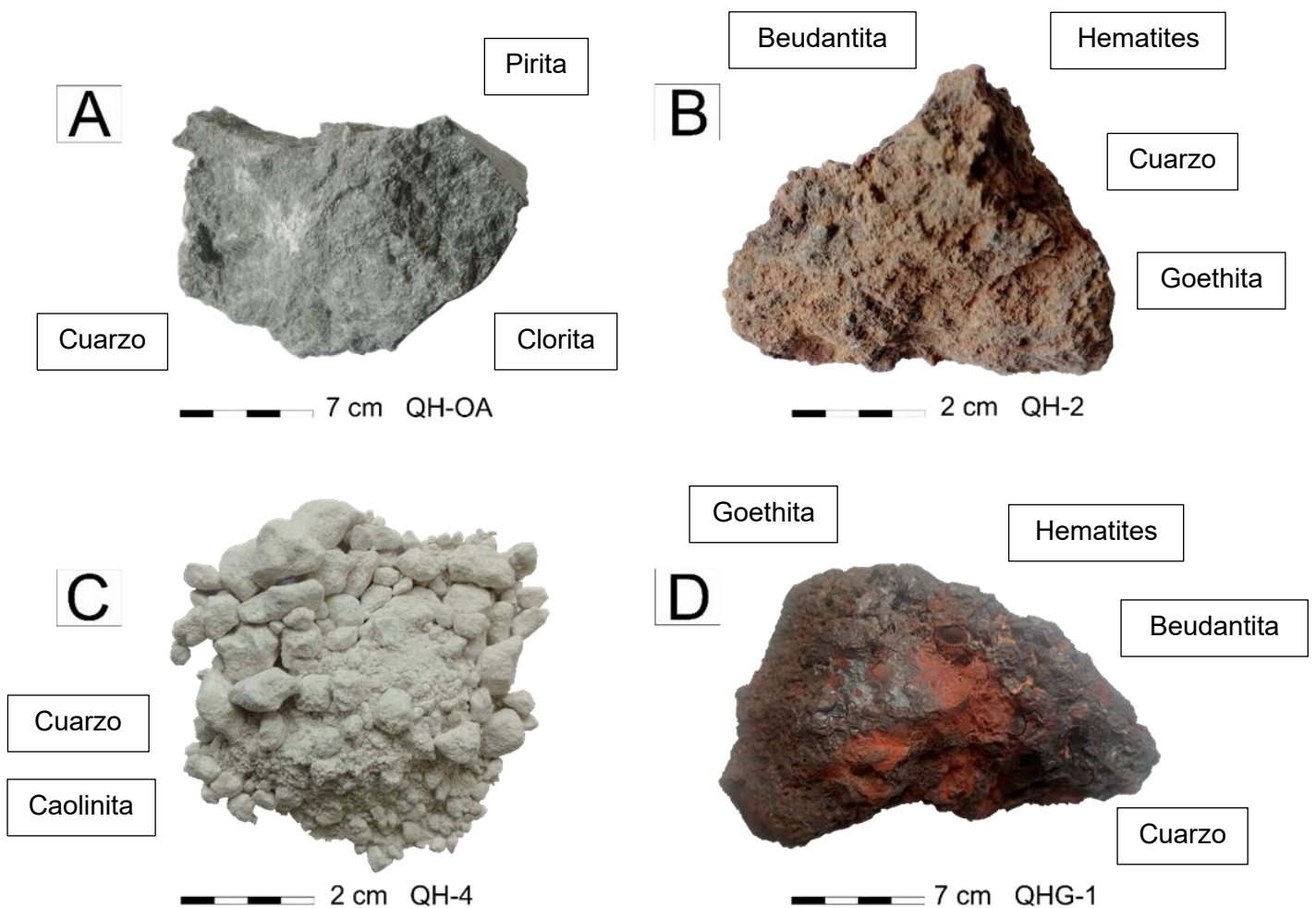


Figura 5. Colección de muestras. (A) Muestra de la roca encajante fresca (B y C) Muestras de la roca encajante meteorizada con distintos grados de alteración (D) Muestra de la mineralización de gossan.

4.1.2 Roca encajante meteorizada

Las rocas encajantes meteorizadas presentan distintos grados de alteración:

1) Un primer grupo de muestras tienen textura, masiva y aspecto terroso, color marrón pardo, brillo mate, forma y fractura irregular y bordes angulosos (Fig. 5B). No se observan cristales a simple vista a excepción de cuarzo alotriomorfo milimétrico, la porosidad aparente es baja y presenta cavidades y rugosidades en superficie. Tampoco se observan estructuras internas. Se trata de rocas con una densidad, dureza, y grado de cohesión elevados, especialmente si se comparan con las demás muestras de la colección.

2) Un segundo grupo de muestras presentan una textura masiva y homogénea, compuesta por cristales de cuarzo alotriomorfo milimétricos integrados en una matriz de brillo mate y de color crema claro de granulometría muy fina, posiblemente criptocristalina o microcristalina, no reconocible a la vista. Asimismo, presentan zonas anaranjadas, probablemente asociadas a procesos de oxidación, compactación media a baja, que se desmenuzan parcialmente y manchan al tacto, desvelando un contenido creciente de partículas de tamaño limo y arcilla. Se puede presuponer la presencia de minerales de la arcilla por el alto grado de alteración. También podría estar formada por sílice secundaria en forma de cuarzo microcristalino o sílice amorfa.

En el estadio de alteración más avanzado de las muestras, no queda rastro de la textura original de la roca. Están compuestas por un polvo de color blanco, y grano muy fino, de tamaño arcilla y limo compuesto por cuarzo criptocristalino y caolinita, y que en ocasiones se aglomera formando bolitas de tamaños irregulares (Fig. 5C). En otros casos, también completamente alterada, consisten en un polvo fino de color amarillento compuesto por partículas de tamaño limo y arcilla de cuarzo criptocristalino.

4.1.3 Gossan

Las muestras de gossan tienen apariencia masiva y morfología irregular (Fig. 5D). Se puede distinguir zonas de matriz limonítica de tamaño muy fino, con color rojo intenso a pardo, brillo mate, densidad y dureza alta, con un grado de compactación medio, fractura irregular a subconcoidea, compuesto de oxi-hidróxidos de hierro. Integrados en la matriz se observan cristales milimétricos de color amarillento que podrían ser jarosita. Cementando y recubriendo esta matriz tenemos costras masivas de goethita, en la que se observa porosidad irregular, cierta vesiculación y texturas botroidales y cavernosas incipientes.

4.2 Química de roca total

4.2.1 Química de la roca encajante fresca

Está formada fundamentalmente por un 65% en peso de SiO_2 , entre 8-15% de Al_2O_3 , entre un 4-13% de Fe_2O_3 , entre 3-5% de MgO , un 4% de S, y entre 1 y 2% de K_2O . El resto de los elementos que están presentes en cantidades subordinadas se publican en la Tabla 2 del Anexo III.

4.2.2 Química de la roca encajante meteorizada

Está compuesta mayoritariamente por SiO_2 . El porcentaje en peso de este elemento esta entre el 62 y el 92,5% con un promedio de 77,5 %. El Fe_2O_3 es el siguiente componente principal de estas rocas. Los valores están entre el 0,2 y un 20% con un promedio del 7,7%. Se observa una relación inversamente proporcional entre el contenido de SiO_2 y el Fe_2O_3 , las rocas que presentan mayores cantidades de hierro están empobrecidas en sílice. El Al_2O_3 oscila entre valores del 0,27% y 22,8% en peso, con un promedio del 5%. Otros valores relevantes medidos son el plomo, con máximos del 4,8%, azufre, 2,9 %, Arsénico 1,4%, El resto de los elementos medidos se presentan en la Tabla 2 del Anexo III.

4.3 Mineralogía y texturas

4.3.1 Mineralogía de la roca encajante fresca

Según los resultados de DRX, la mineralogía mayoritaria de la roca encajante fresca es cuarzo (42%), clorita (clinocloro, 33%), micas (13,5%), pirita (6%), plagioclasa (albita, 3%), y feldespato potásico, (2,5%) (Figura 6A; Tabla 1 del Anexo II). Dentro de este estilo de mineralización existen diferencias. Cuando la roca encajante fresca contiene pirita, se observa un contenido mucho menor de feldespato y plagioclasa, así como de las micas. Sin embargo, cuando no hay presencia de pirita el contenido en estos minerales aumenta notablemente. Los espectros VNIR-SWIR muestran morfologías variables en función de si las rocas están mineralizadas o no (Fig. 6B).

La roca encajante fresca presenta una textura porfídica, con fenocristales de cuarzo y plagioclasa, aunque localmente adquiere rasgos clásticos (Fig. 7A). El cuarzo, de forma alotriomorfa y subredondeada, muestra fracturación y corrosión en bordes (Fig. 7B). Aparece rodeado por sericita o clorita. Además de los tamaños grandes, aparecen cristales de cuarzo de las mismas características y de tamaños cercanos a las 50 μm . Los feldespatos son idiomorfos, tabulares y están alterados intensamente a sericita (Fig. 7C). La matriz es micro a criptocristalina, formada por cuarzo, plagioclasa, sericita y clorita, esta última en agregados laminares o como parches (Fig. 7D y 7E). Se observan texturas fluidales en la matriz y

minerales secundarios como cuarzo policristalino, con texturas en mosaico que rellena fracturas (Fig. 7F). La pirita aparece como mineral opaco diseminado, con cristales subidiomorfos redondeados de cientos de micras (Fig. 7 G).

Según los resultados del estudio de las muestras en el microscopio petrográfico, los minerales minoritarios identificados son epidota, rutilo, zircón, cantidades y relictas de biotita (Fig. 7H).

