

GEOQUIMICA DE LOS PROCESOS DE ALTERACION HIDROTHERMAL EN LA MINERALIZACION DE Sb DE MARI ROSA (ZONA CENTRO IBERICA)

L. Ortega *, R. Oyarzun *, M. Gallego ** y J. Lillo ***

RESUMEN

La zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico contiene una serie de depósitos filonianos de antimonio de edad tardihercínica. Uno de ellos es la mineralización de Mari Rosa, encajada en metagrauvas y pizarras pertenecientes al Complejo Esquisto Grauváquico (Precámbrico Superior) y situada en las proximidades del batolito de Albuquerque (Westfaliense/Estefaniense). La mineralización está caracterizada por una paragénesis compleja que incluye arsenopirita-(pirita), estibina-oro y pirita-pirrotina-galena-esfalerita-calcopirita-tetraedrita-boulangerita-estibina. De éstos, sólo el segundo episodio fue importante y dio lugar a los principales cuerpos mineralizados del depósito. Dos tipos de venas pueden definirse en Mari Rosa: Vp, mostrando estructuras abudinadas paralelas a la esquistosidad principal (S_2), y Vo, bolsadas lenticulares de estibina masiva aurífera posteriores a Vp y cortando a S_2 .

La alteración hidrotermal consiste en una débil sericitización, cloritización y carbonatización de las rocas metasedimentarias en torno a las venas. Debido a la mineralogía de estas rocas (moscovita, clorita, cuarzo), estas facies de alteración no se reconocen fácilmente. Sin embargo, el estudio de los cambios químicos alrededor de las venas permite una caracterización adecuada de los procesos hidrotermales. Así, un notable incremento en la razón K_2O/Na_2O (desde 1,2 en las rocas regionales a 5,1 en la proximidad de las venas Vp) y un descenso en $SiO_2/volátiles$ (desde 27,4 en las rocas regionales a 13,5 en la proximidad de las venas Vp) pueden ser utilizados como marcadores de la magnitud y extensión de la alteración hidrotermal. Otros cambios incluyen importantes incrementos en Sb (valores entre 5.000 y 10.000 veces la media regional), Mo (hasta 60 veces su concentración regional) y Au (con valores máximos de hasta 32 ppm) en torno a las venas. Por otra parte, se observa una elevada correlación positiva entre Sb y Mo ($R \approx 1$ en las venas mineralizadas, $R = 0,9$ en las rocas encajantes).

La composición isotópica media de estibina y pirita ($\delta^{34}S = 0,3 \text{ ‰}$ y $-3,9 \text{ ‰}$, respectivamente) presenta valores próximos a los de azufre de origen magmático. Esto, junto con las significativas correlaciones entre Sb y Mo permiten sugerir una relación genética entre la mineralización de Mari Rosa y la intrusión del batolito de Albuquerque.

Palabras clave: alteración hidrotermal, marcadores geoquímicos, antimonio, tardihercínico, España.

ABSTRACT

The Central Iberian Zone of the Hesperian Massif hosts a series of late Hercynian vein-type Sb deposits. One of them is the Mari Rosa mineralization, hosted by metagreywackes and slates belonging to the so-called Schist-Greywacke Complex (Upper Precambrian). The mineralization is characterized by a complex paragenesis comprising arsenopyrite-(pyrite), stibnite-gold and pyrite-pyrrhotite-galena-sphalerite-chalcopyrite-tetraedrite-boulangerite-stibnite. Of these only the second episode was of importance and gave rise to the main mineralized bodies of the deposit. Two types of veins can be defined in Mari Rosa: Vp, showing pinch and swell structures parallel to the main foliation planes (S_2), and Vo, massive lensoid-shaped bodies of gold bearing stibnite postdating the Vp veins and cross-cutting S_2 .

* Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España.

** Avda. Ajalvir, 8. 28806 Madrid, España.

*** CGS, Corazón de María, 15. 28002 Madrid, España.

Hydrothermal alteration consists of a mild sericitization, chloritization and carbonatization of the metasedimentary rocks around the veins. Due to the mineralogy of the host-rocks (muscovite, chlorite, quartz), these alteration facies are not easily recognizable. However, the study of chemical changes around the veins allow a clear characterization of the hydrothermal processes. Thus, a remarkable increase in the ratio K_2O/Na_2O (from 1.2 in the regional rocks to 5.1 in the Vp contact rocks) and a decrease in the ratio $SiO_2/volatiles$ (from 27.4 in the regional rocks to 13.5 in the Vp contact rocks) can be used as clear-cut indicators of the extension and magnitude of the hydrothermal alteration. Other changes include increases in Sb (between 5,000 and 10,000 times the regional background), Mo (up to 60 times the regional background) and Au (values of up to 32 ppm) around the veins. Besides, a high positive correlation between Sb and Mo is observed ($R \approx 1$ in the veins and $R = 0.9$ in the host rocks).

The isotopic signature of stibnite and pyrite (average $\delta^{34}S$ of 0.3 ‰ and -3.9 ‰, respectively) is close to the typical values of magmatic sulphur. This, together with the high correlations between Sb and Mo strongly suggest a genetic relationship between the Mari Rosa mineralization and the intrusion of the Alburquerque batholith.

Key words: hydrothermal alteration, geochemical indicators, antimony, late Hercynian, Spain.

Introducción

El yacimiento de antimonio-oro de Mari Rosa se encuentra situado a unos 14 km al NO de Valencia de Alcántara (Cáceres), dentro de la hoja 674-675 (Sever-Santiago de Alcántara) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000 (fig. 1). El acceso a la zona tiene lugar por una carretera local que sale desde Valencia de Alcántara en dirección NO y que lleva a Herrera de Alcántara.

Desde el punto de vista regional la mineralización de antimonio de Mari Rosa se encuentra en la parte Sur-Occidental de la zona Centro-Ibérica (Julivert *et al.*, 1974), próxima al límite con la zona de Ossa Morena (fig. 1). El límite entre ambas zonas está definido por la banda de cizalla Badajoz-Córdoba, un complejo lineamiento estructural situado al Sur del batolito de Alburquerque a lo largo del cual se focalizaron los movimientos durante la orogenia Hercínica (Arthaud y Matte, 1975; Chacón y Pascual, 1977; Le Fort y Ribeiro, 1980; Burg *et al.*, 1981).

Los trabajos previos sobre la mineralización de antimonio de Mari Rosa incluyen los de Gumiel *et al.* (1976) que sitúan este depósito en el contexto de una zonación peribatolítica de mineralizaciones en torno al batolito de Alburquerque con paragénesis de Sb-Au en las zonas más externas de la aureola. Además definen la existencia de una banda de mineralizaciones auro-antimoníferas de dirección hercínica que se extendería desde Oporto y a lo largo de la línea Castelo Branco-Alburquerque-Herrera del Duque hasta Valdepeñas en la provincia de Ciudad Real y en la que se incluiría la mina Mari Rosa. Por otra parte, Santos y Medina (1978) realizan un estudio de esta mineralización, estableciendo que se trata de un yacimiento hidrotermal de baja temperatura en situa-

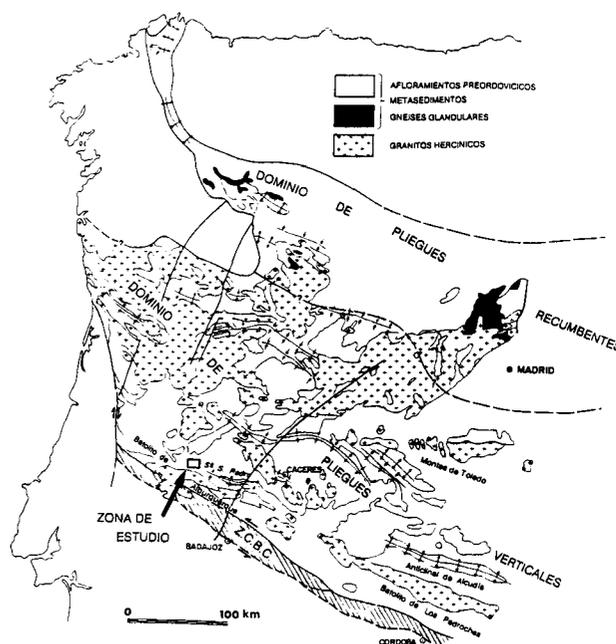


Fig. 1.—Situación geológica de la zona de estudio dentro de la zona Centro-Ibérica. ZCBC: Zona de Cizalla de Badajoz-Córdoba. Basado en Díez Balda *et al.* (1990).

ción perigranítica. Gumiel (1982 y 1983) y Gumiel y Arribas (1987) describen Mari Rosa como una mineralización filoniana con paragénesis de tipo q.Sb-Au, encajando en rocas precámbricas y perteneciente al grupo de mineralizaciones relacionadas con rocas intrusivas. Otras referencias, basadas en los estudios anteriores, se encuentran en Arribas *et al.* (1987), Quesada *et al.* (1987) y Gumiel y Gallego (1991). Por

último, Ortega *et al.* (1991a y b) presentan un estudio de inclusiones fluidas de este depósito.

Uno de los principales problemas relacionados con el estudio de la mineralización de Mari Rosa es el reconocimiento adecuado de la extensión e intensidad de la alteración hidrotermal. Esta consiste en una débil sericitización, cloritización y carbonatización de las rocas metasedimentarias próximas a las venas mineralizadas. Sin embargo, la mineralogía de estas rocas (moscovita, clorita, cuarzo) impide que las facies de alteración se reconozcan fácilmente. Debido a esta circunstancia se decidió realizar un estudio global sobre la distribución de elementos mayores y trazas tanto en el entorno regional de la mineralización como en el yacimiento mismo. El objetivo fue el de determinar las relaciones de enriquecimiento/empobrecimiento en determinados elementos a fin de caracterizar y delimitar espacialmente los procesos hidrotermales.

A continuación se revisan las características geológicas del yacimiento, su mineralogía y finalmente se discuten los cambios químicos inducidos por los procesos hidrotermales en las rocas encajantes.

El medio encajante

Litología

El medio encajante de la mineralización de antimonio de Mari Rosa está constituido por los materiales detríticos del Alcudiense Inferior (Tamain, 1972) o Serie Domo Extremeño (ITGE, 1993), aunque en esta zona son más comúnmente conocidos como Complejo Esquisto Grauváquico. Esta serie está caracterizada por litologías monótonas con alternancia de materiales samíticos y niveles más pelíticos. Las estructuras sedimentarias son variadas y se reconocen estratificaciones cruzadas, laminaciones, granoselección y secuencias turbidíticas incompletas (Bascones y Martín Herrero, 1982). Se trata de depósitos de tipo flyschoides a los que Quesada *et al.* (1987) les asignan un carácter sinorogénico respecto a la Orogenia Cadomiense.

Se han distinguido tres tipos litológicos, metagrauvas, filitas y pizarras negras. Las metagrauvas son rocas de color gris a gris verdoso y de grano fino, y varían desde términos arenosos a tránsitos con filitas. Muestran una textura samítico-esquistosa, aunque a veces la esquistosidad es grosera. Están constituidas fundamentalmente por cuarzo, moscovita y plagioclasa, pudiendo aparecer clorita en algunos tramos de la serie. Los principales minerales accesorios son turmalina, rutilo, ilmenita, pirita, apatito, circón, monacita y ocasionalmente materia carbonosa y frag-

mentos de roca. Los minerales secundarios corresponden a óxidos de hierro y de titanio.

Las filitas son rocas de grano fino a muy fino con colores verdes a grises, en función de la presencia o ausencia de clorita como mineral principal, y presentan una esquistosidad muy penetrativa (S_2). Su mineralogía es muy similar a las metagrauvas anteriormente descritas, si bien en las filitas la matriz sericitica constituye la mayor parte de la roca y la hematización suele ser más generalizada. El tránsito entre ambos tipos de rocas es gradual. En general se trata de filitas bandeadas en las que alternan bandas pelíticas con otras más ricas en cuarzo. Están compuestas por moscovita, clorita, cuarzo y plagioclasa, apareciendo como minerales accesorios ilmenita, rutilo y turmalina, con escasa materia orgánica.

Las pizarras negras son rocas de grano muy fino compuestas por bandas lutíticas con materia orgánica que alternan ocasionalmente con otras más ricas en cuarzo en un bandeo composicional que probablemente corresponde a la estratificación original S_0 de la serie. Muestran una esquistosidad principal bien definida, ligeramente oblicua a S_0 , a la que localmente se superpone una esquistosidad de crenulación posterior. Con frecuencia están atravesadas por venillas de cuarzo replegadas de espesor milimétrico. En cuanto a su mineralogía, estas rocas están constituidas fundamentalmente por un agregado de clorita, sericita, cuarzo y en menor medida albita, rutilo, turmalina, pirita y materia carbonosa. Como minerales secundarios se encuentran hematites y leucoceno, y en la proximidad de la mineralización también se observa la presencia de carbonatos y sulfuros.