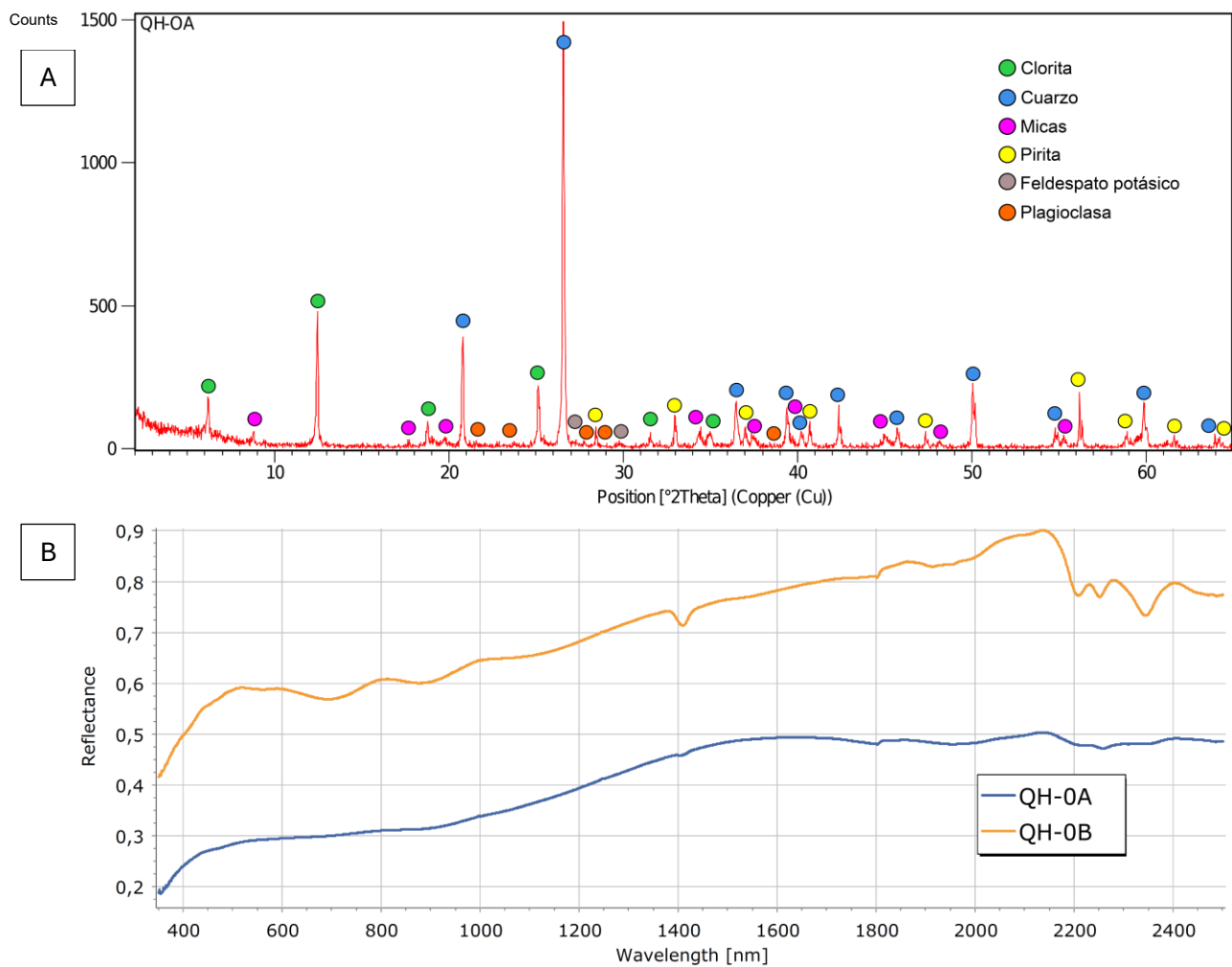


Figura 6. (A) Difractograma de rayos X representativo de la roca encajante fresca a partir del cual se ha identificado la mineralogía mayoritaria. (B) Espectros VNIR-SWIR representativos de la roca encajante con mineralización de pirita (QH-OA) y sin mineralización (QH-OB). En el primer caso, presenta reflectancia baja a moderada y valores máximos de 0,5. No muestra rasgos de alteración en el espectro visible. Se observan picos de absorción alrededor de 1400, 1900, 2200 y 2250 nm relacionados con la presencia de filosilicatos dioctaédricos (micas) y a 2350 nm con la presencia de filosilicatos trioctaédricos (clorita). En el segundo caso, presenta valores mayores de reflectancia de hasta 0,9. Los picos de absorción a 700 y 900 nm indican la presencia de pequeñas cantidades de óxidos de hierro. La curva presenta picos de absorción más profundos y amplios a 1400,1950, 2200 y 2350 nm consistente con la presencia de cantidades mayores de filosilicatos dioctaédricos (micas) y trioctaédricos (clorita) que en la muestra mineralizada.

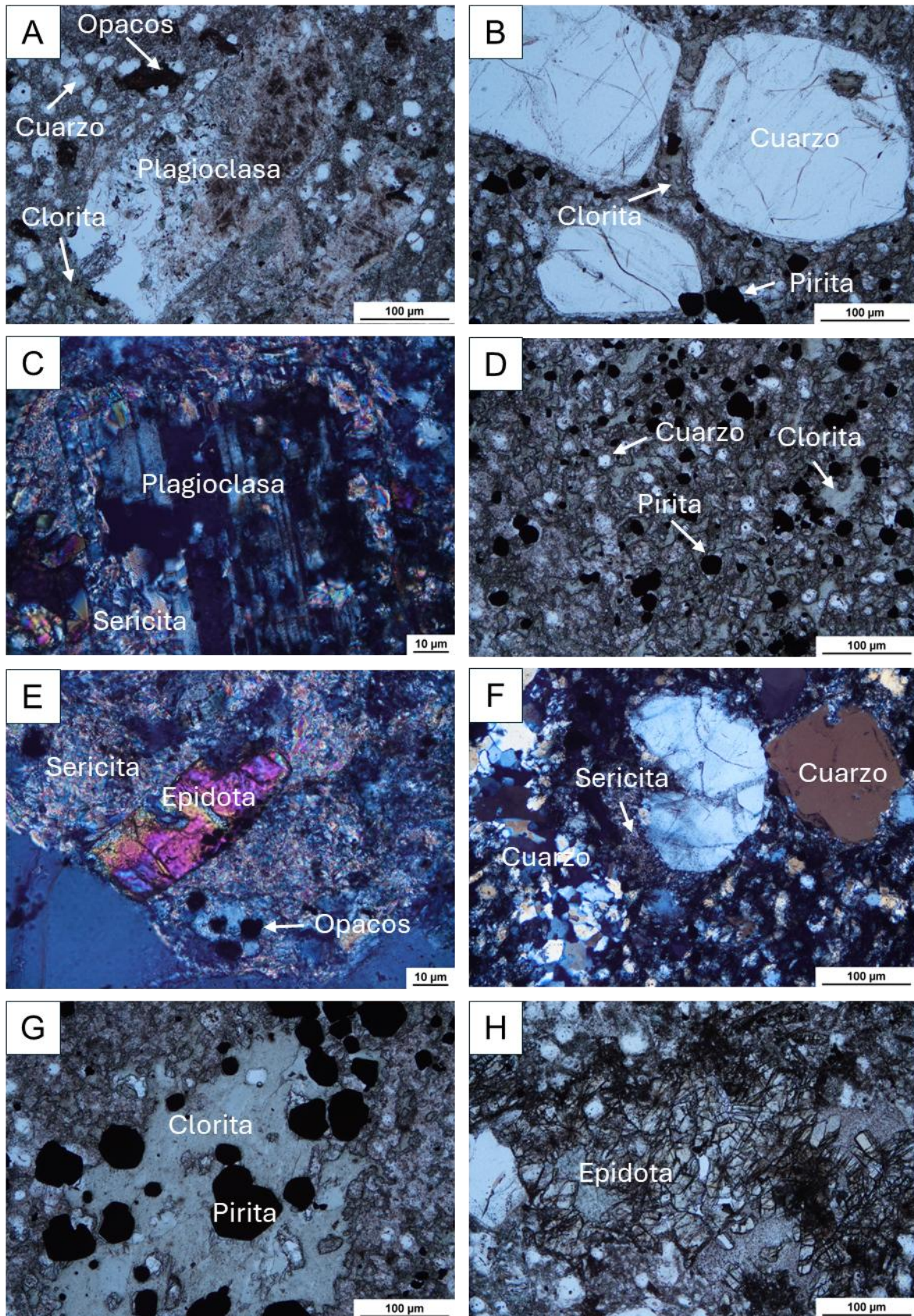


Figura 7. Imágenes de microscopía óptica (A) Textura porfídica con fenocristales de feldspatos tabulares. (B) Fenocristales de cuarzo fracturados y con bordes de corrosión rodeados de clorita. (C) Plagioclasa con macla polisintética alterada por sericita. (D) Visión general de la riodacita con mineralización de sulfuros e intensa alteración clorítica. (E) Cristal de epidota en el que se puede observar el manto del arlequín en una matriz completamente alterada a sericita. Se pueden observar algunos minerales opacos. (F) Cuarzo secundario relleno una microfractura y sericita alrededor de granos de cuarzo fracturados. (G) Parche de clorita envolviendo a los sulfuros. (H) Agregado de cristales de epidota.

4.3.2 Mineralogía de la roca encajante meteorizada

Según los resultados de DRX la mineralogía mayoritaria de la roca encajante alterada está compuesta por cuarzo (68,3%), beudantita (9%), micas (8,14%) hematites (4,86%), goethita (3,14%), caolinita (5,71%), y plagioclasa (0,85%). Según los resultados del estudio de las muestras en el SEM, los minerales minoritarios identificados son anglesita, barita, escorodita, monacita, xenotima, iodargirita, clorargirita y calomelita.

Dentro de este estilo de mineralización se observan diferentes grados de alteración meteórica.

(1) Las rocas que han desarrollado un mayor grado de alteración supergénica están formadas por formada por cuarzo residual, beudantita, goethita y hematites (Fig. 5B; Tabla 1 del Anexo II).

Estas rocas presentan una textura formada por agregados de escorodita que aparece como cristales prismáticos subidiomorfos a alotriomorfos, de hasta 10 μm . El cuarzo relicto, muy fracturado, muestra evidencias de alteración. La beudantita recubre ambos minerales y forma agregados idiomorfos (5–10 μm), con zonaciones composicionales ricas en potasio o fósforo (Fig. 9A y 9B).

(2) Las rocas que han desarrollado un menor grado de alteración meteórica están formadas por cuarzo, plagioclasa, micas, caolinita, goethita y hematites (Fig. 5C). Dentro de este grupo de rocas, las más meteorizadas, han sufrido la destrucción completa de los filosilicatos y están formadas únicamente por cuarzo.

Estas rocas presentan una textura formada por agregados de cuarzo alotriomorfo alterado, con abundantes fracturas y huecos, junto a filosilicatos de tipo illita, y cristales subredondeados de barita y anglesita (2–3 μm), todo ello cementado por goethita y hematites (Fig. 9C). Una variante muestra una matriz de cuarzo muy fino (<5 μm), illita, barita, anglesita y cantidades menores de yeso, sin cementación por óxidos de hierro (Fig. 9D). Dentro de la matriz se observan cubos de pirita pseudomorfizados a óxidos de hierro, con texturas dominantes de reemplazamiento por goethita y hematites, y en menor proporción por barita, anglesita y cuarzo (Fig. 9E). En el interior de los cubos aparecen minerales de tierras raras, como xenotima rica en Y, de textura masiva e irregular (Fig. 9F) y monacita (rica en La, Nd, Ce y Sm) de hábito pseudotabular (~10 μm) (Fig. 9G). También se han identificado haluros de plata (yodargirita, clorargirita) y cloruros de mercurio (calomelita), con morfologías prismáticas o tabulares (Fig. 9H).

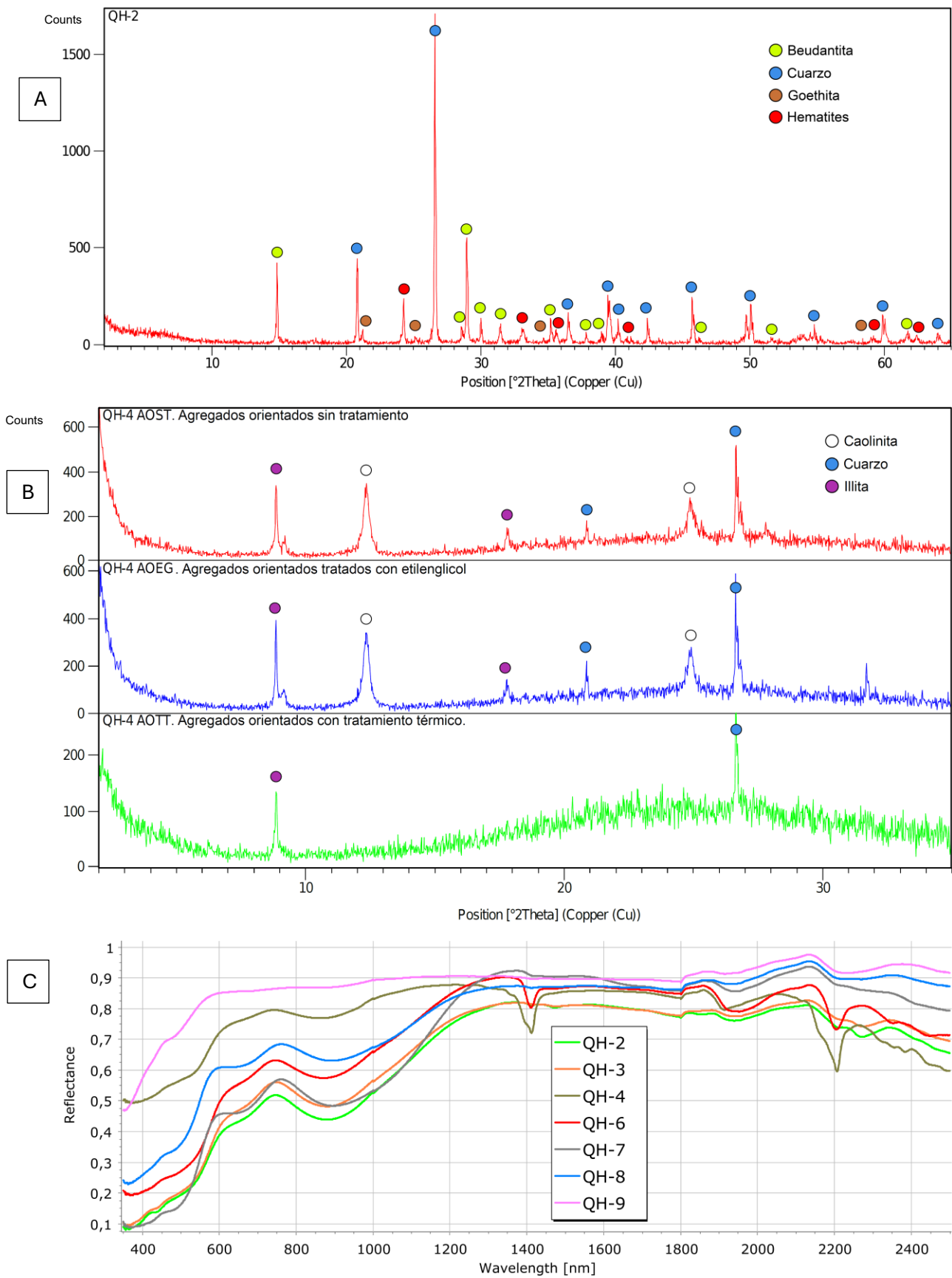


Figura 8. (A) Difractograma de rayos X representativo de la roca encajante alterada. (B) Agregados orientados en los que se han identificado micas y caolinita como filosilicatos dioctaédricos. (C) Espectros VNIR-SWIR representativos de la roca encajante alterada. Las morfologías de las curvas reflejan la gran variabilidad de las muestras estudiadas. Se observan picos de absorción a 700 y 900 nm debido a la presencia de óxidos de hierro y a 1400, 1900 y 2200 nm debido a la presencia de filosilicatos dioctaédricos.

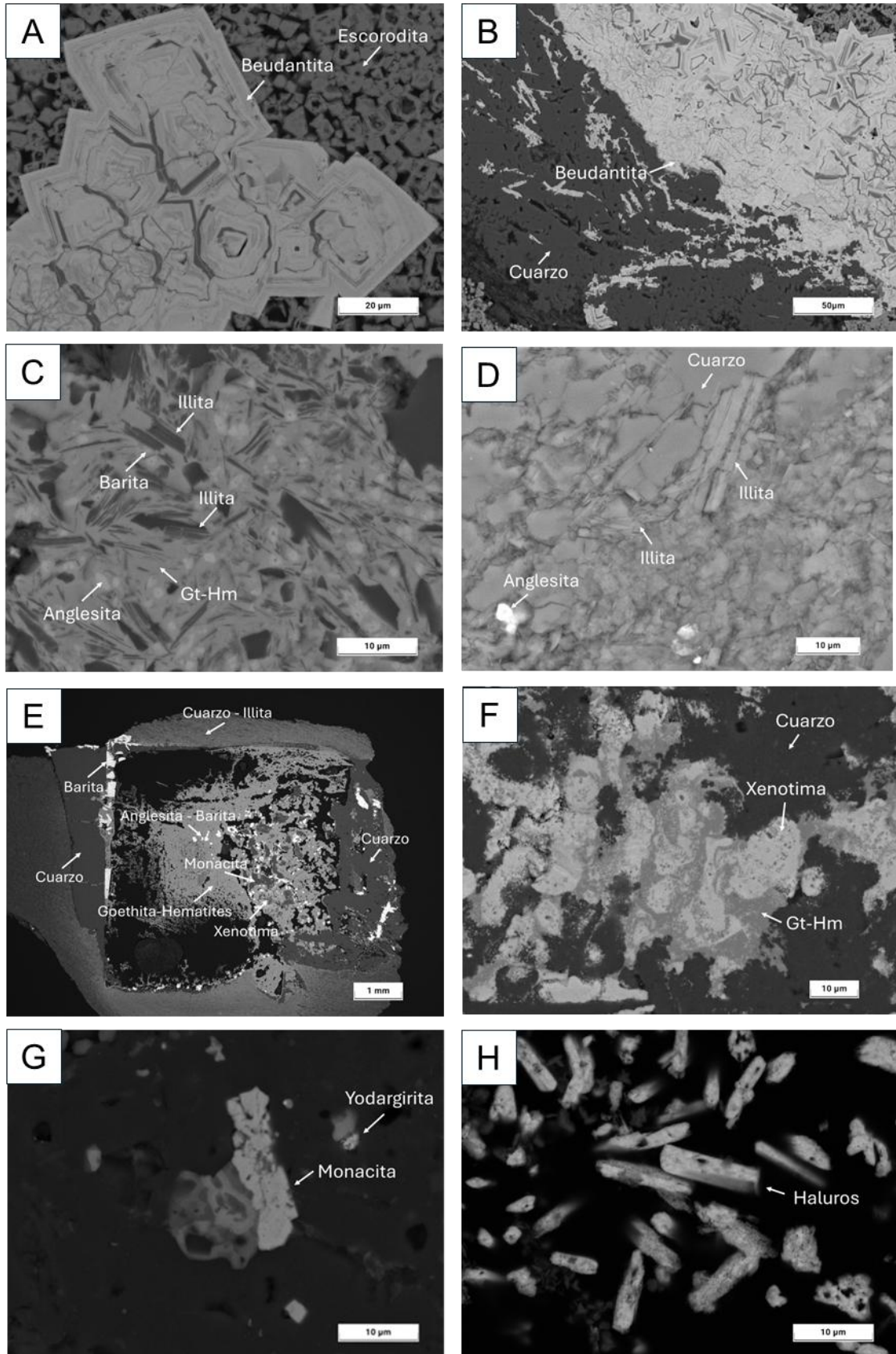


Figura 9. Colección de microfotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) de la roca encajante meteorizada. (A) Cristales pseudocúbicos de beudantita sobre matriz de escorodita. (B) Beudantita en contacto con cuarzo y relleno sus fracturas. (C) Fotografía de detalle de la matriz cementada por óxidos de hierro. (D) Matriz compuesta por cuarzo, illita, barita y anglesita. (E) Cubo de pirita pseudomorfizado a óxidos de hierro. (F) Textura de xenotima. (G) Fotografía de detalle de cristales de monacita y yodargirita. (H) Acumulación de minerales de haluros de plata y mercurio. (Gt) Goethita, (Hm) hematites.

4.3.3 Mineralogía del gossan

La mineralogía mayoritaria está formada por cuarzo, goethita y hematites (Fig. 10A). La mineralogía minoritaria consiste en anglesita, barita, oro nativo aleado con plata y paladio, iodargirita, casiterita y yeso o anhidrita (Fig. 10B). Se han reconocido dos tipos de gossan según su textura, goethítico coloforme y goethítico brechoide:

Textura brechoide: Este tipo de texturas son las más abundantes. Constituyen la textura principal de las rocas estudiadas. Está compuesta por fragmentos de rocas de cuarzo y goethita, angulosos, irregulares y con contactos netos (Fig. 10C), lo que sugiere una brecha autigénica generada in situ por procesos de alteración y colapso.

Los tamaños son muy variables, yendo desde pocas hasta cientos de micras, encontrándose embebidos en una matriz de grano fino y aspecto masivo. Esta matriz actúa como cemento entre los fragmentos relictos de cuarzo, herencia del ensamblaje hidrotermal original (Fig.10D).

Como rellenos que ocupan intersticios y fracturas ha cristalizado barita y anglesita. La barita muestra morfologías que van desde cristales alotriomorfos a idiomorfos, en función del espacio disponible para la cristalización (Fig. 10E).

Textura bandeada y coloforme-botroidal: Este tipo de texturas dominan el gossan goethítico coloforme. Se desarrollan alrededor de poros, grietas, fracturas, huecos, zonas de borde y granos relictos fantasmas, en los que se puede ver el proceso de fracturación y desagregación que está teniendo lugar (Fig.10F).

Muestran patrones rítmicos de bandas concéntricas, con contactos netos y curvilíneos. Son habituales las texturas de reemplazamiento y transformación de goethita a hematites en bandas y facetas triangulares (Fig. 10G y H).

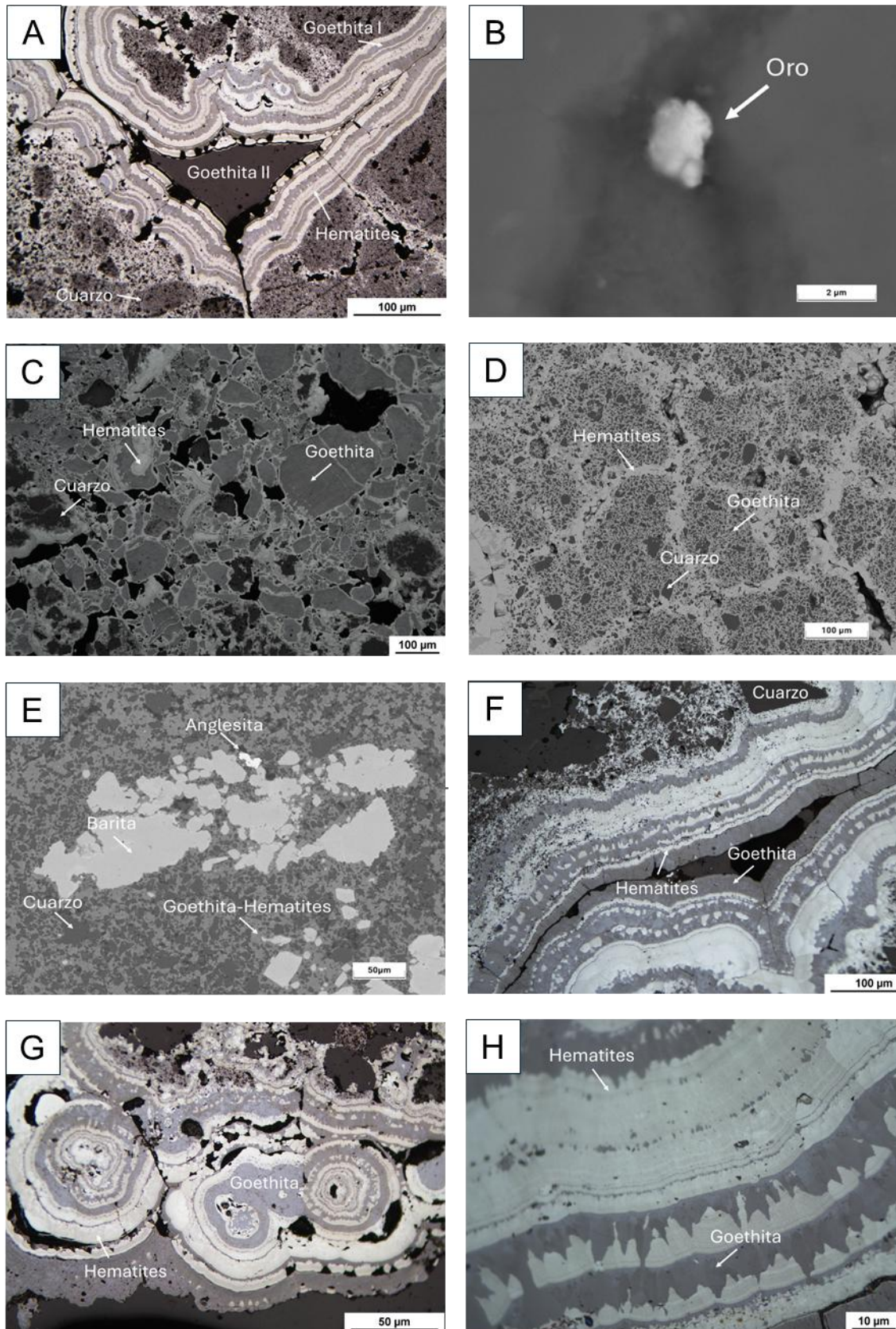


Figura 10. Colección de microfotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) y microscopía óptica de luz reflejada de la mineralización de gossan. (A) Intercrecimiento de bandas de goethita y hematites con texturas coloformes alrededor de un poro relleno con goethita secundaria en una matriz brechoide compuesta de cuarzo. Se pueden ver granos fantasmas profundamente fragmentados y rodeados por cemento de hematites. (B) Fotografía de detalle de un grano de oro nativo aleado con plata y paladio. (C) Textura brechoide formada por fragmentos de goethita con texturas de remplazamiento a hematites en los bordes de grano producto de alteración y colapso. (D) Desagregación de granos relictos fantasmas de cuarzo cementados por goethita en el interior y hematites bordeando el grano original. (E) Matriz de cuarzo residual cementada por óxidos de hierro, barita y anglesita. (F) Textura coloforme con evidencias de remplazamiento de goethita a hematites. (G) Texturas circulares con evidencia de remplazamiento de goethita por hematites. (H) Texturas de remplazamiento en bandas y facetas triangulares evidencia de reemplazamiento de hematites por goethita.