Metamorfismo

En la zona de estudio se distinguen dos episodios metamórficos: un episodio prehercínico asociado a la deformación cadomiense, al que se superpone un episodio hercínico, que es el que se reconoce fundamentalmente en la zona. El primero está definido por el desarrollo de clorita contemporáneo con la primera fase de deformación regional D_1 y sólo se observa puntualmente y a escala microscópica (Ortega, 1993). Este episodio está obliterado por un evento metamórfico hercínico posterior definido por la asociación mineral clorita, moscovita y cuarzo. El resto de los minerales son fundamentalmente de origen detrítico, y por tanto, precinemáticos, si bien en algunos casos sufren recristalización durante el metamorfismo. Esta blástesis mineral es contemporánea con la primera fase de deformación hercínica (D_2 regional) que genera la esquistosidad principal S_2 . No obstante, Bascones y Martín Herrero (1982) señalan que la blástesis continúa después de la fase álgida de ple-

gamiento ya que se ha observado la formación de moscovitas postesquistosas.

Las condiciones existentes durante el metamorfismo hercínico, y probablemente también durante el prehercínico, corresponden por tanto a un metamorfismo regional de grado bajo en facies de esquistos verdes, con una asociación mineral constituida por cuarzo-moscovita-clorita, típica de la zona de la clorita. Sin embargo, el desarrollo incipiente de biotita en algunos tramos marca el tránsito hacia la zona de la biotita. Por otra parte, la materia orgánica observada no llega a ser grafito, lo que indica que las temperaturas alcanzadas en esta zona no fueron superiores a 350-400° C. Por otra parte, la intrusión del batolito de Albuquerque al sur de la zona de estudio genera un metamorfismo de contacto en los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico con paragénesis de cordierita-andalucita-moscovita-biotita (facies de corneanas hornbléndicas) en las zonas internas de la aureola y de moscovita-biotita-albita-cuarzo (facies de corneanas de albita-epidota) en las zonas externas (Santos y Casas, 1982; Gallego, 1992). En el sector de la mineralización, los materiales aflorantes no muestran evidencias de estar afectados por este metamorfismo térmico, si bien es cierto que las paragénesis de menor temperatura del mismo pueden coincidir con las de metamorfismo regional de bajo grado presentes en estas rocas.

Estructura

La estructura de la zona se debe fundamentalmente a la Orogenia Hercínica y sobre todo a su primera fase de deformación. En relación con ella se desarrollan en los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico pliegues similares de flancos apretados y plano axial subvertical a los que se asocia una esquistosidad de plano axial muy penetrativa (S_2) que presenta un desarrollo generalizado en todo el área. No obstante, se observan evidencias de otras dos fases de plegamiento, anterior y posterior respectivamente a la fase principal hercínica y que se ponen de manifiesto fundamentalmente en la deformación interna de los materiales. Las esquistosidades asociadas a estas fases (S_1 y S_3) presentan un desarrollo más restringido y sólo se observan localmente.

La primera esquistosidad, S_1 , es relictiva y está definida por la orientación de clorita (Ortega, 1993). Se ha reconocido de forma puntual y sólo a escala microscópica. Corresponde a una fase de deformación prehercínica (D_1), probablemente en relación con la Orogenia Cadomiense. La existencia de una esquistosidad cadomiense ha sido reconocida en otros puntos al Sur del batolito de Albuquerque (Banda de Cizalla de Badajoz-Córdoba; Abalos y Eguiluz,

1992), pero no había sido citada previamente en este sector meridional de la zona Centro-Ibérica. La esquistosidad S_1 se observa generalmente en la proximidad de venillas de cuarzo replegadas, y en particular en su zona de charnela. Estas venillas presentan un espesor milimétrico y orientaciones variables aunque lo más común es encontrar flancos estirados subparalelos a la esquistosidad principal S_2 y charnelas atravesadas por esta esquistosidad. Esto indica que se trata de venas de cuarzo anteriores a la segunda etapa de deformación (D_2) y probablemente su formación está asociada al episodio de metamorfismo-deformación que genera la S_1 durante el ciclo Cadomiense.

La segunda esquistosidad observada, S_2 , es una esquistosidad de plano axial, muy penetrativa, de dirección N120-130°E y fuerte buzamiento al SO. Está definida por la orientación preferente de filosilicatos como moscovita y clorita y constituye la esquistosidad principal presente en la zona. Su desarrollo tiene lugar durante la primera fase de deformación hercínica, que corresponde a la fase D_2 regional. En relación con esta fase se desarrollan en los tramos de pizarras negras un sistema de venas de cuarzo (venas V_p), paralelas a la esquistosidad S_2 y con morfologías abudinas. Estas venas se forman probablemente por segregación metamórfica durante la segunda fase de deformación y son fundamentalmente contemporáneas con la esquistosidad. No obstante, su estructura interna indica que sufren reaperturas y relleno hidrotermal posterior en relación con el proceso mineralizador que tiene lugar en la zona.

Por último, en algunos puntos se observa el desarrollo de una tercera esquistosidad, S_3 , que crenula a la esquistosidad principal anterior y que generalmente está restringida a las litologías de pizarras negras. Esta crenulación podría corresponder a la segunda fase de deformación hercínica, aunque no hay que descartar que se trate de deformaciones locales en respuesta a la fracturación tardía. Otras estructuras observadas en la zona corresponden a pequeños kink-bands de dirección N-S y ESE-ONO y buzamientos mayores de 45°.

Por lo que se refiere a la fracturación tardía presente en el área, ésta se desarrolla en varias etapas. La más antigua corresponde a fracturas inversas de dirección N-S a N20°E y buzamiento máximo de 30°E, que alojan la mineralización principal de estibina (venas V_o). Con posterioridad se produce una fracturación aproximadamente ONO-ESE y un sistema conjugado de fracturas subverticales de dirección NE-SO y NO-SE, correspondiendo este último al episodio de fracturación tardihercínica definido por Arthaud y Matte (1975) en el macizo Hespérico.

Rocas ígneas

Las rocas ígneas de este sector están representadas por el batolito de Nisa-Alburquerque, un cuerpo granítico de morfología aboudinada que intruye en los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico con dirección NO-SE y que aflora a unos 8 km al Sur de la zona de estudio. Se trata de una intrusión compleja en la que se distinguen dos facies principales (La Roche y Marchal, 1978; Santos y Casas, 1982; Gallego, 1992): 1) facies de granitos de dos micas porfídicos con megacrístales de feldespato potásico, que pasan gradualmente a granitos de dos micas de grano fino a medio. Corresponde a la facies más importante en cuanto a su volumen relativo y 2) leucogranitos moscovíticos con biotita minoritaria. El nivel de afloramiento actual debe corresponder, al menos en su sector occidental, a zonas próximas al techo del intrusivo como se deduce de la existencia de grandes bloques de rocas del Complejo Esquisto Grauváquico englobados en el granito en las proximidades de San Vicente de Alcántara.

En cuanto a su composición geoquímica se trata de un granito calcoalcalino peraluminico con altos contenidos en Na_2O , K_2O y P_2O_5 y bajos en CaO (Arribas *et al.*, 1987; Gallego, 1992; Gallego y Gumiel, 1993). Por lo que se refiere a su edad los datos geocronológicos indican que se trata de un granito Westfaliense terminal/Estefaniense (Rb/Sr : $286 \pm 3,6$ M.a., Roberts *et al.*, 1991; K/Ar : 287 ± 10 M.a. (moscovita) y 293 ± 10 M.a. (biotita), Pehna y Arribas, 1974).

Desde un punto de vista estructural la intrusión del batolito de Alburquerque se produce con posterioridad a la segunda fase hercínica, ya que corta las estructuras de las dos fases de deformación (D_2 y D_3) y aparece afectado por la fracturación tardía (Roberts *et al.*, 1991). Este cuerpo intrusivo puede ser adscrito al grupo de granitos tardi- y post-orogénicos que afloran en todo el macizo Hespérico y cuyo emplazamiento habría tenido lugar bajo un régimen distensivo (Serrano Pinto *et al.*, 1987; López Plaza y Martínez Catalán, 1987).

La mineralización

Labores mineras

Las principales labores mineras existentes en la zona se encuentran en el paraje conocido como Casa Vidal, son de escasa entidad y consisten en una galería de explotación (fig. 2) junto con dos pequeñas rafas y una escombrera. La galería consta de un nivel principal de 160 m de largo \times 2,5 m de ancho \times 1,90 m de altura, comunicándose con el exterior me-

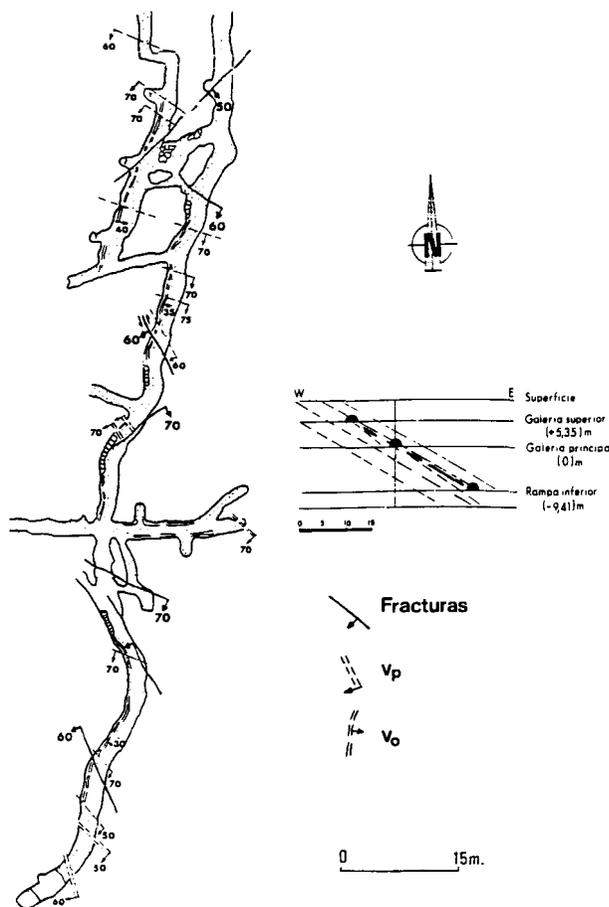


Fig. 2.—Esquema de las galerías de explotación de la mina Mari Rosa (modificada de Gumiel, 1982 y Gumiel y Gallego, 1991).

dante una entrada principal y tres planos inclinados. Se dispone con dirección aproximadamente N-S, paralela a los filones mineralizados en estibina. A 5 m por encima de este nivel, existe otra pequeña galería de 35 m de largo \times 2 m de ancho, con la misma orientación que la anterior y conectada a ésta mediante un plano inclinado. De la galería principal parte además una rampa inferior que alcanza 9 m por debajo del nivel base y de la que se extrajo mineralización aurífera (Gumiel, 1982). La mina estuvo activa al menos hasta 1982, siendo la ley media de los concentrados de mineral en aquel momento: 64 % Sb 106 g/t de Au y 34,5 g/t de Ag (Gumiel, 1982).

En el paraje denominado Portoviejo, aproximadamente a 1,5 km al O de la mina Mari Rosa, se encuentran otros indicios de actividad minera consistentes en un pozo de sección cuadrada de 25 m de profundidad, 2 socavones cegados y una pequeña escombrera. Las características de la mineralización son similares a las observadas en Mari Rosa y dada

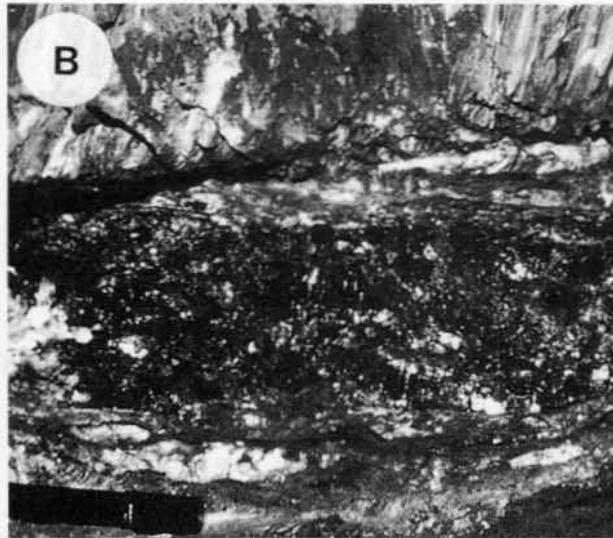
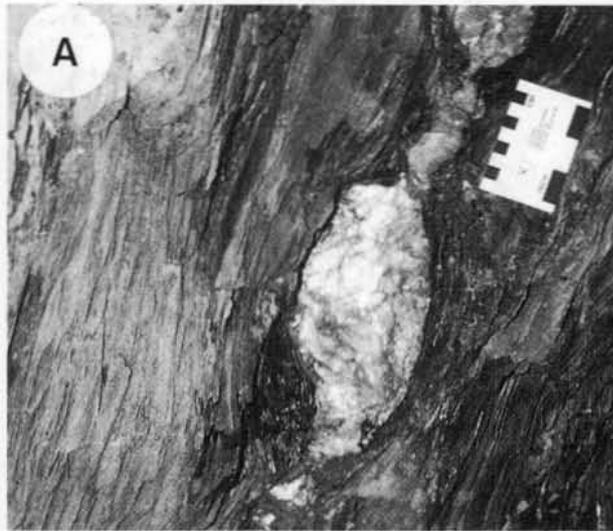


Fig. 3.—Venas mineralizadas en el área de Mari Rosa. A) Vp, venas subverticales paralelas a la esquistosidad principal S_2 . Aparecen siempre encajadas en pizarras negras. B) Vo, venas subhorizontales oblicuas a la esquistosidad principal, con mineralización masiva de estibina.

su proximidad espacial se puede considerar como una prolongación lateral de la anterior.