5. DISCUSIÓN

5.1 Paragénesis mineral

En base a la mineralogía y relaciones texturales se han establecido tres asociaciones minerales (Fig.11):

- Paragénesis I

La primera asociación mineral observada corresponde a la mineralogía original de la roca encajante, previa a los procesos de alteración hidrotermal y supergénica. Esta paragénesis está formada por cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y micas. Se habrían formado durante el segundo episodio magmático ácido (VSC2) (Martín-Izard et al., 2016). Recientes estudios geocronológicos en zircones mediante el sistema U-Pb han datado este evento entre 352 y 348 Ma (de Mello et al., 2022).

- Paragénesis II

Tras la formación de las rocas volcanoclásticas ácidas de la roca encajante se produjo un evento de alteración hidrotermal asociado a la formación de sulfuros masivos (Sáez et al., 2024). Esta asociación mineral está formada por clorita, sericita y pirita. La datación más precisa de este evento que se ha obtenido es de 349.76 Ma, a partir del estudio de zircones mediante el sistema U-Pb procedente de una riodacita cuarzo-porfírica cloritizada, localizada a muro del depósito de sulfuros masivos de San Dionisio, en el distrito de Riotinto (Barrie et al., 2002).

La presencia de clorita en la paragénesis inicial indica que las condiciones de pH en ese momento se situaron en valores entre 7 y 8 (Remolar et al., 2021). La presencia de bordes corroídos en los granos de cuarzo, y su relación textural con los cristales de clorita y sericita indica que fue causada por fluidos ácidos y calientes de origen hidrotermal en el momento de la alteración y la mineralización (Sánchez et al., 2000). Esto es coherente con la presencia de pirita sin alterar. Si el origen de la corrosión fuese meteórico se esperaría encontrar indicios de oxidación de los sulfuros a minerales supergénicos como la goethita y hematites. Además, esto también explica la presencia de cuarzo secundario en la matriz y rellenando fracturas.

Los resultados mineralógicos obtenidos para la paragénesis I y II de la roca encajante son congruentes con una roca volcanoclástica félsica, con un elevado grado de alteración clorítica y sericítica descrita anteriormente para el distrito de Riotinto por Donaire et al. (2010).

- Paragénesis III

En el límite Oligoceno-Mioceno, asociado a la Orogenía Alpina, se produjo la exhumación de los cuerpos de sulfuros masivos y sus rocas encajantes en Riotinto, dando comienzo a su historia de alteración supergénica (Essahli et al., 2011; Capitan, 2006). En este contexto se forma la asociación mineral supergénica compuesta por goethita, hematites, beudantita, illita y caolinita.

Dentro de esta paragénesis, las rocas formadas por un mayor grado de alteración meteórica, compuestas por goethita, hematites y beudantita indican una gran cantidad de sulfuros masivos en la roca encajante alterada a fases secundarias oxidadas (Viñals et al., 1995). La prevalencia de la beudantita sobre las otras fases férricas indica condiciones ácidas crecientes en el medio (Fernández-Remolar et al., 2021). Esto puede sugerir una gran cantidad de sulfuros que al oxidarse aportan protones generando condiciones extremadamente ácidas en las que la beudantita es el mineral más estable. El reemplazamiento de escorodita a beudantita indica la presencia de fluidos ricos en Pb, Fe y As, y un descenso en las condiciones a pH más bajos (Brookins, 1988).

Por otro lado, las rocas con un grado de alteración meteórica menor presentan cantidades relictas de la mineralogía de las riocacitas. El aumento de las condiciones oxidantes ha destruido y transformado la mineralogía de estas rocas. La destrucción de la clorita, la alteración de las micas y feldespatos a illita y, posteriormente, a caolinita apuntan en el mismo sentido (Fernández-Remolar et al., 2021). El enriquecimiento progresivo en cuarzo es consecuencia de la desestabilización y eliminación de otras fases minerales (filosilicatos) debido a la afección por fluidos de pH muy ácido. Estas evidencias sugieren una lixiviación intensa de los metales a medida que el proceso de alteración meteórica progresa alcanzando valores de hasta el 100% en estas rocas (Velasco et al., 2013).

Esta evolución refleja una transición desde una mineralogía asociada a la alteración hidrotermal inicial hacia un conjunto mineral típico de la alteración supergénica (Velasco et al., 2013).

Se han descrito dos tipos de matriz en estas rocas fundamentalmente diferenciadas por la presencia o ausencia de cementos formados por óxidos de hierro. Los cubos de pirita pseudomorfizados a goethita y hematites prueban condiciones altamente oxidantes. Actuaron como fuente del hierro puesto en disolución y transportado a través de los granos de cuarzo e illita que componen la matriz cementándolos. Posteriormente soluciones ricas en iones sulfato, plomo y bario circularon reemplazando a los óxidos de hierro en los cubos de pirita y en los cementos de la matriz (Velasco et al., 2013; Capitán).

La presencia de haluros, monacita y xenotima representan fases tardías o terminales del proceso de oxidación supergénica. Indican la presencia de iones fosfato disponibles en ambientes ácidos, así como LREE e Y. Los cubos de pirita sobre los que se han encontrado estas fases representan trampas para la sobresaturación y precipitación de estos minerales (Capitán, 2006). Riotinto desarrolló los perfiles de sus gossan siempre bajo condiciones ácidas y oxidantes. Su génesis y evolución consta de cinco etapas genéticas entre las que se ha reconocido las variedades hematítica coloforme, brechoide, goethítica coloforme, goethítica terrosa y jarosítica (Capitán, 2006). La variedad hematítica coloforme ha sido completamente erosionada y forma parte de los gossan transportados. De la misma forma, la variedad jarosítica no llegó a formarse en Riotinto. Las variedades goethíticas brechoide, coloforme y terrosa de Riotinto han sido datadas mediante jarosita supergénica entre 11 y 3,8 Ma (Capitán, 2006). Por tanto, las rocas estudiadas en este trabajo deberían tener edades dentro de este intervalo. La textura brechoide dominante en las muestras de gossan estudiadas representa una fase de remplazamiento supergénico producto de la oxidación de sulfuros primarios y la posterior precipitación de óxidos / hidróxidos de hierro en un entorno ácido y oxidante (Velasco et al., 2013; Capitán, 2006). Las texturas coloformes compuestas por bandas concéntricas de goethita y hematites, así como las abundantes texturas de remplazamiento por deshidroxilación de la goethita a baja temperatura indican una sucesión de eventos de precipitación episódica bajo condiciones redox fluctuantes (Velasco et al., 2013; Capitán, 2006).

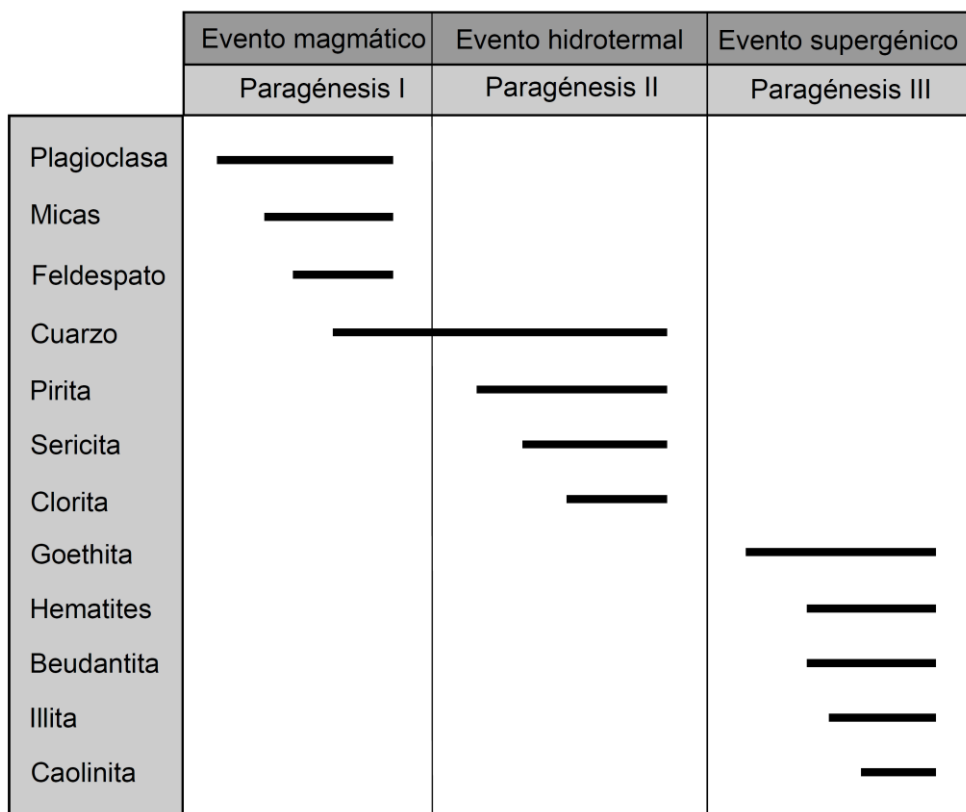


Figura 11. Secuencia paragenética del depósito.

5.2 Condiciones físico-químicas del medio de alteración supergénica

Puesto que la alteración de las rocas encajantes y del gossan se han producido en condiciones superficiales, muy ácidas y oxidantes, se han utilizado diagramas de pourbaix para determinar las condiciones pH-eh a partir de la mineralogía y sus campos de estabilidad.

La destrucción de la clorita de la roca encajante fresca indica un cambio en las condiciones de pH de 7- 8 en las que este mineral es estable a pHs más bajos. La transformación de clorita a esmectita no se ha identificado, probablemente por su total alteración a caolinita que es la fase identificada. La presencia de este mineral indica que las condiciones de pH transaccionaron a valores ácidos de entre 3,5 y 5,5 (Fernández-Remolar et al., 2021).

La descripción de la evolución mineralógica y textural de los gossan tipo Tharsis realizada por Capitán (2006) es congruente con los resultados obtenidos en las rocas estudiadas en este trabajo. Los estadios iniciales comenzaron con condiciones moderadamente ácidas de $\text{pH} > 3$, formándose la goethita. A medida que la acidez del sistema progresó a valores de pH de 3 y aumento la concentración de sulfatos precipitó goethita junto a beudantita. Al alcanzar el sistema pH menores de 3 dejó de precipitar goethita para precipitar únicamente beudantita. En estas condiciones extremadamente ácidas la plata y el oro son transportados en solución hacia la zona de cementación precipitando en forma de yodargirita y oro nativo (Capitán, 2006).

Tras la oxidación de los sulfuros en las etapas genéticas anteriores, las condiciones evolucionaron progresivamente a otras menos ácidas y más oxidantes. En este proceso la beudantita se desestabilizó y pasó a goethita secundaria por transformación y reemplazamiento parcial. A su vez, tanto la goethita primaria como secundaria maduraron a hematites por pérdida de los grupos OH (Velasco et al., 2013).

Además, la presencia de barita y anglesita sugiere que fluidos ricos en Pb y Ba e iones sulfato circularon a través de la roca encajante alterada reemplazando los oxi-hidróxidos de hierro. La barita posee rangos de pH amplios, entre 2 y 12 y potenciales de reducción entre -0,6 y 1. Sin embargo, la presencia de anglesita indica fluidos muy ácidos de pH de 4 o menos (Capitán, 2006).

La matriz formada por scorodita y beudantita indican que localmente, la alteración de minerales ricos en arsénico permitió que fluidos con iones sulfato, As y Pb circularan en condiciones ácidas y oxidantes. La scorodita es estable hasta pH de 6, mientras que la beudantita lo es a partir de 3 o menos. Por tanto, el reemplazamiento de la scorodita por beudantita indica un aumento de la acidez del medio a valores de pH de 3 o menos (Brookins, 1988).

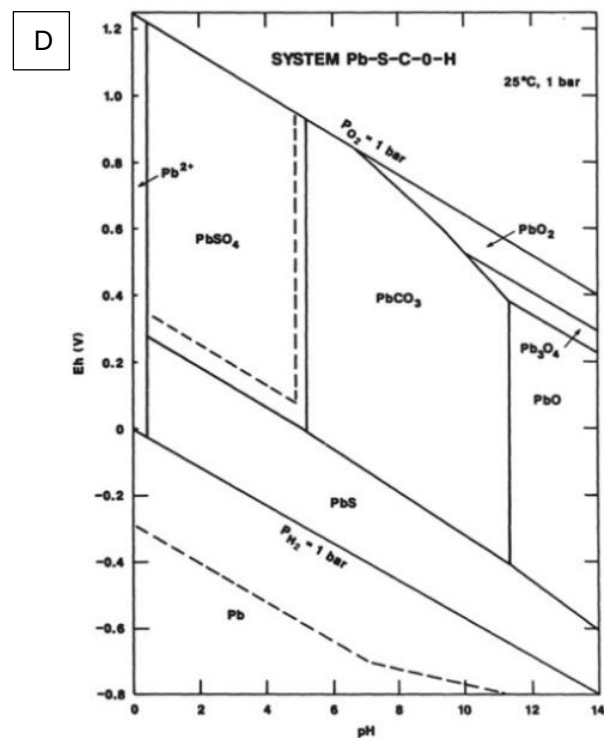
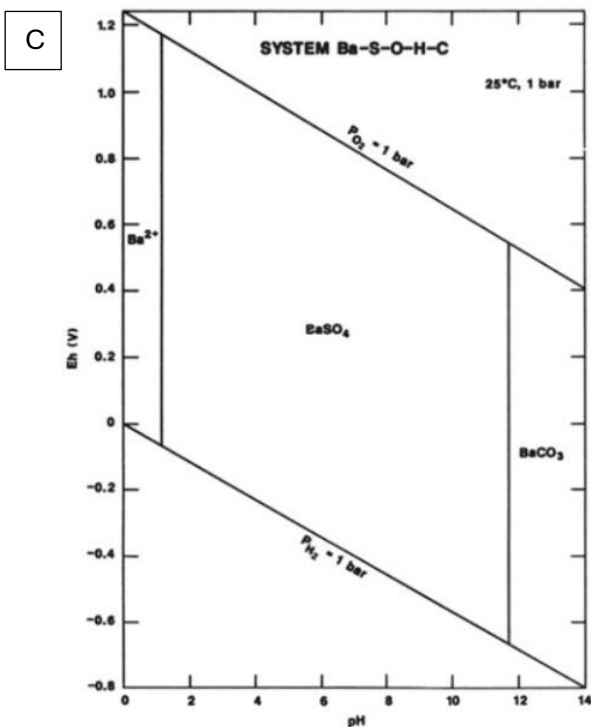
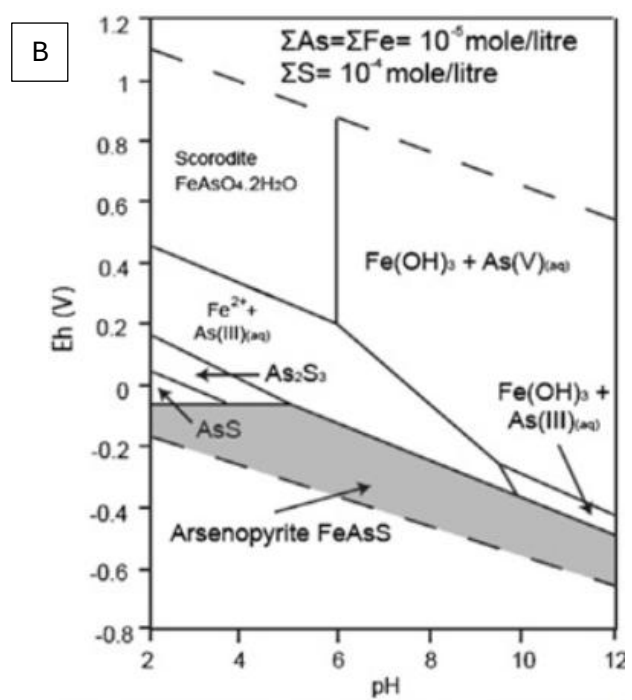
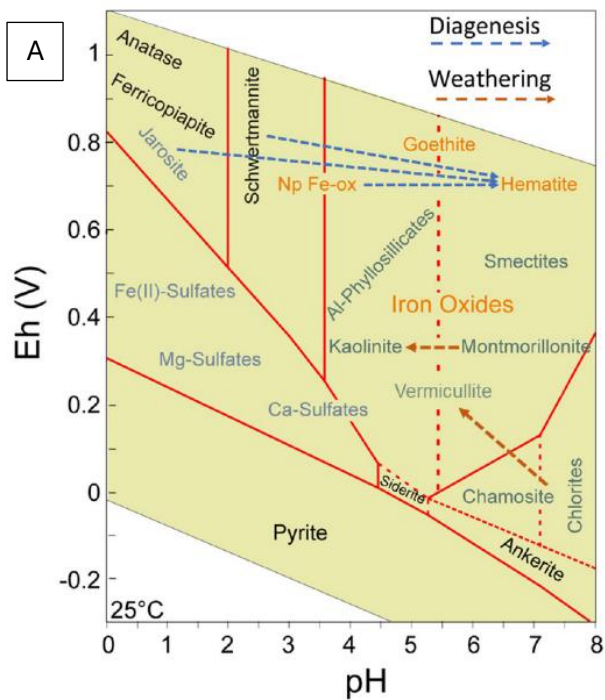


Figura 12. (A) Diagrama de estabilidad mineral pH-Eh para diferentes óxidos de hierro y minerales de arcilla. Las flechas azules muestran varios caminos diagenéticos que comienzan en distintos protolitos con contenido en hierro, atravesando fases intermedias como goethita y terminando en hematitas. El diagrama muestra que la maduración mineral requiere hidrólisis y deshidratación, controlados por cambios en el pH-Eh. Las flechas rojas muestran el camino de alteración meteórica en la formación de depósitos sedimentarios de arcillas en la superficie y subsuelo. de Riotinto (Remolar et al., 2021). (B) Diagrama de estabilidad mineral pH-Eh para escorodita (C) Diagrama de estabilidad mineral pH-Eh para sulfatos de bario (D) Diagrama de estabilidad mineral pH-Eh para sulfatos de plomo. Brookins (1988).

6. CONCLUSIONES

En función de los datos previamente mostrados y de la interpretación de estos a través de la discusión se han podido alcanzar las siguientes conclusiones que se exponen a continuación:

- 1) Los cambios mineralógicos identificados en Quebrantahuesos describen una tendencia general de oxidación y acidificación del medio, con episodios intermedios fluctuantes en las condiciones eh-pH. Esta tendencia coincide con el modelo de evolución general de los gossan de la FPI, a excepción de Las Cruces.
- 2) La mineralogía y texturas descritas en el gossan Quebrantahuesos son compatibles con el modelo de gossan Riotinto-Tharsis.
- 3) Los procesos de alteración meteórica de la roca encajante fresca la han llevado a una intensa destrucción de feldespatos y micas, la degradación a illita y posteriormente a caolinita. La mineralogía inicial indica condiciones de pH de entre 7 y 8, más neutros, a condiciones más ácidas de entre 4 y 6.
- 4) Las riodacitas afectadas más intensamente por el drenaje ácido de mina muestran una pérdida total de las texturas y un enriquecimiento en sílice.
- 5) La abundante presencia de goethita sugiere condiciones de formación predominantemente húmedas. Sin embargo, las texturas de reemplazo por hematites, especialmente en bordes y fracturas indican un proceso posterior de deshidroxilación, asociado a una evolución hacia condiciones más áridas.
- 6) Los resultados del estudio del gossan revelan distintos estadios evolutivos en la mineralogía supergénica. Estas diferencias pueden estar influenciadas por fenómenos locales que afecten a los procesos dentro de la tendencia general del medio.
- 7) El proceso de alteración de los sulfuros masivos da lugar a una paragénesis compuesta por cuarzo residual, goethita, hematites y beudantita. Esto sugiere condiciones muy oxidantes y ácidas con valores de pH de 3. La presencia de scorodita y beudantita indican sobresaturación y circulación de fluidos muy ácidos ricos en Pb, As.

7. BIBLIOGRAFÍA

Alonso Chaves, F., García Navarro, E., & Camacho, M. (1999). Deformación progresiva de la Zona Sudportuguesa: Plegamiento y cizallamiento de secuencias multicapas. *Geogaceta*, 11-14.

Albardeiro, L.; Matos, J.X.; Mendes, M.; Solá, R.; Pereira, Z.; Morais, I.; Salgueiro, R.; Pacheco, N.; Araújo, V.; Oliveira, J.T. Geological correlation of Neves-Corvo Mine and Pomarão Antiform sequences (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Comun. Geol.* 2020, 107, 111–132.

Adamides, N.. (2013). Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt): a world-class mineral field reopens. *Applied Earth Science*. 122. 2-15. 10.1179/1743275813Y.0000000028.

Almodóvar, G.R.; Sáez, R.; Pons, J.M.; Toscano, M.; Pascual, E. Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Miner. Depos.* 1998, 33, 111–136. [CrossRef]

Almodóvar, G.; Yesares, L.; Sáez, R.; Toscano, M.; González, F.; Pons, J.M. Massive sulfide ores in the Iberian pyrite belt: Mineralogical and textural evolution. *Minerals* 2019, 9, 653. [CrossRef]

Amaral, L.J.; Solá, A.R.; Bento dos Santos, T.M.; Tassinari, C.C.G.; Gonçalves, J. U-Pb zircon SHRIMP dating of a protracted magmatic setting and its volcanic emplacement: Insights from the felsic volcanic rocks hosting the sulphide ore of the giant Aljustrel Deposit, Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.* 2021, 134, 104147. [CrossRef]

Andrew, R.L., 1980. Supergene alteration and gossan textures of basemetal ores in southern Africa. *Miner. Sci. Eng.* 12, 192–215.

Andrew, R.L., 1984. The geochemistry of selected base-metal gossans, Southern Africa. *J. Geochem. Explor.* 22, 161–192.

Andrew, R.L., 2000. Short Course in Evaluation of Gossans in Mineral Exploration. ADIMB, Brasília (57 pp.).

Barrie, C.T.; Amelin, Y.; Pascual, E. U-Pb geochronology of VMS mineralization in the Iberian Pyrite Belt. *Miner. Depos.* 2002, 37, 684–703. [CrossRef]

Blanchard, R., 1968. Interpretation of leached outcrops. *Nev. Bur. Min. Bull.* 66 (196 pp.).

Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds.), *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance: Rev Mineral Geochem*, 40, pp. 351–403.

Boyle, D.R., 1994. Oxidation of Massive Sulfide Deposits in the Bathurst Mining Camp, New Brunswick. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation: ACS Symp. Ser.*, 550, pp. 535–550.

Brookins, D. G. (1988). *Eh-PH diagrams for geochemistry*. Springer-Verlag.

Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Almodóvar, G.R., 2003a. Caracterización textural y mineralógica del gossan de Filón Sur (Tharsis, Huelva). *Bol. Soc. Esp. Miner.* 26, 45–58.

Capitan, M.A., 2006. Mineralogía y Geoquímica de la alteración superficial de depósitos de sulfuros masivos en la Faja Pirítica Ibérica. PhD Thesis. Universidad de Huelva, 260 pp.

Carvalho, D., 1976. Considerações sobre o vulcanismo da região de Cercal-Odemira. Suas relações com a Faixa Piritosa: *Comun. Serv. Geol. Port.* 60: 215-238.

Clark, R.N., King, T.V.V., Klejwa, M., Swayze, G., Vergo, N. 1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, 95, 12653-12680. <https://doi.org/10.1029/JB095iB08p12653>

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.

Dunning, G.R.; Díez Montes, A.; Matas, J.; Martín Parra, L.M.; Almarza, J.; Donaire, M. Geocronología U/Pb del vulcanismo ácido y granitoides de la Faja Pirítica Ibérica (Zona Surportuguesa). *Geogaceta* 2002, 32, 127–130

Erlich, H.L., 1995. *Geomicrobiology*, 3rd ed. Marcel Dekker Inc., New York (719 pp.).

Essalhi, M., Sizaret, S., Barbanson, L. et al. A case study of the internal structures of gossans and weathering processes in the Iberian Pyrite Belt using magnetic fabrics and paleomagnetic dating. *Miner Deposita* 46, 981–999 (2011).

Fernández M., Berástegui X., Puig C., García-Castellanos D., Jurado M.J., Torné M. y Banks C.J., 1998. Geophysical and geological constraints on the evolution of the Guadalquivir Basin, Spain. En: *Cenozoic Foreland Basins of western Europe*. Mascle A., Puigdefàbregas C., Luterbacher H.P. y Fernández M. (Eds.). Geological Society Special Publication, 134.

Fernández-Remolar, David & Carrizo, Daniel & Harir, Mourad & Huang, Ting & Amils, Ricardo & Schmitt-Kopplin, Ph & Sanchez-garcia, Laura & Gomez-Ortiz, David & Malmberg, Per. (2021). Unveiling microbial preservation under hyperacidic and oxidizing conditions in the Oligocene Rio Tinto deposit. *Scientific Reports*. 11. 21543. [10.1038/s41598-021-00730-8](https://doi.org/10.1038/s41598-021-00730-8).

Gilbert, J.M., Park, C.F., 1986. *The Geology of Ore Deposits*. Ed. Freeman and Company, New York (983 pp.).

García Palomero F., 1980. Caracteres geológicos y relaciones morfológicas y genéticas de los yacimientos del Anticlinal de Riotinto. Instituto de Estudios Onubenses "Padre Marchena". Excmo. Diputación Provincial de Huelva.

García Palomero, F., Bedia Fernández, J.L., García, Magariño M., Sides, E.J., 1986. Nuevas investigaciones y trabajos de evaluación de reservas de gossan en Minas de Riotinto. *Bol. Geol. Min.* 97, 622–642.

García Palomero F., 1993. Mineralizaciones de Riotinto (Huelva): Geología, génesis modelos geológicos para su explotación y evaluación de reservas mineras. En: *Recursos minerales de España*. García Guinea J. y Martínez Frías J. (Eds.). Textos Universitarios – CSIC. German, K.; Lüders, V.; Banks, D.A.; Simon, K.; Hoefs, J. Late Hercynian polymetallic mineralization in the Iberian Pyrite Belt: Fluid inclusion and stable isotope geochemistry (S-O-H-Cl). *Miner. Depos.* 2003, 38, 953–967. [CrossRef]

Gaspar, O.C. Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves-Corvo ores, Portugal: Insight into their genesis. *Can. Mineral.* 2002, 40, 611–636. [CrossRef]

González, F.; Playford, G.; Moreno, C. Upper Devonian biostratigraphy of the Iberian Pyrite Belt, southwest Spain. Part One: Miospores. *Palaeontographica Abt. B* **2005**, 273, 1-51. [CrossRef]

Julivert, T.M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A. and Conde, L., 1974. Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Escala 1:1,000,000. *Ins. Geol. Min. Esp*

Leistel J.M., Marcoux E., Thiéblemont D., Quesada C., Sánchez A., Almodóvar G.R., Pascual E. y Sáez R., 1998-a. The volcanic massive sulphides of the Iberian Pyrite Belt. Review and preface to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 33(1-2): 2-30.

Plumlee, G.S., 1998. The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Methods, and Health Issues: Rev Econ Geol*, 6A, pp. 71–116.

Pryor R.N., Rhoden H.N. y Villalón M., 1974. Sampling of Cerro Colorado, Rio Tinto, Spain. *Transactions Institution Mining and Metallurgy, Section B*: 156-172.

Martín-Izard, A. & Arias, Daniel & Arias, Mónica & Gumiel, P. & Sanderson, David & Castañón, Cesar & Sanchez, J.. (2016). Ore deposit types and tectonic evolution of the Iberian Pyrite Belt: From transtensional basins and magmatism to transpression and inversion tectonics. *Ore Geology Reviews*. 79. 10.1016/j.oregeorev.2016.05.011.

Martín Pozas, J.M. 1975. Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. En: *Difracción de muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer*, J.A. Saja, ed., I.C.E. Universidad de Valladolid.

Martín E., 1981. Mineralogía y génesis de Cerro Colorado, Riotinto. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.

McGillivray, H.J. The Upper Paleozoic of the Baixo Alemtejo, Southern Portugal. In *Proceedings of the 4th Congress on Carboniferous Stratigraphy and Geology*, Herlen, The Netherlands, 1958; Volume 2, pp. 395-408.

Mello, Caio & Tornos, Fernando & Conde, Carmen & Tassinari, Colombo & Farci, Angelo & Vega, Raquel. (2022). Geology, Geochemistry, and Geochronology of the Giant Rio Tinto VMS Deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Economic Geology*. 117. 1149-1177. 10.5382/econgeo.4907.

Mitjavila J., Martí J. y Soriano C., 1997. Magmatic evolution and tectonic setting of the Iberian Pyrite Belt Volcanism. *Journal of Petrology*, 38(6): 727-755.

Moore, D.M., Reynolds, R.C. 1997. X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. 2nd Edition, Oxford University Press, New York.

Moreno C., 1987. Las facies del Culm del anticlinorio de La Puebla de Guzmán (Huelva, España). Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

Moreno C., 1993. Postvolcanic Paleozoic of the Iberian Pyrite Belt: An example of Basin Morphological Control on sediment distribution in a turbidite basin. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63(6): 1118- 1128.

Moreno C. y Sequeiros L., 1989. The Basal Shaly Fm of Iberian Pyrite Belt (South Portuguese Zone): Early Carboniferous bituminous deposits. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 73: 233-341.

Munhá J. y Kerrich R., 1980. Seawater basalt interaction in spilites from the Iberian Pyrite Belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73(2): 191-200.

Munhá J., 1983a. Hercynian magmatism in the Iberian Pyrite Belt. En: Lemos de Sousa M.J. y Oliveira J.T. (Eds.), *The Carboniferous in Portugal*. Memorias dos Servicos Geologicos de Portugal, 29.

Nesbitt, R.W.; Pascual, E.; Fanning, C.M.; Toscano, M.; Sáez, R.; Almodóvar, G.R. U-Pb dating of stockwork zircons from the eastern Iberian Pyrite Belt. *J. Geol. Soc.* 1999, 156, 7–10. [CrossRef]

Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999a. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 3455–3462.

Pereira, Z.; Sáez, R.; Pons, J.M.; Oliveira, J.T.; Moreno, C. Edad devónica (Struniense) de las mineralizaciones de Aznalcóllar (Faja Piritica Ibérica) en base a palinología. *Geogaceta* 1996, 20, 1609–1612.

Pereira, Z.; Matos, J.X.; Fernandes, P.; Jorge, R.; Oliveira, J.T. New Lower Givetian age miospores of the Phyllite-Quartzite Group (S.o Francisco da Serra Anticline IPB Portugal). In *Proceedings of the CIMP Faro UALG-LNEG, Faro, Portugal, 2009*; pp. 75-78.

Routhier, P.; Aye, F.; Boyer, C.; Lécolle, M.; Molière, P.; Picot, P.; Roger, G. La ceinture Sud-Iberique à amas sulfurés dans sa partie espagnole médiane. Tableau géologique et métallogénique. Synthèse sur le type amas sulfurés volcano-sédimentaires. *Mem. du BRGM* 1980, 94, 265.

Sáez R., Pascual E., Toscano M. y Almodóvar G.R., 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34: 549-570.

Sáez, R. & Gonzalez, Felipe & Donaire, T. & Toscano, M. & Yesares, Lola & Almodóvar, Gabriel & Moreno, Carmen. (2024). Updating Geological Information about the Metallogenesis of the Iberian Pyrite Belt. *Minerals*. 14. 860. 10.3390/min14090860.

Sánchez-España, 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(9), 1265–1290. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00119-5).

Schermerhorn L.J.G., 1975. Spilites, regional metamorphism and subduction in the Iberian Pyrite Belt – some comments. *Boletín Geológico y Minero*, 54(1): 23-35.

Scott, K.M., Ashley, P.M., Lawie, D.C., 2001. The geochemistry, mineralogy and maturity of gossans derived from volcanogenic Zn-Pb-Cu deposits of the eastern Lachlan Fold Belt, NSW, Australia. *J. Geochem. Explor.* 72, 169–191.

Strauss, G.K. Zur Geologia der Kieslagerstätte Lousal, Portugal. Master's Thesis, University of Munich, Munich, Germany, 1961; p. 87.

Strauss, G.K., 1970. Sobre la geología de la provincia piritífera del suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de pirita de Lousal (Portugal). *Mem. IGME* 77 (226 pp.).

Strauss G.K. y Madel J., 1974. Geology of massive sulfide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt. *Geol. Rundschau*, 63: 191-211.

Strauss G.K., Roger G., L colle M. y Lopera E., 1981. Geochemical and geological study of the Volcano-Sedimentary Sulfide Orebody of La Zarza, Huelva Province, Spain. *Economic Geology*, 76: 1975-2000.

Taylor, R., 2011. *Gossans and Leached Cappings. Field Assessment*. Springer, Berlin (146 pp.).

Tornos, F., 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.* 28, 259–307.

Velasco Rold n, Francisco & Herrero, J.M. & Suarez, S. & Yusta, I. & Alvaro, Ana & Tornos, Fernando. (2013). Supergene Features and Evolution of the Gossans Capping the Massive Sulphide Deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*. 53. 181-203. [10.1016/j.oregeorev.2013.01.008](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.01.008).

Vi nals, J., Roca, A., Cruells, M., & N n ez, C. (1995). Characterization and Cyanidation of Rio Tinto Gossan Ores. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 34(2), 115–122. <https://doi.org/10.1179/cmq.1995.34.2.115>

Wilhelm, E.K., Kosakevitch, A., 1979. Utilisation des chapeaux de fer comme guide de prospection. *Bull. BRGM Sect. 2: Geol. Gites. Miner.* 2/3, 109–140.