Estructuras mineralizadas

La mineralización de antimonio de Mari Rosa es de carácter filoniano y se encuentra concentrada en dos tipos de estructuras: a) segregaciones de cuarzo abudadas, paralelas a la esquistosidad principal y parcialmente mineralizadas con sulfuros, y b) fracturas inversas de dirección N-S y buzamientos sua-

ves, que alojan bolsadas masivas de estibina y cuarzo. En función de sus relaciones geométricas con respecto a la esquistosidad principal (S_2) estas venas se han denominado respectivamente Vp (venas paralelas a la esquistosidad) y Vo (venas oblicuas a la esquistosidad) (fig. 3). La sucesión temporal relativa de los fenómenos de apertura y relleno en estas estructuras es muy compleja, por lo que se ha adoptado una nomenclatura que incide en el aspecto geométrico de las venas, en lugar de la empleada en trabajos anteriores (Ortega *et al.*, 1991a y b; Gumiel y Gallego, 1991) que presentaba implicaciones cronológicas.

Relaciones temporales de las venas con la deformación regional

Para comprender la evolución cronológica de las venas mineralizadas Vp y Vo es importante destacar el hecho de que se trata de dos tipos de estructuras muy distintas entre sí en cuanto a su origen. Las venas Vp son antiguas segregaciones metamórficas, posteriormente recrystalizadas y mineralizadas. Por el contrario, las venas Vo se forman aprovechando zonas de dilatación desarrolladas durante el movimiento de fallas inversas. En este último caso, la mineralización es contemporánea con el movimiento de las fracturas. Sin embargo, cabe señalar que la mineralización de ambos tipos de venas tiene lugar durante una misma historia hidrotermal, que se desarrolla en sucesivas etapas de precipitación de metales.

Las venas Vp se generan durante el principal episodio de deformación regional que corresponde a la primera fase hercínica. Sus características estructurales indican que estas venas se forman inicialmente mediante un proceso de segregación metamórfica contemporáneo con el desarrollo de la esquistosidad principal S_2 . No obstante, su formación se prolonga con posterioridad al plegamiento, ya que en algunos puntos cortan a la esquistosidad. Por otra parte, estas venas contienen una gran variedad de sulfuros no deformados en su interior y desarrollan una alteración asociada en las rocas encajantes consistente en la precipitación de carbonatos tardíos con respecto a la esquistosidad de crenulación S_3 . Estas características implican que al menos una parte del relleno de las venas es hidrotermal y posterior a las fases de plegamiento hercínicas. La apertura de estas venas, con recrystalización de cuarzo y precipitación de sulfuros está en relación con la etapa tardía de fallas inversas subhorizontales (Vo) a favor de la cual se emplaza la mineralización masiva de estibina.

En cuanto a las venas oblicuas a la esquistosidad, Vo, su formación es posterior a la tercera fase de deformación regional (D_3) ya que este tipo de fractu-

ras subhorizontales aparecen cortando la esquistosidad de crenulación S_3 en otros puntos del Complejo Esquisto Grauváquico (D. Sanderson, com. pers., 1991).

Asociación y sucesión mineral

La mineralización de Mari Rosa-Portoviejo aparece localizada en dos tipos de venas (V_p , V_o), aunque se concentra fundamentalmente en V_o . La historia hidrotermal del depósito se caracteriza por varios episodios de precipitación mineral. La superposición de estas etapas sobre una misma vena hace difícil en ocasiones establecer las relaciones cronológicas y genéticas entre los distintos minerales observados. No obstante, el estudio combinado de la mineralogía y de las fases fluidas asociadas (Ortega, 1993), ha permitido identificar tres episodios bien diferenciados (fig. 4), caracterizados por sus respectivas asociaciones minerales, y reconstruir la secuencia paragenética.

El episodio hidrotermal más temprano está constituido por arsenopirita-(pirita) y cuarzo (Q_2), aunque volumétricamente es poco importante. Esta asociación se observa únicamente en las venas V_p , superponiéndose al cuarzo metamórfico previo (Q_1). Este episodio es por tanto anterior a la formación de las venas V_o , ya que no aparece en ellas.

La segunda etapa hidrotermal está caracterizada por una paragénesis muy sencilla constituida mayoritariamente por estibina y cuarzo (Q_3), con oro nativo (fig. 5A). Se encuentra concentrada fundamentalmente en las venas V_o , dentro de bolsadas de morfología lenticular. La potencia máxima de estas zonas no sobrepasa generalmente los 15 cm y en ellas la estibina, de carácter masivo, se dispone ocupando la parte central de la cavidad, con cuarzo en las zonas de borde. Esta estibina constituye la mineralización principal del depósito. En las venas V_p este episodio está representado fundamentalmente por la precipitación cuarzo y ha sido reconocido por la presencia de inclusiones fluidas características del mismo. Sólo localmente (nivel inferior de la mina) se ha observado la presencia de oro y estibina asociados a estas venas.

El tercer episodio hidrotermal es mineralógicamente más complejo e incluye diversos tipos de sulfuros y sulfoantimoniuros de plomo, cobre, hierro, níquel y cobalto junto con carbonatos, clorita y cuarzo. Esta asociación mineral se encuentra en los dos tipos de venas descritas y tiene escaso volumen. En las venas V_p se localiza en una estrecha banda (a veces microscópica) de carácter discontinuo, en la zona de contacto con las rocas encajantes; rellenando huecos en el cuarzo previo; o bien en pequeñas fractu-

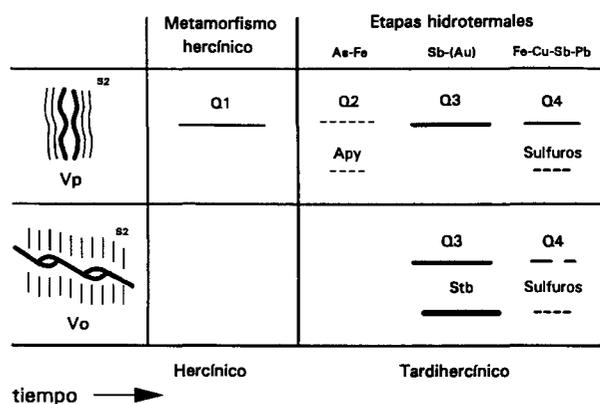


Fig. 4.—Relación cronológica de las distintas generaciones de cuarzo y sulfuros en las venas mineralizadas V_p y V_o . S_2 : esquistosidad principal. Stb: estibina. Q: cuarzo.

ras, que en ocasiones atraviesan también la roca de caja. Asimismo, se observa una precipitación importante de carbonatos, tanto en el interior de las venas como en las pizarras negras circundantes. En las venas V_o no se ha observado la mineralogía metálica típica de esta etapa, aunque sí se ha encontrado cuarzo e inclusiones fluidas asociadas pertenecientes a este episodio (Ortega, 1993). Estas observaciones, junto con la composición química de las venas V_o , permiten considerar que la asociación mineral descrita para el tercer episodio hidrotermal está presente también en estas venas. No obstante, ha podido pasar desapercibida por su escaso volumen con respecto a la fase de estibina masiva anterior.

Alteración de las rocas encajantes

Las rocas encajantes de la mineralización de Mari Rosa están afectadas por una alteración hidrotermal débil restringida generalmente a algunos centímetros en torno a las venas V_p y V_o . Los tipos de alteración observados son principalmente carbonatización, sericitización y cloritización, si bien estas dos últimas pueden pasar desapercibidas debido a la naturaleza pelítico-grauváquica de la serie encajante. En estos casos, la presencia de alteración se ha reconocido fundamentalmente por el cambio químico sufrido por las rocas en el entorno de la mineralización, cuyas características se discutirán en las secciones siguientes.

La carbonatización es la alteración más notable en los tramos de pizarras negras y en algunos casos va acompañada por sulfuros. Estos carbonatos tienen la misma composición que los observados en las venas, siendo lo más común encontrar variedades de siderita ricas en magnesio rodeada por un borde estrecho

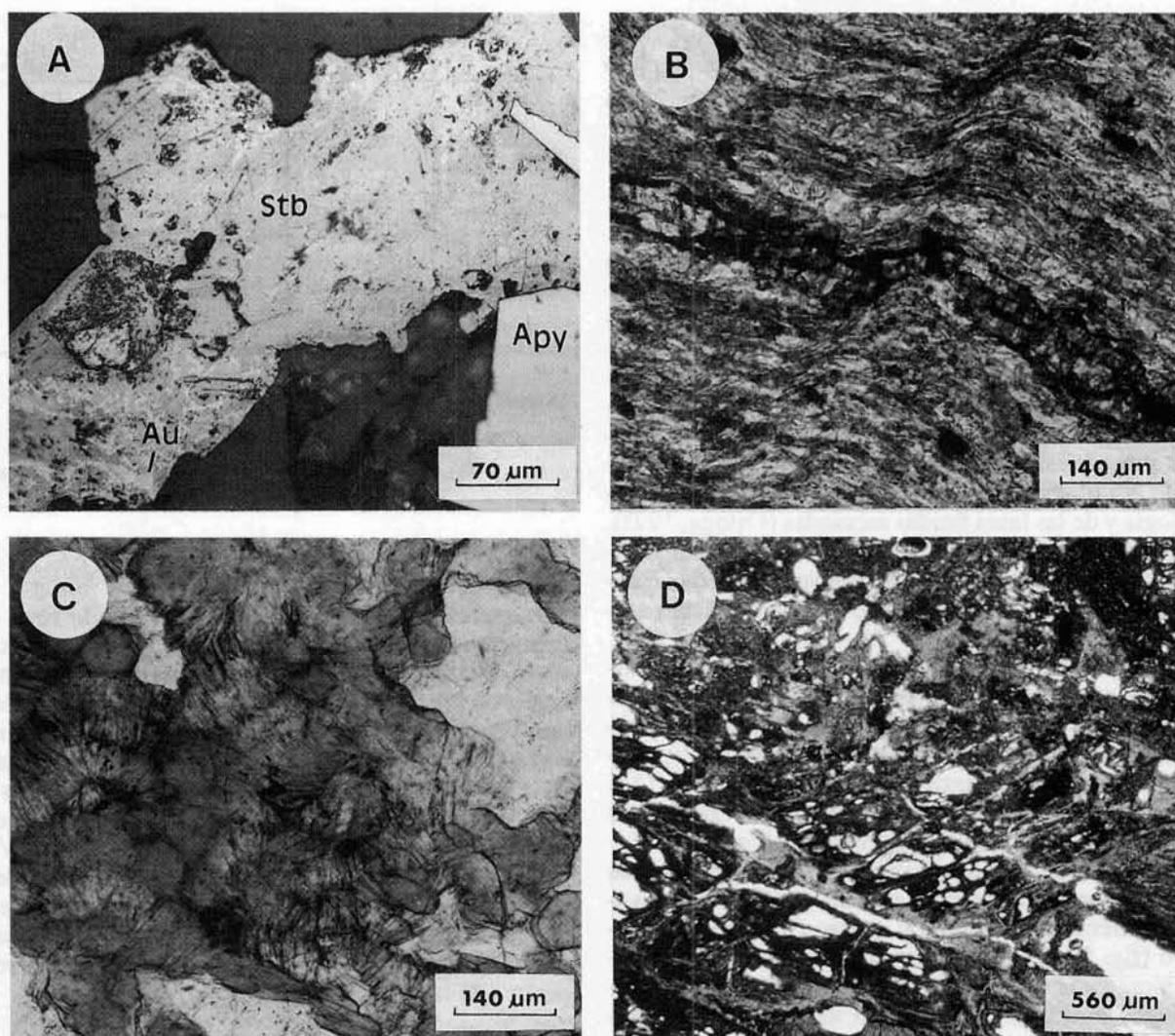


Fig. 5.—A) Intercrecimientos de estibina (Stb) y oro nativo (Au) en contacto con arsenopirita (Apy) temprana. B) Carbonatos de alteración adaptándose a la esquistosidad de crenulación S_3 en pizarras negras. C) Clorita hidrotermal en una vena Vp. D) Alteración supergénica a estibiconita en las rocas encajantes de una vena Vo.

constituido por siderita s.s. e incluyendo a veces términos próximos a la magnesita. Aparecen bien como cintas alargadas o bien como nódulos y, en este caso, suelen incluir pequeños granos de sulfuros como pirrotina, galena o boulangerita en el núcleo. Esta mineralogía es típica del último episodio hidrotermal del depósito e indica que la carbonatización del encajante tiene lugar durante esta etapa tardía. Por otra parte, cabe señalar que estos carbonatos se depositan de forma preferente a favor de la esquistosidad principal superponiéndose a ella, e incluso se adaptan a la crenulación posterior (fig. 5B). Esta distribución está controlada por la presencia de materia orgánica orientada según S_2 y que se oxida durante

la carbonatización de la roca. La precipitación de carbonatos sólo se ha observado en relación con las venas Vp y parece condicionada por el tipo de rocas encajantes, constituidas por pizarras negras, y más concretamente por su contenido en materia orgánica. Este tipo de alteración es típica de yacimientos auríferos (Boyle, 1979) y ha sido descrita también en otros depósitos de Sb-Au encajados en rocas metapelíticas tales como Argosy Gold Mines, Ontario, Canadá (Horwood, 1938; citado en Boyle, 1979); Lena Goldfields, URSS (Konovalov, 1973; citado en Boyle, 1979); Reefton Gold Lodes, Nueva Zelanda (Boyle, 1979), y Clontibret Gold Deposit, Irlanda (Steed y Morris, 1986).

La existencia de otro tipo de alteraciones como sericitización y cloritización no se reconoce fácilmente a partir del estudio petrográfico de las rocas alteradas debido a que en rocas pelíticas resulta muy difícil distinguir la paragénesis hidrotermal de la originada durante el metamorfismo regional de bajo grado y compuesta por clorita-moscovita. No obstante, la existencia de alteración sericitica se pone de manifiesto en la composición geoquímica de las rocas encajantes que experimentan un notable incremento en K_2O . Por el contrario, el desarrollo de cloritización no resulta tan evidente. Sin embargo, la presencia de clorita hidrotermal en el interior de las venas (fig. 5C) hace pensar que en la roca de caja hay al menos una recrystalización de la clorita de origen metamórfico.

Por último, como producto de alteración supergénica en las rocas próximas a las venas con estibina se observa la formación abundante de minerales secundarios de antimonio (fig. 5D), fundamentalmente estibiconita y tripuyita (óxido de Sb y Fe).

Muestreo y técnicas analíticas

Con el objeto de determinar los patrones de distribución de elementos mayores y trazas en las rocas presentes en el entorno de la mineralización de Mari Rosa-Portoviejo, se ha llevado a cabo un estudio geoquímico en este área. De este modo se pretende poner de manifiesto las características geoquímicas del medio encajante, así como las posibles variaciones sufridas por éste como consecuencia de los procesos mineralizadores.

Para ello, se seleccionaron 47 muestras de roca correspondientes a: 1) 8 muestras de pizarras, filitas y metagrauvascas del área de estudio tomadas fuera del entorno inmediato de las mineralizaciones; 2) 30 muestras de rocas encajantes de la mineralización, procedentes del interior de la galería principal de Mari Rosa y del indicio de Portoviejo. Entre ellas, cabe distinguir un grupo de 7 muestras correspondientes a zonas de contacto con las venas mineralizadas, y 3) 9 muestras correspondientes a venas de cuarzo mineralizadas Vp y Vo.

Los análisis químicos fueron realizados en el Departamento de Geología de la Universidad de Southampton (Gran Bretaña) y comprenden la determinación de elementos mayores (salvo en el caso de las venas mineralizadas) y elementos traza. De entre éstos, se ha prestado una mayor atención a aquellos elementos que están presentes en la mineralización (Sb, Au, As, Cu, Pb). La técnica analítica empleada fue la fluorescencia de rayos X para todos los elementos excepto el oro. Este último fue analizado mediante absorción atómica en horno de grafito tras su extracción mediante ataque ácido y solventes orgánicos.

Geoquímica del Complejo Esquisto Grauváquico en la zona de estudio

Elementos mayores

Las rocas expuestas en el área de Mari Rosa corresponden a metasedimentos pertenecientes al Complejo Esquisto Grauváquico (CEG). Según La Roche (1965 y 1972), la química de las rocas meta-

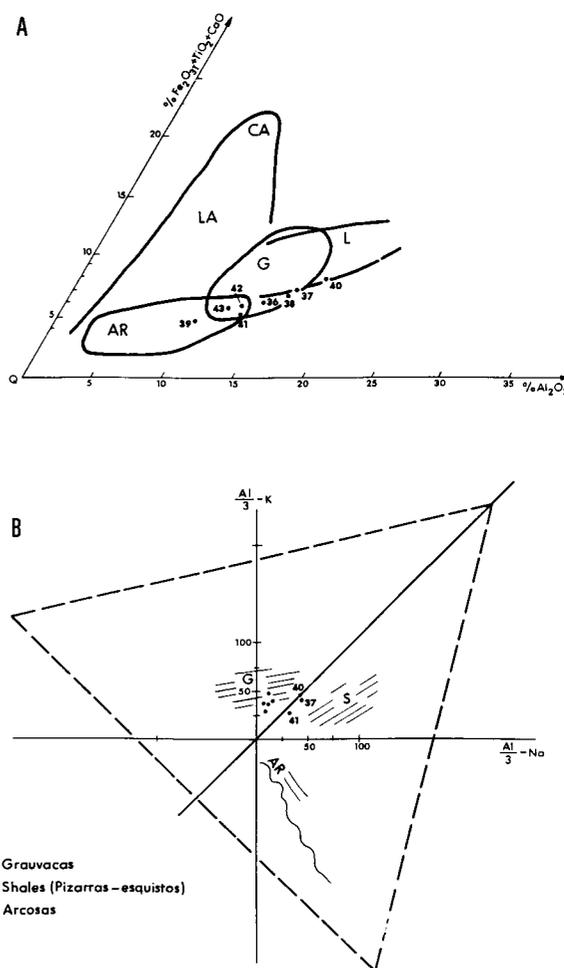


Fig. 6.—Proyección de las rocas del Complejo Esquisto Grauváquico del área de Mari Rosa en el triángulo de «Roca total» (A) de la Roche (1965) y en el diagrama Al-Na-K (B) de La Roche (1968). En este último diagrama los distintos parámetros están expresados en valores equivalentes (% peso óxido / peso eq. óxido $\times 1.000$).

mórficas refleja, en general con pocas variaciones, la composición de las litologías premetamórficas. De acuerdo con esto, la distribución de elementos mayores en las rocas estudiadas indica que el protolito habría estado constituido por una serie de grauvascas y lutitas (fig. 6A y B), lo cual coincide con las observaciones petrográficas realizadas previamente. Según Taylor y McLennan (1985), la composición global de las series sedimentarias clásticas es aproximadamente constante durante el post-Araico, si bien existen importantes variaciones individuales en función de su ambiente tectosedimentario. En este sentido, la composición del Complejo Esquisto Grauváquico en el área estudiada ha sido comparada con un prome-

Tabla 1.—Composición media del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa (muestras regionales) y de algunas series sedimentarias seleccionadas para su comparación (en Taylor y McLennan, 1985). Valores medios en porcentajes, recalculados sin volátiles; Fe expresado como Fe₂O₃; (): desviación estándar. n.d.: no disponible. MR: Composición media de filitas y grauvacas del área de Mari Rosa (8 muestras). Muestras regionales. LP: Composición media de asociaciones sedimentarias clásticas, Proterozoico Superior (6 muestras). P40136: Grauvacas, Robertston Group (Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior), Antártida. P39803: Grauvacas, Greenland Group (Ordovícico), Nueva Zelanda. MR/LP, MR/P40136, MR/P39803: Valores de MR normalizados con respecto a LP, P40136 y P39803.

	MR	LP	P40136	P39803	MR/ LP	MR/ P40136	MR/ P39803
SiO ₂	72,34 (4,29)	69,20	71,08	75,65	1,08	1,02	0,95
TiO ₂	0,73 (0,09)	0,70	0,71	0,77	0,97	1,03	0,95
Al ₂ O ₃	14,37 (2,36)	15,00	14,59	12,08	0,86	0,98	1,19
Fe ₂ O ₃	5,24 (0,88)	5,28	5,17	4,65	0,89	1,01	1,10
MnO	0,03 (0,01)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	1,75 (0,43)	1,90	2,57	2,20	0,78	0,68	0,79
CaO	0,17 (0,07)	2,20	0,86	0,32	0,07	0,20	0,53
Na ₂ O	2,23 (0,38)	2,40	1,34	2,05	0,89	1,66	1,08
K ₂ O	2,60 (0,52)	3,50	3,99	2,57	0,66	0,65	1,01
P ₂ O ₅	0,14 (0,02)	n.d.	0,15	0,18	n.d.	0,92	0,77
SUM	99,59	100,18	100,46	100,46			

dio de asociaciones sedimentarias clásticas del Proterozoico Superior (LP) y con otras series grauváquicas fanerozoicas (grauvacas intermedias en cuarzo, Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior, y grauvacas ricas en cuarzo, Ordovícico) (tabla 1, fig. 7A). En todos los casos se observa que, en general, existe bastante coincidencia en cuanto a los contenidos en distintos elementos, destacando un empobrecimiento notable en CaO del CEG con respecto a los tres grupos de referencia considerados (fig. 7A). Este comportamiento del Ca ha sido observado en otras series metasedimentarias (Shaw, 1956, en Miyashiro, 1978; González-Bonorino, 1971; Oyarzun, 1982) y debe responder a una cierta movilidad de este elemento durante el metamorfismo. No obstante, también podría deberse a contenidos bajos de este elemento en las rocas del área fuente de la serie esquisto-grauvácica. También se observa un contenido alto de Na₂O con respecto a las grauvacas intermedias en cuarzo (P40136, tabla 1, fig. 7A), si bien esta

Tabla 2.—Coeficientes de correlación de Rangos de Spearman para elementos mayores en base a los datos de la tabla 1. MR: Filitas y grauvacas del área de Mari Rosa. LP: Composición media de asociaciones sedimentarias clásticas, Proterozoico Superior. P40136: Grauvacas, Antártida (Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior). P39803: Grauvacas, Nueva Zelanda (Ordovícico)

	MR	LP	P40136	P39803
MR	1,00			
LP	0,97	1,00		
P40136	0,99	0,99	1,00	
P39803	0,97	0,90	0,94	1,00

característica es debida a que dichas grauvacas son anómalamente pobres en este elemento. Por último, cabe destacar que el CEG se asemeja mucho al grupo de grauvacas ricas en cuarzo considerado (P39803, tabla 1), y presenta además relaciones K₂O/Na₂O > 1 como es típico en este tipo de grauvacas (Crook, 1974, citado en Taylor y McLennan, 1985). Esta similitud química de los metasedimentos del área de Mari Rosa con series pelítico grauváquicas post-arcaicas se refleja además en coeficientes de correlación altos (tabla 2). La comparación entre la media del Complejo Esquisto Grauváquico en Mari Rosa y la composición media de las asociaciones sedimentarias clásticas del Proterozoico Superior (LP) muestra valores de R = 0,97, observándose el mismo grado de correlación del CEG con grauvacas ricas en cuarzo ordovícicas (P39803). Este coeficiente es aún mayor, R = 0,99, si se compara con grauvacas intermedias en cuarzo del Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior (P40136). Estos resultados indican que la serie esquisto-grauvácica estudiada se puede considerar composicionalmente bastante representativa de otras series clásticas post-arcaicas.

Elementos traza

Los datos disponibles en la bibliografía sobre elementos traza en rocas sedimentarias, y sobre todo en grauvacas, son relativamente escasos y no suelen incluir elementos típicos de mineralizaciones hidrotermales tales como Sb, Au y As, entre otros. Para su estudio, los elementos traza analizados en este trabajo se han dividido en dos grupos, uno constituido por aquellos elementos presentes en la mineralización (Sb, Au, As, Cu, Pb, Zn, Ni y Mo) y otro por los demás elementos traza analizados y que presentan un interés fundamentalmente petrogenético. En la tabla 3 se recogen los contenidos en algunos elementos traza del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa y de dos series grauváquicas se-

leccionadas para su comparación (P40136, grauvacas intermedias en cuarzo, Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior y P39803, grauvacas ricas en cuarzo, Ordovícico; en Taylor y McLennan, 1985). En general se observa que los contenidos en los elementos considerados (Rb, Sr, Ba, Zr, Th, La, Ce y Cr) son siempre ligeramente mayores en las rocas de referencia que en el CEG, con excepción del Zr que muestra una tendencia opuesta. No obstante, cabe señalar que, al igual que se ha observado anteriormente con los elementos mayores, las rocas estudiadas están composicionalmente muy próximas al grupo de grauvacas ricas en cuarzo (P39803, tabla 3).

Y, Zr, Nb y Tierras Raras están considerados como elementos inmóviles durante procesos secundarios tales como alteración y/o metamorfismo (Cann, 1970; Philpotts *et al.*, 1971; Pearce y Cann, 1973; Pearce and Gale, 1977; Pearce y Norry, 1979), por lo que son buenos indicadores de la composición original del sedimento y de su área fuente. En base a esta premisa, se han comparado los datos de estos elementos en la serie grauváquica del área de Mari Rosa con los de una riolita de referencia (tabla 4) procedente de Glass Mountain, California, de edad Holoceno y cuya composición es muy próxima a la riolita calcoalcalina promedio de Nockolds (1954) (riolita RGM-1, en Tatlock *et al.*, 1976; Potts *et al.*, 1992). En esta comparación se pone de manifiesto que los valores de Y, Zr, Nb, La y Ce coinciden significativamente en ambos casos, lo que podría indicar que el área fuente del Complejo Esquisto Grauváquico en este sector pudo haber estado constituida por rocas volcánicas de tipo riolítico. Esta procedencia explicaría además el bajo contenido en CaO de la serie, así como su alta proporción de sílice. La existencia de cuarzos corroídos de posible origen volcánico en las metagrauvacas encajantes de Mari Rosa (Gumiel, 1982) apoya esta idea.

Por lo que se refiere a los elementos traza presentes en la mineralización, no se han encontrado datos referentes a grauvacas. Por lo tanto se han tomado como análisis de referencia los de un micaesquisto tipo de edad Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior y procedente de Rock Creek Park, Washington D.C. (Micaesquisto SDC-1, en Flanagan y Carroll, 1976; Potts *et al.*, 1992) que se ha considerado, entre los resultados analíticos disponibles, como el tipo litológico y composicional más próximo a las metagrauvacas (tabla 5). En las rocas del Complejo Esquisto Grauváquico se observa que los contenidos en los distintos elementos considerados (Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Sb y Au) se aproximan notablemente a los de este micaesquisto. Los valores se desvían más si se compara con metapelitas promedio de Turekian y Wedepohl (1961), que en general presentan mayores contenidos en todos los elementos citados con la ex-

Tabla 3.—Contenidos medios de algunos elementos traza del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa. Media aritmética, (): desviación estándar. MR: Grauvacas y filitas del área de Mari Rosa (8 muestras). Muestras regionales.