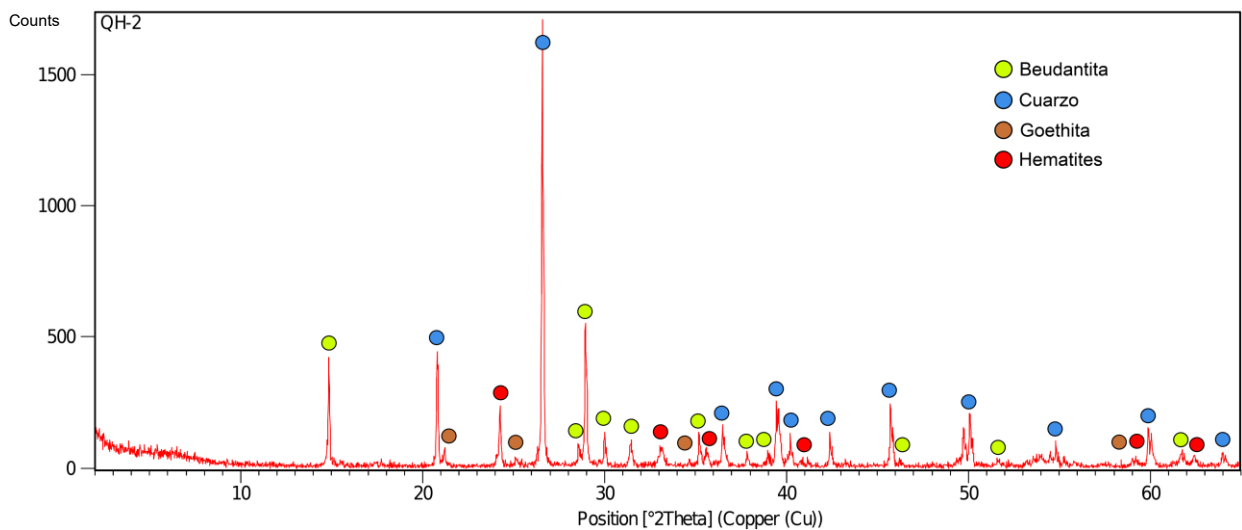
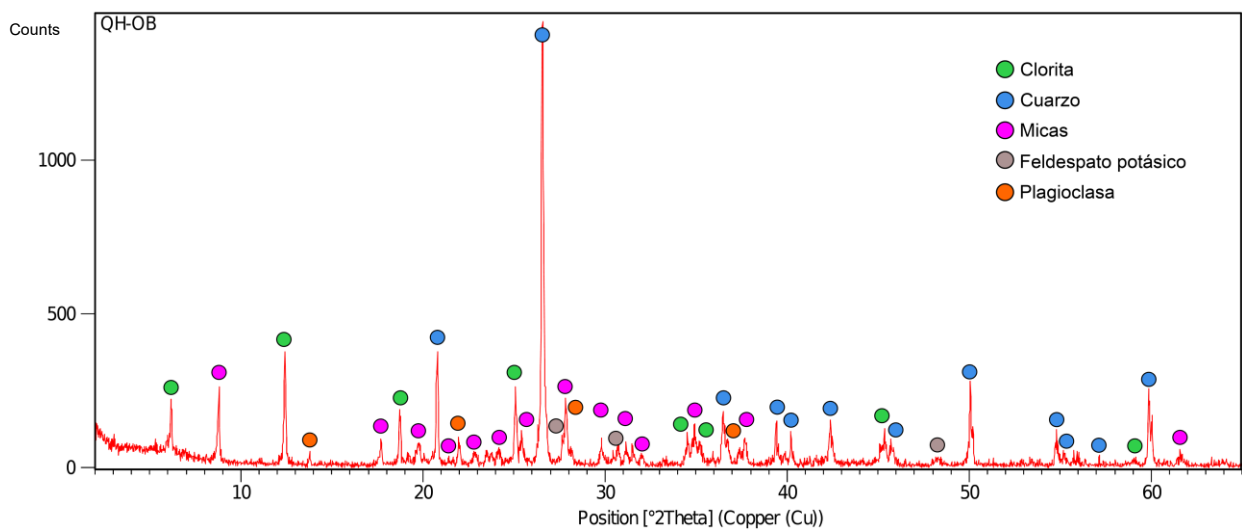
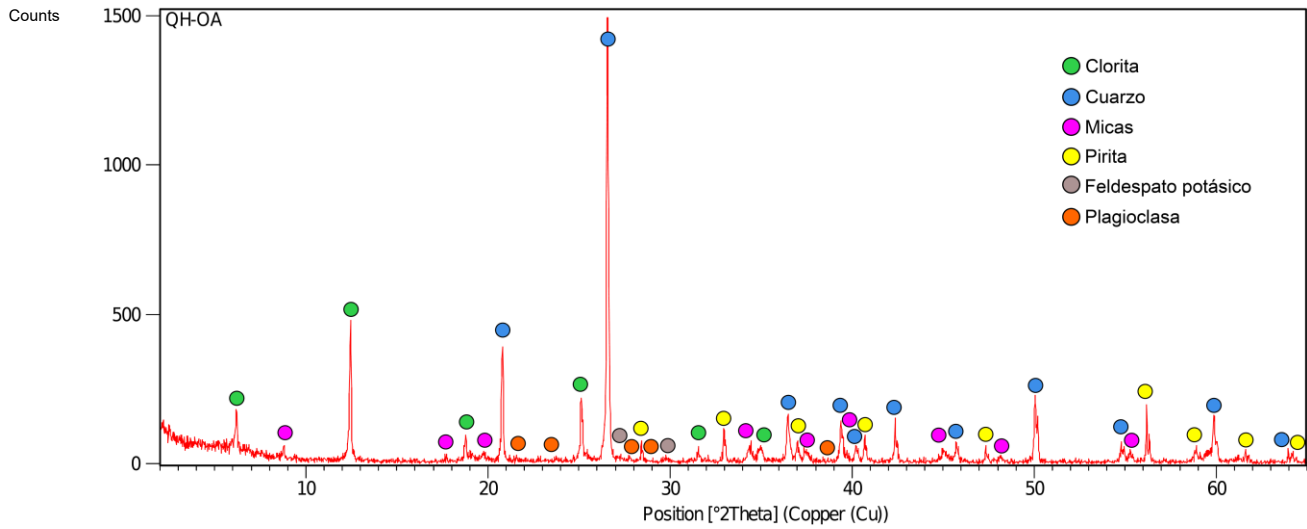
Williams, D., 1950. Gossanized breccia-ores, jarosites and jaspers at Rio Tinto, Spain. *Bull. Inst. Min. Metall.* 526, 1–12.

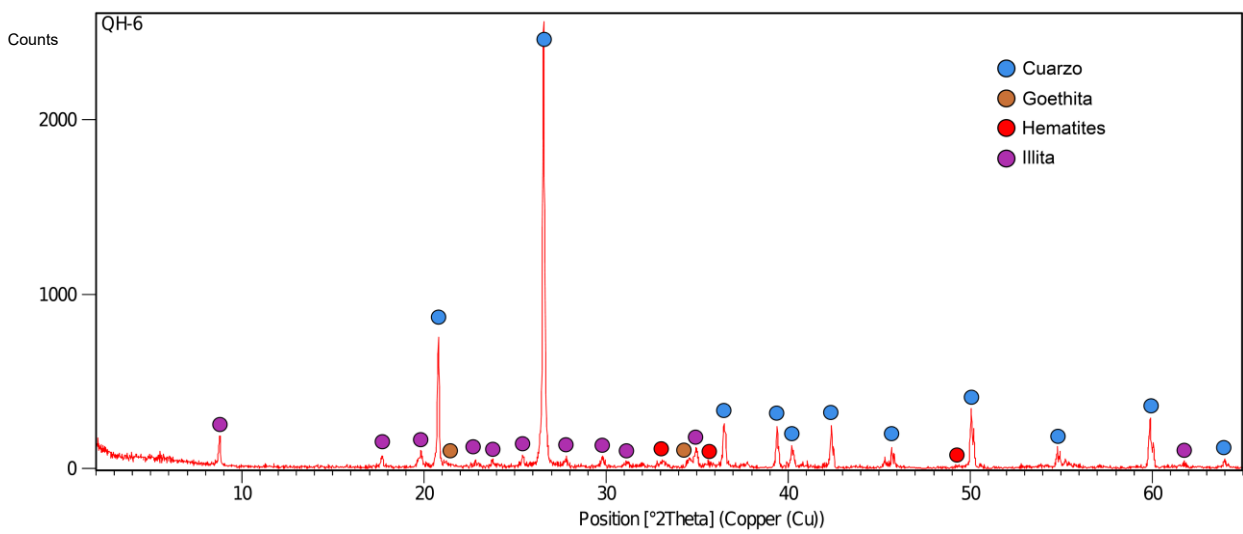
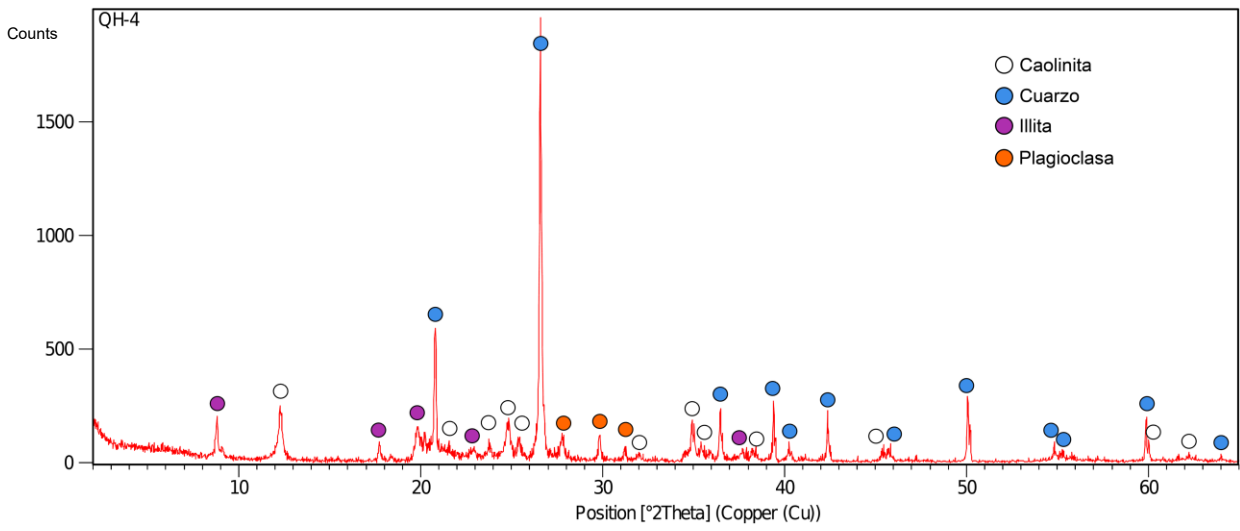
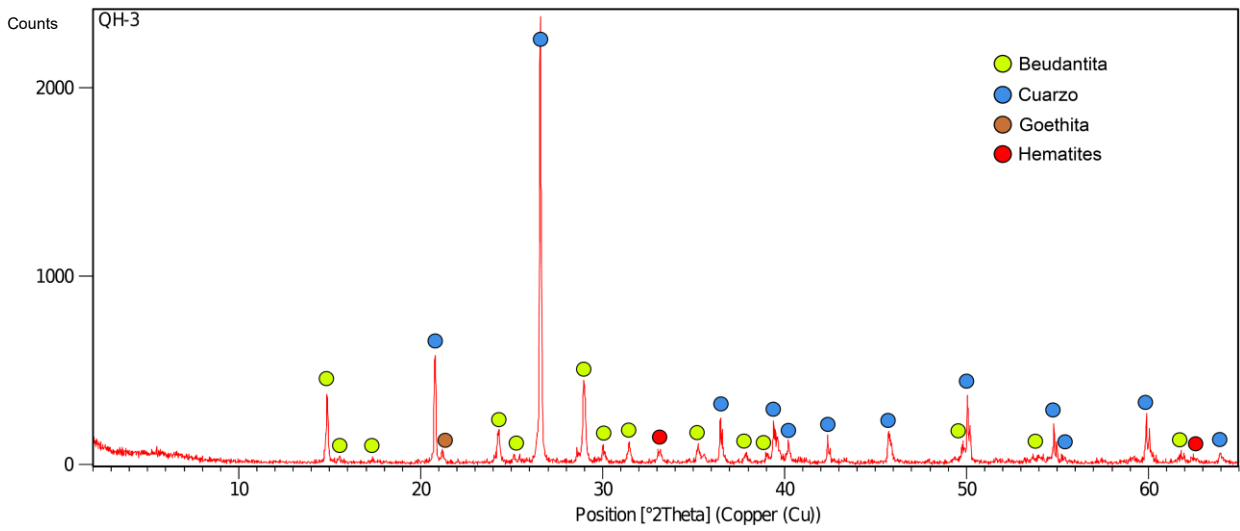
Williams D., Stanton R.L. y Rambaud F., 1975. The Planes-San Antonio pyritic deposit of Riotinto, Spain: its nature, environment and genesis. *Transactions Institution Mining and Metallurgy*, 84: B73- B82.