P40136: Grauvacas intermedias en cuarzo, Robertson Bay Group (Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior) Antártida. En Taylor y McLennan (1985). P39803: Grauvacas ricas en cuarzo, Greenland Group (Ordovícico), Nueva Zelanda. En Taylor y McLennan (1985)

Elementos (ppm)	MR	P40136	P39803
Rb	89 (18)	165	121
Sr	64 (10)	75	52
Ba	460 (83)	588	400
Y	28 (3)	—	—
Zr	247 (74)	112	—
Nb	13 (1)	—	—
Th	8 (1)	16,1	12,8
La	26 (2)	35,5	35,8
Ce	51 (6)	80,7	69,1
Ga	18 (3)	—	—
Cr	76 (13)	90	63
V	110 (24)	—	—

Tabla 4.—Valores medios de elementos traza inmóviles en el Complejo Esquisto Grauváquico, sector de Mari Rosa, y en una riolita de referencia. Media aritmética, (): desviación estándar. MR: Grauvacas y filitas del área de Mari Rosa (8 muestras). Muestras regionales. RGM-1: Riolita, Glass Mountain, California (Holoceno). En Potts *et al.* (1992)

Elementos (ppm)	MR	RGM-1
Y	28 (3)	25
Zr	247 (74)	219
Nb	13 (1)	8,9
Ga	18 (3)	15
La	26 (2)	24
Ce	51 (6)	47

Tabla 5.—Valores medios de algunos elementos traza en el Complejo Esquisto Grauváquico, sector de Mari Rosa y en otras rocas metamórficas de referencia. Media aritmética, (): desviación estándar. * Au expresado en ppb. MR: Grauvacas y filitas del área de Mari Rosa (8 muestras). Muestras regionales. 1: Micaesquisto (SDC-1), Rock Creek Park, Washington D.C. (Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior), en Potts *et al.* (1992). 2: Metapelitas (Slates), en Turekian y Wedepohl (1961)

Elementos (ppm)	MR	1	2
Cu	33 (4)	30	45
Pb	13 (2)	25	20
Zn	85 (21)	103	95
Ni	30 (9)	38	68
Mo	< 2	0,25	2,6
As	< 7	0,218	13
Sb	< 3	0,54	1,5
Au *	12 (9)	15,7	×10 ¹

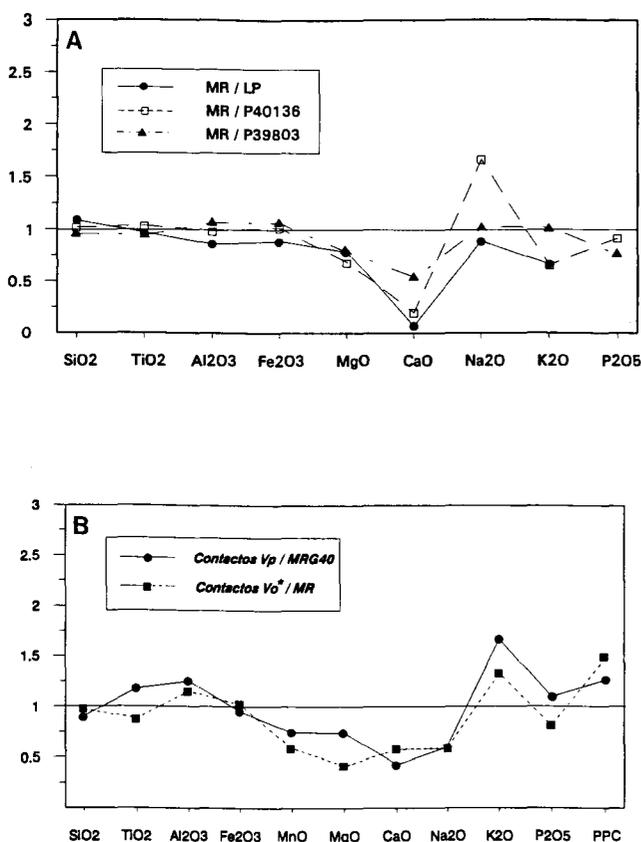


Fig. 7.—A) Composición media regional del Complejo Esquisto Grauváquico en la zona de Mari Rosa, normalizada respecto a otras series clásticas seleccionadas. Proyección en base a los datos de la tabla 1. MR: Filitas y grauvacas del área de Mari Rosa. LP: Composición media de asociaciones sedimentarias clásticas, Proterozoico Superior. P40136: Grauvacas intermedias ricas en cuarzo, Antártida (Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior). P39803: Grauvacas ricas en cuarzo, Nueva Zelanda (Ordovícico). B) Composición media de los contactos de Vp y Vo, normalizada con respecto a la media regional (MR) y a una pizarra negra regional (MRG40), que representan la composición de las rocas no alteradas.

cepción del Au cuya concentración es similar (tabla 5).

El antimonio es el principal elemento metalogénico en la mineralización de Mari Rosa. La concentración de este elemento en la litosfera, a excepción de los depósitos minerales, es por lo general muy baja. Según Boyle y Jonasson (1984), dentro de las rocas ígneas las extrusivas félsicas (riolitas, 8,9 ppm) e intermedias (andesitas, 3,39 ppm) están ligeramente enriquecidas en este elemento por comparación con los demás grupos, mientras que entre las rocas sedimentarias los contenidos más altos corresponden a materiales lutíticos (1,1 ppm). No obstante, análisis

de grauvacas del área del yacimiento aurífero de Yellowknife (Northwest Territories, Canadá) muestran contenidos de 1,5 ppm de Sb. Por lo que se refiere a rocas metamórficas, cabe señalar que su concentración en Sb es similar a las rocas de las cuales derivan. Las rocas del Complejo Esquisto Grauváquico en el sector de Mari Rosa presentan valores de Sb por debajo de 3 ppm (límite de detección de este elemento). Este dato se puede considerar dentro del rango de valores observados en rocas similares y por tanto, se puede afirmar que la serie CEG no presenta un enriquecimiento en Sb.

Geoquímica de las zonas mineralizadas

La alteración hidrotermal asociada al depósito de Mari Rosa es débil y se reconoce fundamentalmente en las zonas inmediatamente adyacentes a las venas mineralizadas. Desde un punto de vista químico, cualquier alteración se manifiesta como pérdida o ganancia de elementos con respecto a las rocas frescas. Por tanto, para caracterizar la geoquímica de la alteración se han comparado las rocas alteradas con aquellas que no han sufrido transformaciones en su composición como consecuencia del proceso mineralizador.

Los análisis químicos se han organizado en diferentes grupos de muestras, que se han clasificado según su posición respecto a las zonas mineralizadas y su grado de alteración. Los grupos establecidos son los siguientes:

a) *Rocas regionales* (MR) que corresponden a rocas frescas no alteradas, alejadas del entorno de la mineralización y de las cuales se ha tratado ya en el apartado anterior.

b) *Rocas encajantes* de la mineralización (excepto contactos con los filones) que en general no presentan alteración hidrotermal, aunque incluyen también algunas muestras individuales ligeramente alteradas. Corresponden a filitas y metagrauvacas del interior de la mina Mari Rosa y del indicio de Portoviejo.

c) y d) *Rocas de contacto* de venas mineralizadas, que representan las rocas más alteradas. Mineralógicamente, la alteración se traduce en la destrucción de plagioclasas, acompañada de una cierta sericitización, difícil de distinguir petrográficamente de la moscovita metamórfica. También se produce la precipitación de carbonatos (Fe-Mg-Mn) y sulfuros, aunque esto sólo se ha observado en tramos de pizarras negras en relación con Vp.

e) y f) Muestras de *venas mineralizadas*, constituidas por cuarzo y sulfuros. En este grupo sólo se han analizado elementos traza.

Tabla 6.—Composición química de pizarras, filitas y grauvacas en el área de Mari Rosa. Valores medios en porcentajes, (): desviación estándar. MR: Filitas y grauvacas del área de Mari Rosa, muestras regionales (8 muestras). MRG-40: Pizarra negra, grupo de muestras regionales MR (1 muestra). Encajante: Muestras procedentes de zonas mineralizadas, sin incluir contactos (23 muestras). CVp: Muestras en el contacto con las venas Vp (4 muestras). CVo: Muestras en el contacto con las venas Vo (3 muestras), Suma = 89,36 % debido al alto contenido en Sb de las muestras (MRG14 > 10,96 % Sb₂O₅; MRG24 > 6,07 % Sb₂O₅). CVo *: Muestras en el contacto con las venas Vo, recalculadas sin Sb (3 muestras). Cvp/MRG40 y Vo */MR: Relación entre valores de muestras alteradas (contactos) y muestras regionales

	MR	MRG40	Encajante	CVp	CVo	CVo *	Cvp/MRG40	CVo */MR
SiO ₂	70,42 (4,49)	62,65	67,82 (5,32)	56,67 (8,42)	61,15 (5,16)	65,06 (2,09)	0,90	0,92
TiO ₂	0,71 (0,08)	0,85	0,73 (0,12)	1,00 (0,29)	0,57 (0,20)	0,60 (0,18)	1,17	0,85
Al ₂ O ₃	13,97 (2,23)	17,50	15,76 (3,27)	21,85 (4,52)	14,52 (2,59)	15,38 (1,95)	1,25	1,10
Fe ₂ O ₃ T	5,10 (0,83)	6,66	4,95 (0,99)	6,33 (1,75)	4,56 (1,18)	4,92 (1,40)	0,95	0,96
MnO	0,03 (0,01)	0,03	0,03 (0,02)	0,02 (0,00)	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)	0,74	0,55
MgO	1,70 (0,41)	2,52	1,39 (0,44)	1,86 (0,51)	0,64 (0,05)	0,68 (0,03)	0,74	0,40
CaO	0,17 (0,07)	0,31	0,13 (0,08)	0,13 (0,12)	0,08 (0,04)	0,09 (0,05)	0,43	0,54
Na ₂ O	2,16 (0,37)	2,24	2,07 (0,44)	1,36 (0,53)	1,20 (0,72)	1,24 (0,69)	0,61	0,57
K ₂ O	2,53 (0,49)	3,34	3,31 (1,33)	5,56 (1,61)	3,03 (0,84)	3,20 (0,74)	1,66	1,27
P ₂ O ₅	0,13 (0,02)	0,16	0,13 (0,04)	0,18 (0,07)	0,10 (0,01)	0,10 (0,01)	1,09	0,77
PPC	2,67 (0,46)	3,53	2,98 (0,70)	4,45 (0,81)	3,49 (0,31)	3,25 (0,49)	1,26	1,40
SUM	99,59	99,78	99,29	99,40	89,36	95,04		

Elementos mayores

Los efectos químicos de la alteración pueden observarse en la tabla 6 si se compara la composición media de las rocas más alteradas (contactos) con la de aquellas no alteradas (muestras regionales). En el caso de los contactos Vp (constituidos siempre por pizarras negras) se ha cogido como referencia de roca fresca una pizarra negra regional (MRG40) con el fin de obviar aquellas variaciones debidas a la diferencia litológica. Una representación gráfica de esta comparación se recoge en la figura 7B.

El comportamiento de los distintos elementos mayores durante la alteración es similar para los dos tipos de venas mineralizadas y se puede resumir como sigue:

— Se produce un empobrecimiento relativo en CaO y Na₂O, como resultado de la alteración de las plagioclasas, sin que estos elementos entren a formar parte de nuevos minerales, lo que implicaría una removilización de los mismos.

— Disminuye el contenido de MgO y MnO. En el caso del MgO, esta pérdida es menos acusada en los contactos de Vp como consecuencia de la formación

de carbonatos de Fe-Mg en estas rocas y de clorita en las zonas de borde de las venas.

— Se observa un aumento en K₂O, que representa la alteración sericítica observada. Este aumento es mayor en torno a las venas Vp, que han desarrollado una etapa hidrotermal más que las venas posteriores Vo.

— La proporción de volátiles (expresada como pérdida por calcinación, PPC) también aumenta en las proximidades de las venas mineralizadas.

— Los contenidos en Al₂O₃ aumentan ligeramente en relación con las rocas frescas; sin embargo esta variación no se considera significativa ya que el Al₂O₃, al igual que el TiO₂, se consideran elementos inmóviles durante los procesos de alteración (Miyashiro, 1975; Boiron, 1987).

— La sílice permanece constante aunque según Cruzat (1984) en este tipo de depósitos cabe esperar una disminución del SiO₂ en las proximidades de las zonas mineralizadas. No obstante, y como señala el mismo autor, este efecto es difícil de reconocer en series grauváquicas.

— Por su parte, el contenido en Fe₂O₃(T) tampoco sufre variaciones importantes. En las zonas alte-

Tabla 7.—Valores medios de las relaciones K_2O/Na_2O y $SiO_2/volátiles$ en distintos grupos de muestras. (): desviación estándar

	K_2O / Na_2O	SiO_2 / PPC
Contactos Vp	5,13 (2,98)	13,55 (4,43)
Contactos Vo	3,76 (2,46)	17,76 (3,08)
Encajante	1,92 (1,87)	24,41 (7,10)
MR (Regional)	1,20 (0,31)	27,36 (6,04)

radas, el hierro entra a formar parte de carbonatos (siderita y sideroplesita) y sulfuros (pirita y pirrotina) secundarios. Sin embargo, este hierro proviene de las mismas rocas encajantes (McKinstry, 1957; Boyle, 1987) por lo que el balance total queda sin modificaciones.