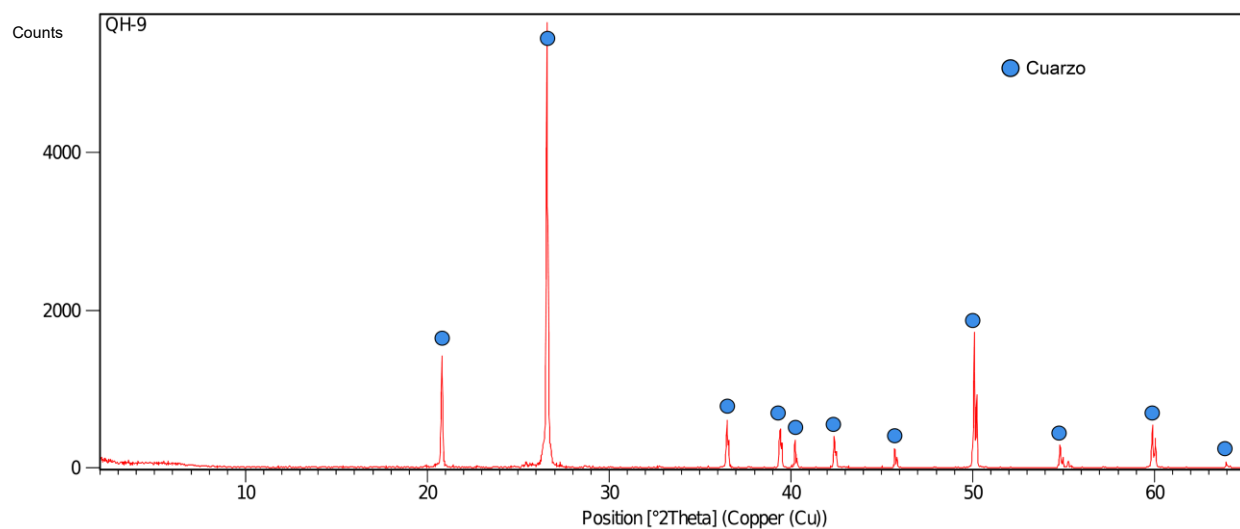
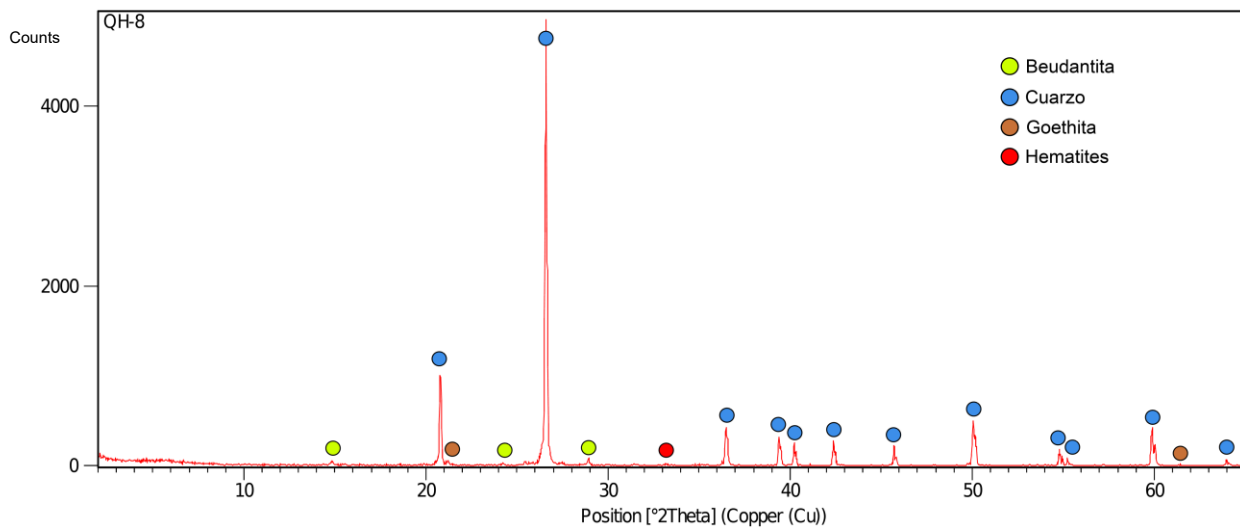
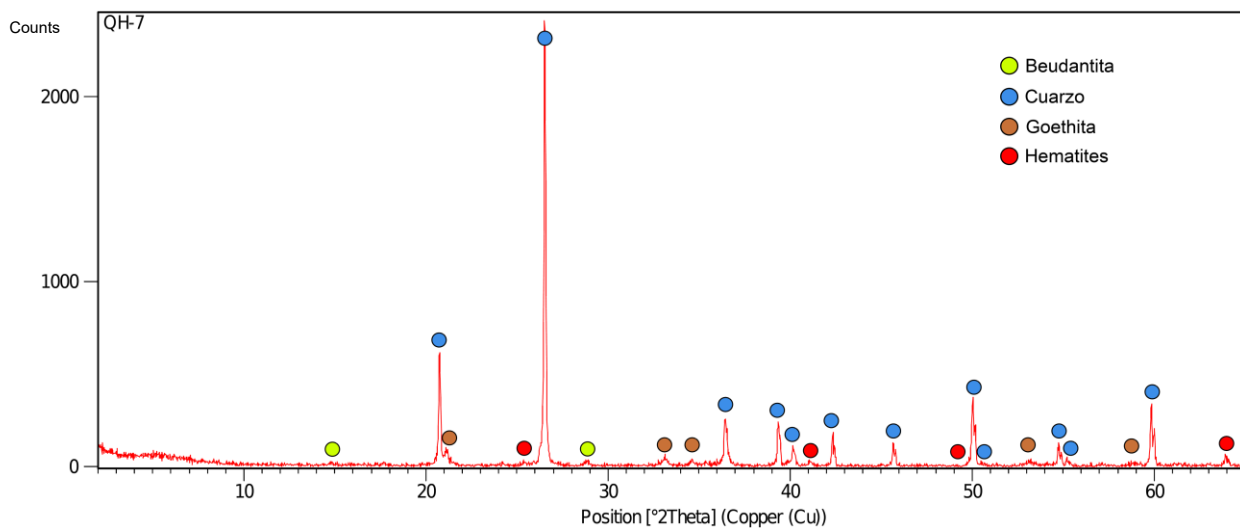
Williams, P.A., 1990. *Oxide Zone Geochemistry*. Ellis Harwood, New York (286 pp.).

Yesares Ortiz, M. D. (2016). *El Gossan de Las Cruces: geología, mineralogía y mecanismos de concentración de metales preciosos*.

8. ANEXO I – DRX EN POLVO INTERPRETADOS







9. ANEXO II – SEMICUANTIFICACIÓN A PARTIR DE RAYOS X

	Qz (%)	Pl (%)	Fk (%)	Gt (%)	Hm (%)	Bd (%)	Prt (%)	Clt (%)	Mca (%)	Cao (%)
QH-OA	47	1	2				12	32	6	
QH-OB	37	5	3					34	21	
QH-2	56			4	11	29				
QH-3	62			4	6	28				
QH-4	30	6							24	40
QH-6	58			4	5				33	
QH-7	79			8	9	4				
QH-8	93			2	3	2				
QH-9	100									

Tabla 1. Semicuantificación del contenido mineral de las muestras de roca encajante fresca (QH-OA, QH-OB) y de la roca encajante meteorizada (muestras QH-2 a QH-9) a partir de la difracción de rayos X. Cuarzo (Qz), Plagioclasa (Pl), Feldespato potásico (Fk), Goethita (Gt), Hematites (Hm), Beudantita (Bd), Pirita (Prt), Clorita (Clt), Micas (Mca), Caolinita (Cao).

10. ANEXO III – TABLA RESUMEN-FLUORESCENCIA DE RAYOS X (%)

	MgO	K ₂ O	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	S	Cu	Zn	As	Zr	Ba	Pb	Th
QH-OA	3,0546	0,762	0,1053	12,8276	0,0778	65,7887	0	7,9445	0	4,4837		0,0068	0,0044	0,0051			
QH-OB	5,2127	2,1732	0,0427	4,4082	0,1563	65,9723	0,0729	15,4368	1,3465	0		0,0168	0,0024	0,0108	0,0315	0,0027	0,0012
QH-2	1,8719	0,5329	0,0116	20,043	0,3098	62,5215	0,1033	1,4954	0,1088	2,9683	0,0097	0,032	1,4362	0,0216	0,0274	4,8254	0,0013
QH-3	1,6709	0,3169	0,0073	13,7	0,5405	70,7966	0,164	1,0772	0	2,214	0,0163	0,0072	1,1052	0,0537	0,125	3,8601	0,0017
QH-4	0,6134	2,1836	0,0069	1,7519	0,1918	66,425	0,0453	22,7921	0,1639	0		0,0032	0,0031	0,0128	0,0233	0,043	
QH-6	0,911	2,2172	0	6,0302	0,1431	76,1264	0,0256	8,9087	0,1084	0	0,0069		0,0212	0,009	0,0262	0,0239	0,0012
QH-7	0,3013	0	0	9,7527	0,0703	83,5175	0,0396	0,491	0	0	0,0134	0,0032	0,2972	0,0101	0,0354	0,1771	0,0012
QH-8	0	0	0,0138	2,2791	0,1475	90,3944	0,0475	0,4105	0	0	0,0089		0,1045	0,0195	0,0608	0,3467	0,0011
QH-9	0	0	0,0118	0,1995	0,4266	92,4724	0,078	0,269	0	0			0,0113	0,0345	0,1631	0,059	0,0022

	MgO	K ₂ O	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	S	Cu	Zn	As	Zr	Ba	Pb	Th
MAX	5,212	2,2172	0,1053	20,043	0,5405	92,4724	0,164	22,7921	1,3465	4,4837	0,0163	0,0168	1,4362	0,0537	0,1631	4,8254	0,0022
MIN	0	0	0	0,1995	0,0703	62,5215	0	0,269	0	0	0,0069	0,0032	0,0024	0,0051	0,0233	0,0027	0,0011
MEDIA	1,5150	0,9095	0,0221	7,88801	0,2293	74,8905	0,0640	6,5361	0,1919	1,074	0,0110	0,0067	0,3317	0,0197	0,0616	1,1672	0,0014
σ	1,7115	0,9954	0,0336	6,6444	0,1625	11,3426	0,0482	8,0594	0,4375	1,7115	0,0037	0,0052	0,5470	0,0155	0,0532	1,9799	0,0004

Class Mining LE- FP Duration: 60 min Date: 28/2/2025

Tabla 2. Resultados de Fluorescencia de rayos X. Obtenidos mediante un equipo portátil HITACHI X-MET 8000. Téngase en cuenta que al ser un equipo de campo presenta limitaciones a la hora de medir ciertos elementos. (σ) Desviación estándar.