Estas variaciones químicas son muy similares a las descritas como características de depósitos filonianos de Au con Sb asociado (Boyle, 1982; Cruzat, 1984). Su escasa magnitud es el resultado del carácter poco reactivo de metagrauvas y filitas, donde los efectos químicos de la alteración son mínimos (Boyle, 1982).

Con frecuencia, las características de la alteración se analizan mejor si se consideran relaciones entre dos elementos. En este sentido, los índices K_2O/Na_2O y $SiO_2/volátiles$ son considerados como buenos indicadores del grado de alteración en depósitos de Au-Sb (Boyle, 1974, 1982; Cruzat, 1984). En la tabla 7 se recogen estas relaciones para los distintos grupos de muestras considerados, observándose que aumenta la razón K_2O/Na_2O y disminuye la de $SiO_2/volátiles$ al aproximarse a las zonas mineralizadas. Los valores extremos corresponden a las venas Vp, aunque la razón $SiO_2/volátiles$ refleja también que los contactos de estas venas (pizarras negras) son inicialmente más pobres en sílice que el resto de la serie. Por otra parte, se observa que el conjunto de rocas encajantes muestra valores intermedios entre las rocas frescas regionales y los contactos alterados, con una desviación estándar importante en relación al número de muestras (23), lo que indica que no se trata de un grupo homogéneo.

El comportamiento individual de las distintas muestras frente a la alteración se recoge en la figura 8. De ella pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

— Como ya se había indicado con anterioridad, la alteración se concentra preferentemente en los contactos inmediatos de las venas mineralizadas. Estos

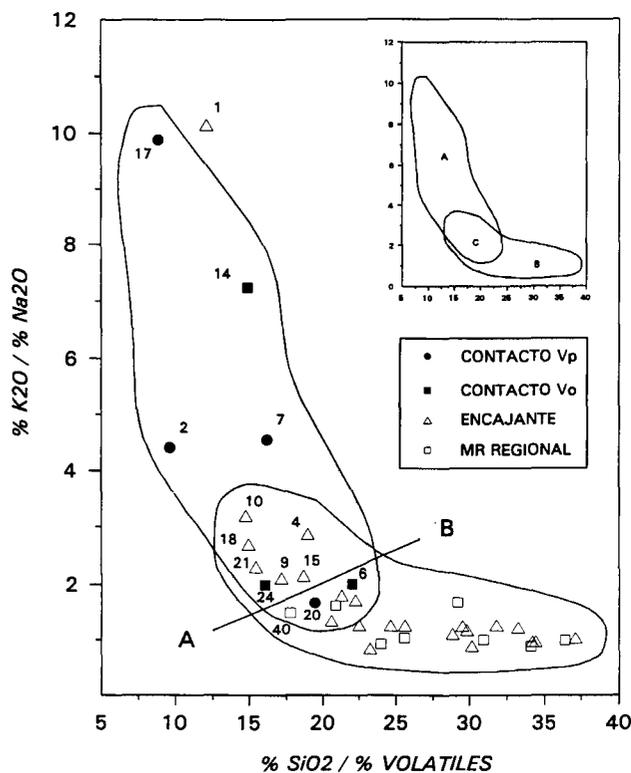


Fig. 8.—Diagrama $\%K_2O/\%Na_2O$ versus $\%SiO_2/\%volátiles$ como indicador del grado de alteración de las distintas muestras en la zona de estudio. Campo A: Contactos de las venas, incluye las muestras más alteradas. Campo B: Otras muestras de rocas encajantes y muestras regionales. Campo C: Rocas encajantes que muestran un cierto grado de alteración de acuerdo con los coeficientes utilizados como indicadores. Línea AB: límite arbitrario que separa las muestras alteradas de las no alteradas.

contactos constituyen un grupo bien diferenciado en el que se incluyen las muestras más alteradas. Sin embargo, el grado de alteración de estas muestras es desigual. Cabe destacar el hecho de que existen contactos que no muestran signos de alteración (fig. 8, muestras MRG6 y MRG20) lo cual indica de que ésta es poco intensa.

— Los efectos químicos de la alteración son similares para los dos tipos de venas mineralizadas. Sin embargo, se puede decir que en general, la alteración es más importante en los contactos de Vp lo cual puede reflejar el hecho de que estas venas registran una historia hidrotermal más larga que las Vo.

— Las rocas encajantes muestran en su mayoría la misma composición que las muestras regionales, por lo que se pueden considerar como rocas no alteradas. No obstante, existen algunas muestras con características intermedias entre los contactos alterados y las rocas frescas (fig. 8, zona C). Como ya se ha di-

Tabla 8.—Análisis de elementos traza en venas mineralizadas de Mari Rosa y Portoviejo, expresados en ppm excepto Sb en porcentaje cuando se ha especificado así. <: Valores situados por debajo del límite de detección del elemento por FRX

	Sb	Mo	As	Au	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	V
Venas Vp										
MRG3	138	2	< 7	0,005	18	49	< 1	5	4	8
MRG16	508	6	< 7	0,018	23	373	14	3	8	9
MRG19	48	2	< 7	0,018	19	31	24	7	12	20
MRG34	< 3	2	< 7	0,004	14	4	< 1	< 2	< 4	< 5
MRG47	4.645	41	641	0,350	20	5	16	4	12	20
MRG48	116	3	39	0,013	14	< 3	< 1	< 2	< 4	< 5
Venas Vo										
MRG5	> 7 %	952	8	2,83	76	26	183	139	22	46
MRG13	> 12 %	2.215	< 7	0,023	134	126	178	189	5	28
MRG23	> 35 %	2.726	< 7	32,71	116	< 3	35	14	5	7
	Ba	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
Venas Vp										
MRG3	70	9	19	3	16	6	< 3	< 2	< 3	4
MRG16	49	5	4	< 2	10	4	< 3	< 2	< 3	5
MRG19	116	17	9	5	31	5	< 3	< 2	9	6
MRG34	54	3	3	< 2	6	5	< 3	< 2	< 3	3
MRG47	120	26	41	8	29	8	< 3	< 2	32	5
MRG48	40	4	< 2	< 2	5	5	< 3	< 2	< 3	3
Venas Vo										
MRG5	129	< 2	52	17	59	6	< 3	< 2	26	6
MRG13	205	< 2	441	26	23	5	< 3	< 2	13	1
MRG23	24	< 2	43	25	13	4	< 3	< 2	< 3	2

cho el coeficiente $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ también está controlado por la litología, correspondiendo la muestra MRG40 (una pizarra negra) a la roca no alterada más pobre en sílice. Por encima de este valor, y considerando la tendencia general, se ha trazado un límite arbitrario (línea AB) que separaría las poblaciones alteradas y no alteradas. Por encima de esta línea se encuentran la mayoría de los contactos de las venas, junto con otras rocas encajantes que parecen haber sufrido una cierta alteración. Cabe señalar que este último grupo de muestras procede de zonas de la galería donde la presencia de venas mineralizadas es importante. Así, se puede afirmar que si bien la alteración se concentra principalmente en las zonas de contacto de las rocas encajantes con los filones, también se extiende ocasionalmente a otras rocas próximas. También se observa que existen contactos donde la alteración es mínima.

Elementos traza

Venas mineralizadas

Entre los elementos traza analizados (tabla 8), Sb, Mo, As, Au, Cu, Pb, Zn y Ni constituyen los principales componentes de la mineralización. Su distri-

bución en las venas es errática, variando considerablemente de una muestra a otra, incluso dentro del mismo tipo de venas. No obstante, las mayores concentraciones se registran en las venas Vo donde se localiza fundamentalmente la mineralización metálica, ya que en las venas Vp la presencia de sulfuros y sulfosales es muy reducida. Por lo que se refiere a los demás elementos, en general se observan contenidos muy bajos en todos los casos.

La distribución de elementos traza en las venas es la siguiente (tabla 8):

— Sb. Su concentración es extremadamente alta en las venas Vo, con valores que superan el 35 % de Sb metal. Estos datos reflejan la principal característica de este tipo de venas, que están constituidas en su mayor parte por estibina masiva, correspondiente a la etapa hidrotermal principal. El contenido de este elemento es mucho menor en las venas Vp, donde sólo se encuentra estibina y sulfosales en la última etapa que es minoritaria en el depósito.

— Mo. Se presenta en concentraciones del orden de 2.000 ppm en las venas de estibina (Vo), asociado fundamentalmente al Sb. Boyle (1979) cita valores entre 2 y 840 ppm de Mo en venas de cuarzo aurífero, por lo que la concentración observada aquí es de unas 2,5 veces los valores máximos señalados y

Tabla 9.—Matriz de coeficientes de correlación para los principales elementos traza presentes en la mineralización. Cálculo realizado para 9 muestras de venas mineralizadas, utilizando transformaciones logarítmicas de las concentraciones recogidas en la tabla 8

	Sb	Mo	As	Au	Cu	Pb	Zn	Ni
Sb	1,000							
Mo	0,951	1,000						
As	0,074	-0,035	1,000					
Au	0,790	0,771	0,155	1,000				
Cu	0,899	0,961	-0,289	0,667	1,000			
Pb	0,076	0,002	-0,397	-0,341	0,146	1,000		
Zn	0,792	0,794	-0,063	0,603	0,806	0,362	1,000	
Ni	0,782	0,824	-0,231	0,460	0,869	0,380	0,853	1,000

puede considerarse como muy elevada. En la naturaleza, el Mo suele presentarse como molibdenita, que constituye prácticamente el único mineral hipogénico de este elemento, o dentro de otros minerales, bien en sustitución o como microinclusiones de molibdenita, generalmente en un rango de ppm (Oyarzun, 1978). En el depósito de Mari Rosa no se ha observado la presencia de este mineral y por otra parte se considera poco probable que el Mo se encuentre incluido en la estructura de la estibina ya que se trata de un sulfuro que en general no admite sustituciones de otros metales (Ramdohr, 1980). Por lo tanto, el Mo detectado en los filones debe encontrarse localizado en forma de inclusiones submicroscópicas de molibdenita dentro de la estibina. En este sentido, no se han encontrado datos de concentración de Mo en estibina en la bibliografía. No obstante, a modo orientativo cabe reseñar que se han detectado hasta 900 ppm de Mo en calcopirita y 240 ppm en galena (Oyarzun, 1978).

— Au. Muestra un comportamiento errático, con concentraciones muy bajas, en general inferiores a 20 ppb. Sólo en algunas muestras, correspondientes sobre todo a venas de estibina Vo, alcanza valores importantes llegando incluso hasta 32 ppm (muestra MRG23).

— As. Se concentra principalmente en arsenopirita y en sulfoarseniuros del tipo ferrocobaltina, que en ambos casos aparecen en cantidades mínimas en el depósito. Este elemento también podría estar formando parte de pirita, esfalerita y galena (Boyle, 1979; Cruzat, 1984). Los contenidos de arsénico son en general muy bajos y se sitúan casi siempre por debajo del límite de detección (7 ppm). No obstante, cabe destacar un valor de 641 ppm de As (muestra MRG47) que corresponde a una de las pocas muestras donde se ha observado arsenopirita. Esto refleja la presencia minoritaria de este mineral en la mineralización.

— Cu, Pb, Zn y Ni aparecen a nivel de trazas, formando parte de distintos sulfuros y sulfosales como

calcopirita, tetraedrita, galena, boulangerita, esfalerita, ullmanita y otros sulfoantimoniuros de Ni. Esta mineralogía sólo se ha observado a escala microscópica en las venas Vp donde se encuentra en cantidades minoritarias; sin embargo, es importante destacar que la concentración de los elementos señalados es notablemente mayor en las venas Vo. Este hecho es significativo ya que indica que las venas Vo muestran evidencias químicas de la etapa hidrotermal más tardía, si bien su presencia mineralógica no ha sido reconocida ya que podría estar enmascarada por el gran volumen y carácter masivo de la estibina previa.

— Del resto de elementos analizados, Th, La y Ce aparecen por debajo del límite de detección mientras que Cr, V, Rb, Sr, Y, Zr, Nb y Ga se encuentran como trazas y probablemente sólo reflejan un cierto grado de contaminación con el encajante. Sólo el bario alcanza valores algo mayores si bien no se ha observado baritina, por lo que este elemento podría estar formando parte de los carbonatos de la ganga.

Las relaciones entre los distintos elementos considerados verse mediante una matriz de correlación (tabla 9), calculada a partir de 9 muestras de venas mineralizadas (tabla 8). Los intervalos de confianza de los coeficientes de correlación son variables en función del número de muestras empleado en el cálculo y pueden deducirse de Laffitte (1972). En nuestro caso, dado el reducido número de muestras disponible, se han considerado representativos sólo aquellos coeficientes superiores a 0,9, mientras que en los demás casos los valores obtenidos son sólo orientativos de las tendencias de los distintos elementos.

De acuerdo con lo anteriormente dicho, se puede afirmar que existe una correlación muy alta entre Sb y Mo ($R = 0,95$) que refleja la asociación y abundancia de estos elementos sobre todo en las venas de estibina (Vo). Sb y Mo se correlacionan bien a su vez con Cu, que en el primer caso es el resultado de su combinación para formar tetraedrita. Sin embargo, la relación Mo-Cu puede ser un resultado indirecto

de la alta correlación del Sb con ambos elementos. El grupo constituido por Cu, Ni, Zn y Sb muestra buenas intercorrelaciones con valores de R en torno a 0,8. Estos elementos representan la etapa tardía de sulfuros y sulfosales. El Pb, sin embargo, no muestra relación aparente con este grupo. Por su parte, el oro parece mostrar una correlación relativamente buena con Sb y Mo ($R \approx 0,78$). No obstante, la existencia de una muestra de estibina con 32 ppm de Au junto con otras cuyos contenidos en Au son muy bajos (del orden de ppb) supone un dato de mucho peso en la correlación, por lo que este valor debe tomarse con cautela. El arsénico destaca por sus bajísimas correlaciones con el resto de los elementos, si bien estos datos no se pueden considerar como significativos. La causa de este comportamiento está en la existencia en este caso de dos factores que tienen gran influencia en el coeficiente de correlación. Por una parte, se observa que la mayoría de los análisis de As en las venas de cuarzo están por debajo del límite de detección (tabla 8), por lo que el cálculo de R es muy impreciso. En segundo lugar, y como se ha indicado anteriormente, los coeficientes de correlación bajos carecen de valor estadístico cuando el número de muestras empleado es muy pequeño, como es este caso. Por lo tanto, se puede decir que la ausencia de correlación observada entre el arsénico y otros elementos traza puede no corresponder a la situación real de este elemento en el depósito. En este sentido, cabe señalar que en las rocas encajantes, donde el As presenta valores más altos y el número de muestras es mayor, los índices de correlación aumentan considerablemente.

Rocas encajantes

Para el estudio del comportamiento de los elementos traza en las rocas encajantes de la mineralización se ha seguido el mismo procedimiento que se empleó para los elementos mayores, comparando entre sí las muestras procedentes de las zonas mineralizadas (encajantes y contactos) y las muestras regionales (tabla 10). De este modo, se han establecido las pautas de variación de cada elemento en los distintos grupos en función de su proximidad a las venas de cuarzo.

El contenido en elementos traza en las rocas del entorno de la mineralización muestra distribuciones de frecuencias que son marcadamente asimétricas. Esto es debido a la existencia de algunas muestras con valores anómalamente altos, especialmente en aquellos elementos que constituyen la mena metálica. Como consecuencia, la media aritmética calculada para cada elemento aparece sobreestimada en mayor o menor medida por influencia de los valores más

altos y por tanto no es representativa de la población. Para obviar este problema se ha realizado una transformación logarítmica de los datos, ya que los elementos traza siguen en general una distribución de tipo lognormal (Gaddum, 1945; Shaw, 1956; Griffiths, 1971). En particular, en los halos de dispersión primaria de un depósito cabe esperar que los incrementos y disminuciones de los distintos elementos sean de tipo logarítmico, como resultado de procesos de difusión a través de un medio estático (Cruzat, 1984). De este modo, se ha conseguido reducir drásticamente el sesgo de las distribuciones y aproximarlas a la normalidad. Los valores de la media y la desviación estándar de los datos transformados (media y desviación estándar geométricas) para los distintos grupos de muestras se recogen en la tabla 10. Esta transformación logarítmica ha sido aplicada también a las muestras regionales ya que aunque se trata de un grupo más homogéneo, también se beneficia de la transformación y además permite su comparación con los demás grupos de muestras.

Por otra parte, cabe señalar que algunos de los grupos estudiados (venas, contactos y regional) están constituidos por un número reducido de muestras, por lo que la media calculada, si bien representa a ese conjunto de muestras, puede no ser representativa de la población. En estos casos, se establecieron los intervalos de confianza entre los que se sitúa la media poblacional mediante la distribución *t de Student* (Ortega, 1993).

En la tabla 10 puede observarse la distribución de los elementos traza en los distintos grupos de muestras. Entre ellos, Sb, Mo, Au, As, Cu, Pb, Zn y Ni son los componentes principales de la mineralización y aumentan su concentración en las rocas encajantes al aproximarse al depósito, como cabe esperar en yacimientos de Au-Sb (Cruzat, 1984). No obstante, la extensión de esta aureola es variable dependiendo fundamentalmente de la concentración del elemento en las venas y en la mayoría de los casos sólo alcanza algunos centímetros.

Entre los elementos considerados, sólo Sb y en menor medida Mo y As muestran un enriquecimiento progresivo y continuo hacia las venas mineralizadas con aumento de su contenido con respecto a los valores regionales. El incremento se puede considerar espectacular en el caso del Sb en la proximidad de las venas de estibina (Vo), donde se alcanzan valores como mínimo de 5.000 a 10.000 veces la media regional. Asimismo, también es notable el enriquecimiento en este elemento que sufren los contactos de venas Vp y el conjunto de rocas encajantes con un contenido medio de 132 y 74 ppm respectivamente por comparación con las muestras regionales que están por debajo del límite de detección (3 ppm). El molibdeno también experimenta un incremento muy

Tabla 10.—Contenidos medios de elementos traza en los distintos grupos de muestras, expresados en ppm. Media y desviación estándar (): geométricas, calculadas a partir de los valores de los análisis después de su transformación logarítmica

	Regional		Encajante		Contacto Vp		Contacto Vo	
Sb.....	< 3	—	73,6	(4,5)	132,3	(1,8)	> 16.168	(6,7)
Mo.....	< 2	—	2,6	(1,8)	3,0	(1,3)	132,4	(6,1)
As.....	< 7	—	8,9	(2,2)	11,5	(2,15)	26,4	(1,6)
Au.....	0,009	(2,0)	0,007	(2,1)	0,008	(1,1)	0,23	(33,5)
Cu.....	32,6	(1,1)	32,9	(1,3)	43,2	(1,2)	71,0	(1,9)
Pb.....	13,1	(1,2)	13,1	(1,4)	59,0	(3,9)	31,0	(2,7)
Zn.....	82,3	(1,3)	78,3	(1,3)	115,3	(1,4)	110,5	(2,4)
Ni.....	28,4	(1,4)	27,2	(1,4)	38,8	(1,5)	54,6	(2,4)
Cr.....	74,5	(1,2)	75,7	(1,4)	122,3	(1,2)	129,0	(1,5)
V.....	107,5	(1,2)	116,2	(1,4)	182,1	(1,2)	135,9	(1,2)
Rb.....	87,4	(1,2)	109,8	(1,4)	182,6	(1,4)	100,2	(1,3)
Sr.....	63,6	(1,2)	63,0	(1,2)	60,0	(1,2)	47,9	(1,4)
Ba.....	452,3	(1,2)	545,0	(1,4)	909,5	(1,4)	533,0	(1,2)
Y.....	28,0	(1,1)	30,4	(1,2)	39,5	(1,2)	28,8	(1,1)
Zr.....	238,6	(1,3)	217,3	(1,1)	276,5	(1,2)	200,8	(1,2)
Nb.....	12,8	(1,1)	13,3	(1,1)	17,5	(1,2)	12,5	(1,1)
Th.....	8,0	(1,1)	7,9	(1,3)	10,2	(1,2)	2,7	(2,2)
La.....	26,1	(1,1)	25,3	(1,2)	35,2	(1,2)	3,1	(4,9)
Ce.....	51,1	(1,1)	52,4	(1,2)	76,0	(1,2)	46,6	(1,2)
Ga.....	17,9	(1,2)	20,4	(1,2)	28,6	(1,2)	20,8	(1,1)

acentuado en los contactos de Vo, siguiendo la pauta del antimonio y multiplicando su concentración con respecto a las rocas regionales por más de 60.

El arsénico sigue la misma tendencia general que Sb y Mo, aunque cabe destacar que su concentración en los contactos es incluso mayor que en gran parte de las muestras mineralizadas. Esto puede deberse a la existencia de sulfuros diseminados (concretamente pirita y pirrotina) en las rocas encajantes próximas a las venas, característica que por otra parte es bastante común en yacimientos de Au-As-Sb (Boyle, 1979; Steed y Morris, 1986).

El oro se mantiene con valores muy bajos en todos los grupos de muestras, aumentando considerablemente en los contactos de las venas de estibina. Este elemento se caracteriza siempre por presentar un comportamiento muy errático y este caso no es una excepción. El contenido medio de Au en los contactos Vo es de 230 ppb, que representa entre 25 y 30 veces su concentración en el resto de las muestras analizadas. No obstante, este elevado valor medio se debe exclusivamente a una sola muestra que contiene 29 ppm de Au, como se refleja en una desviación estándar también muy alta. Cabe señalar que dicha muestra corresponde al contacto de una vena Vo que igualmente presenta un contenido alto en oro (32 ppm).

Cu, Pb, Zn y Ni sólo varían en los contactos de las venas, permaneciendo constantes en el resto de muestras encajantes y en las muestras regionales. La baja concentración de estos elementos en la minera-

lización determina que su enriquecimiento en las rocas de su entorno sea muy moderado y quede restringido a las proximidades de las venas de cuarzo.

Los demás elementos analizados (Rb, Ba, Sr, Y, Zr, Nb, Th, La, Ce, Ga, Cr y V) no tienen expresión mineralógica en el depósito y sólo muestran pequeñas variaciones en el entorno inmediato de las venas. Su comportamiento está condicionado por su afinidad geoquímica y su grado de movilidad durante la alteración hidrotermal. Rb y Ba experimentan cierto incremento aunque sólo en relación con las venas Vp. Estos elementos tienden a seguir el comportamiento del K₂O, concentrándose en zonas de alteración sericitica (Boyle, 1979) y en este sentido, su distribución coincide con el aumento de K₂O registrado en los contactos de estas venas. El Sr por el contrario está controlado por la variación del CaO y al igual que éste, se observa que disminuye en los contactos. Por lo que se refiere a Cr y V, se produce un ligero aumento de ambos en la proximidad de las venas mineralizadas. Cabe señalar que el contenido en vanadio es mayor en los contactos de Vp probablemente debido a su mayor proporción de materia carbonosa, ya que este elemento muestra tendencia a concentrarse en sedimentos orgánicos (Krauskopf, 1982). Y, Nb, Th, La, Ce, Ga y Zr no sufren apenas variaciones, lo que está de acuerdo con el carácter inmóvil de estos elementos durante procesos de alteración. Se observan pequeños incrementos en todos los elementos en relación con venas Vp, aunque éstos no superan en ningún caso el 35 %. Sólo Th y La

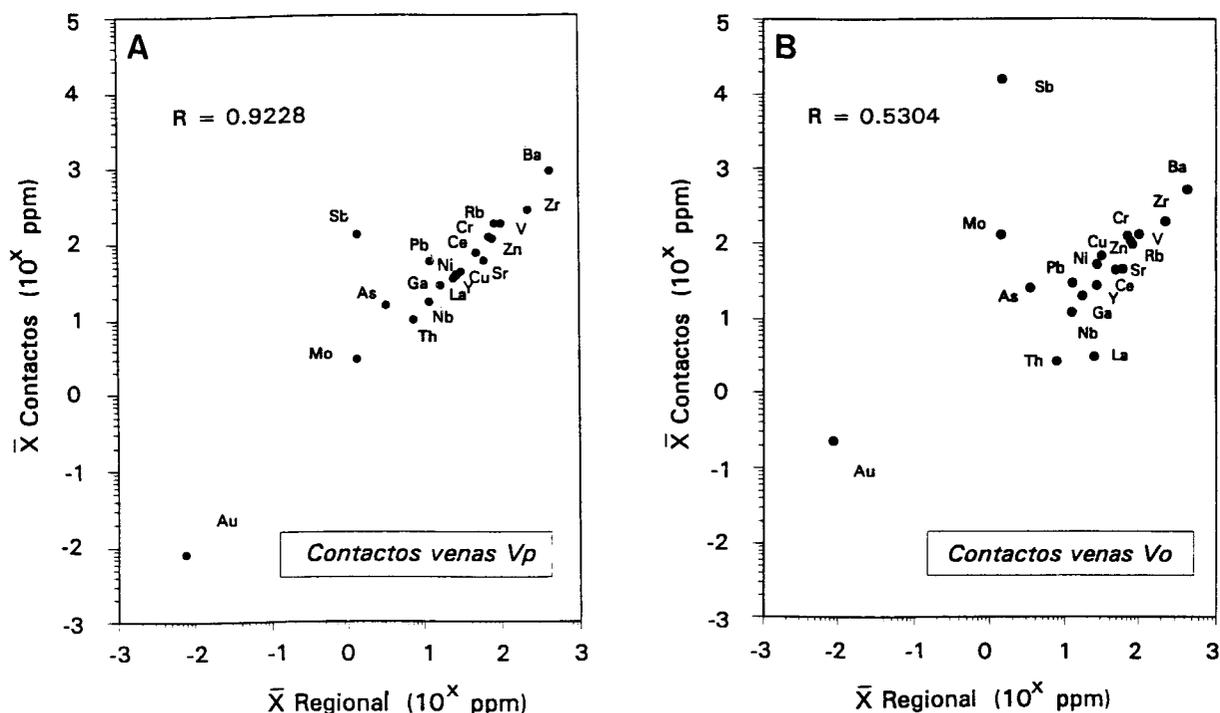


Fig. 9.—Valores medios de distintos elementos traza en muestras regionales y en contactos de venas mineralizadas. A) Venas Vp: el grado de correlación de la nube de puntos es de $R = 0,9228$. B) Venas Vo: el grado de correlación de la nube de puntos es de $R = 0,5304$, indicando que existe un aporte importante de ciertos elementos (Sb, Mo, Au) desde las venas mineralizadas.

sufren un lixiviado relativamente importante en los contactos de venas Vo.

Por lo que se refiere a la magnitud de la transformación, ésta se puede visualizar proyectando en un diagrama la concentración media de cada elemento en las rocas regionales del Complejo Esquistos Grauváquico y en los dos tipos de contacto considerados (fig. 9A y B). El grado de correlación, calculado para cada nube de puntos (Vp y Vo), será inversamente proporcional a la variación química sufrida por las rocas durante la alteración. En la figura 9A se observa que los contactos de Vp muestran una correlación muy alta con las rocas regionales ($R = 0,92$), lo que indica que las proporciones relativas entre los diferentes elementos traza no varían sensiblemente como consecuencia del proceso hidrotermal. La transformación es mucho más importante en torno a las venas Vo (fig. 9B) que constituyen las principales estructuras mineralizadas. Las rocas de estos contactos muestran un coeficiente de $R = 0,53$ con las rocas regionales, lo cual quiere decir que la ecuación de regresión calculada explica tan sólo el 27 % de la variación total (R^2). El 73 % restante se debe fundamentalmente a fluctuaciones debidas al fuerte enriquecimiento en Sb, Mo y Au en la proximidad de las venas.

En base a los datos anteriores se observa que existe un enriquecimiento generalizado en las rocas encajantes de aquellos elementos presentes en la mineralización, mayor cuanto más abundante es el elemento en ella. Así, las rocas varían su concentración de elementos traza como consecuencia del proceso hidrotermal y, en base a los datos anteriores, puede establecerse que el aporte de metales en las zonas mineralizadas debe ser externo a las rocas circundantes.

Por lo que se refiere a las asociaciones entre distintos elementos traza, en la tabla 11 se recoge la matriz de coeficientes de correlación, calculada para 30 muestras de rocas encajantes y contactos. En general, los elementos de la mineralización se agrupan siguiendo las mismas tendencias que ya se han descrito para las venas, aunque aquí los coeficientes son mucho más representativos ya que se han calculado con un número de muestras considerablemente mayor. Los resultados indican las relaciones que se exponen a continuación.

Sb y Mo muestran una correlación positiva muy alta, al igual que ocurre en las venas mineralizadas. Esta tendencia general se refleja en la figura 10A, observándose que ambos elementos siguen las mismas pautas de variación y por tanto se pueden considerar íntimamente asociados durante el proceso hi-

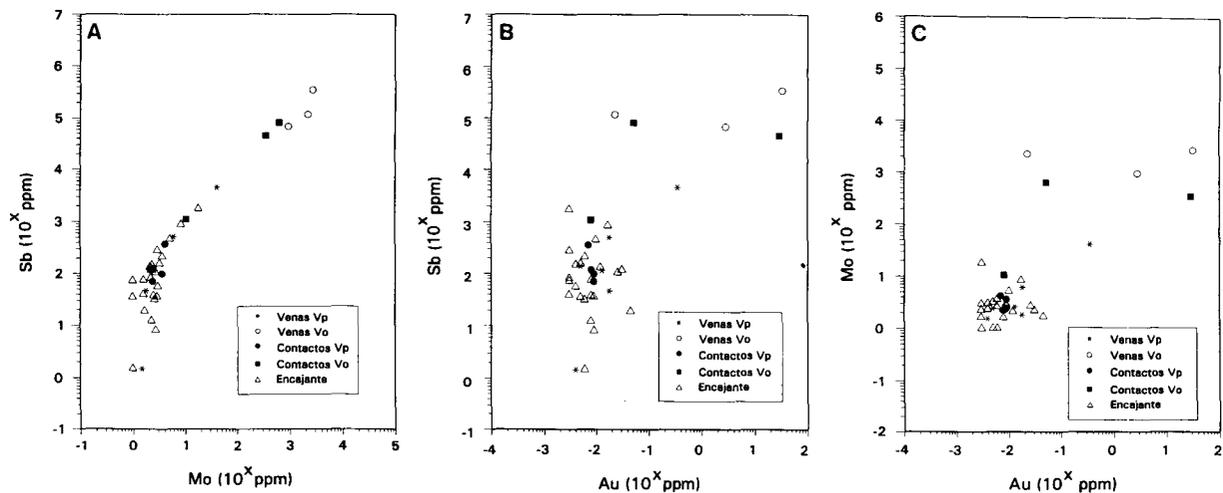


Fig. 10.—Diagramas de variación de elementos traza en venas mineralizadas y rocas encajantes (s.l.). A) Variación de Sb frente a Mo, observándose una fuerte correlación entre ambos elementos. B) Variación de Sb respecto a Au. C) Variación de Mo respecto a Au.

Tabla 11.—Matriz de coeficientes de correlación para los principales elementos traza presentes en la mineralización. Cálculo realizado para 30 muestras (encajantes y contactos), utilizando transformaciones logarítmicas de las concentraciones

	Sb	Mo	As	Au	Cu	Pb	Zn	Ni	Rb	Sr	Ba	Ga	Cr	V
Sb	1,000													
Mo	0,898	1,000												
As	0,578	0,552	1,000											
Au	0,653	0,757	0,427	1,000										
Cu	0,691	0,704	0,400	0,323	1,000									
Pb	0,358	0,321	0,320	0,097	0,553	1,000								
Zn	0,448	0,453	0,283	0,140	0,733	0,556	1,000							
Ni	0,595	0,605	0,464	0,287	0,782	0,506	0,917	1,000						
Rb	0,023	-0,080	0,083	-0,160	0,043	0,128	0,151	0,017	1,000					
Sr	-0,485	-0,445	-0,273	-0,125	-0,489	-0,198	0,502	-0,455	-0,315	1,000				
Ba	0,055	-0,010	0,041	-0,119	0,135	0,208	0,235	0,078	0,981	-0,337	1,000			
Ga	0,139	0,064	0,147	-0,060	0,229	0,220	0,361	0,207	0,952	-0,358	0,962	1,000		
Cr	0,576	0,407	0,521	0,436	0,421	0,355	0,465	0,638	0,055	-0,107	0,041	0,168	1,000	
V	0,412	0,166	0,384	-0,016	0,495	0,436	0,581	0,646	0,342	-0,237	0,324	0,432	0,811	1,000

drotermal. Esta asociación es representativa de la etapa hidrotermal principal (etapa 2) que se caracteriza por la precipitación masiva de estibina. No obstante, ambos elementos también deben ir ligados en la tercera etapa, donde se encuentra estibina de segunda generación. La asociación entre Sb y Mo es poco frecuente en la naturaleza. No obstante, existen varios ejemplos en la literatura en los que ambos elementos aparecen relacionados. En los Alpes orientales, las mineralizaciones estratoligadas de W de Ferbertal contienen estibina y molibdenita, observándose enriquecimientos significativos en Mo, Sb y Au en algunos niveles de scheelita (Holl, 1977).

Otros lugares donde se ha observado una asociación entre Sb y Mo son: macizo Armoricano francés, en los depósitos de Sn-W-Mo de Rousselière y L'Echasserie, asociados a intrusiones hipoabisales (Le Fur, 1984); Yugoslavia, en el depósito de Tanda, con estibina, calcopirita y molibdenita (Jankovic, 1960) y SO de Irlanda, en el depósito de Allihies, con tetraedrita y molibdenita (Evans, 1976).

El oro muestra correlaciones bajas con todos los elementos, siendo las mayores con Mo (0,76) y Sb (0,65). Tanto en la correlación de Au con Sb como con Mo, existen un par de muestras (contactos Vo) con valores muy altos en estos elementos y que tie-

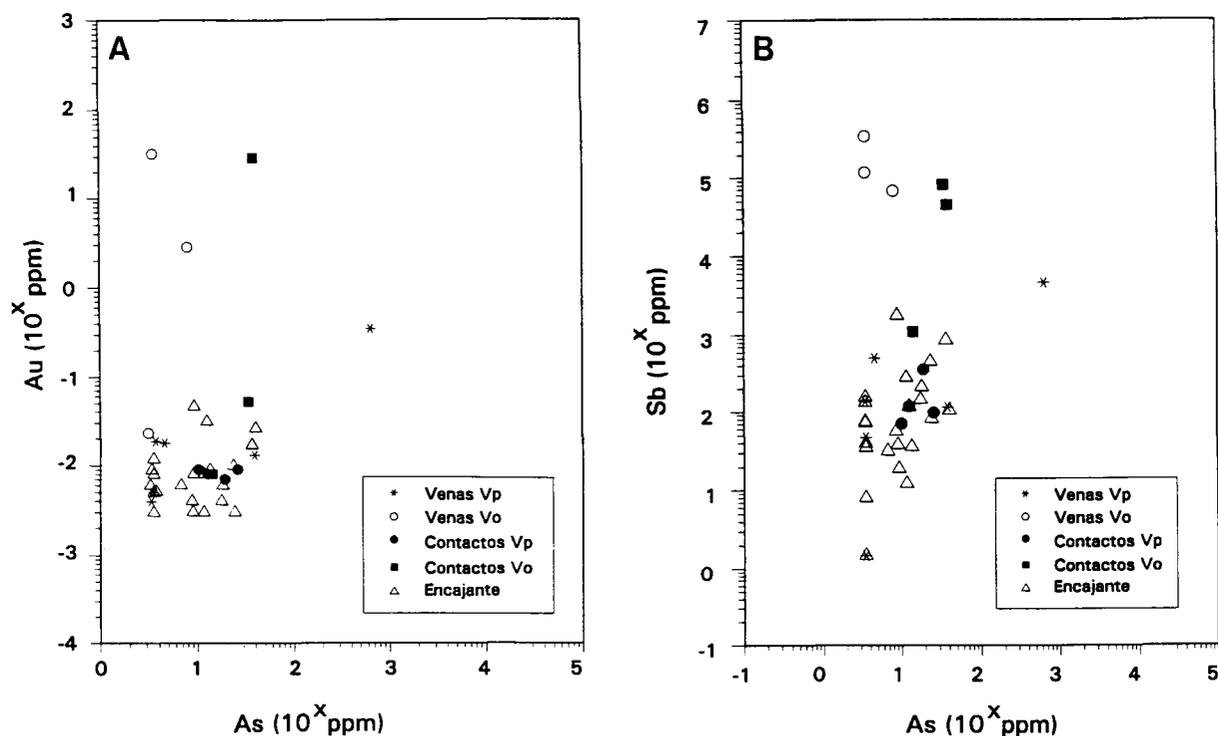


Fig. 11.—Diagrama de variación de As con respecto a Au (A) y Sb (B).

nen un peso específico muy importante en el coeficiente R (fig. 10B y C). En base a esto se podría pensar que la correlación observada es anómalamente alta y no representa la realidad. Sin embargo, en estos diagramas se observa que las muestras de venas mineralizadas, que no se han tenido en cuenta para calcular los coeficientes de correlación, siguen la misma tendencia que los contactos y por tanto apoyan la existencia de una correlación positiva entre Au-Sb y Au-Mo. En este sentido, cabe señalar que el antimonio es un elemento comúnmente asociado a yacimientos de Au (Boyle, 1979; Steed y Morris, 1986; Boiron, 1987, entre otros). Sin embargo, el molibdeno aunque es frecuente en estos depósitos rara vez aparece en relación directa con Au, si bien en ocasiones se han observado correlaciones positivas entre estos dos elementos (Thompson, 1950; citado en Boyle, 1979).

El arsénico por su parte suele encontrarse en estrecha relación con Au en diversos tipos de yacimientos auríferos, en muchos casos como resultado de su asociación en arsenopirita aurífera. Sin embargo, en el depósito de Mari Rosa se observa una correlación muy pobre entre ambos elementos, con $R = 0,43$, como se refleja en la figura 11A. Este dato está de acuerdo con las observaciones petrográficas donde el

oro nativo encontrado es posterior a la arsenopirita. La correlación de As con respecto a Sb (fig. 11B) y Mo se sitúa en torno a 0,55 mostrando que la relación entre arsenopirita y estibina y molibdenita (probablemente la fase de Mo presente) es también escasa.

Existe buena correlación en el grupo Cu-Zn-Ni, destacando la asociación entre los dos últimos (R = 0,92). También es buena la relación entre Cu y Sb-Mo por su presencia en tetraedrita. Al igual que en las venas mineralizadas, este grupo de elementos es característico de la etapa tardía de sulfuros y sulfoantimoniuros (etapa 3). De nuevo, el plomo no muestra relación aparente con ninguno de estos elementos, siendo el coeficiente de correlación mayor el que muestra con el cobre (R = 0,55). Por otra parte, Rb, Ba y Ga muestran muy buena correlación, siempre por encima de 0,95. Como ya se ha dicho, Rb y Ba siguen las pautas del K_2O , mientras que el Ga sustituye al Al, lo que determina que estos tres elementos se concentran en silicatos aluminicos potásicos como por ejemplo sericita. Por tanto, esta asociación representa la naturaleza de estas rocas, fundamentalmente cuarzo-sericítica, así como el aumento de este mineral en las zonas de alteración. Cr y V están bastante bien correlacionados (R = 0,81).

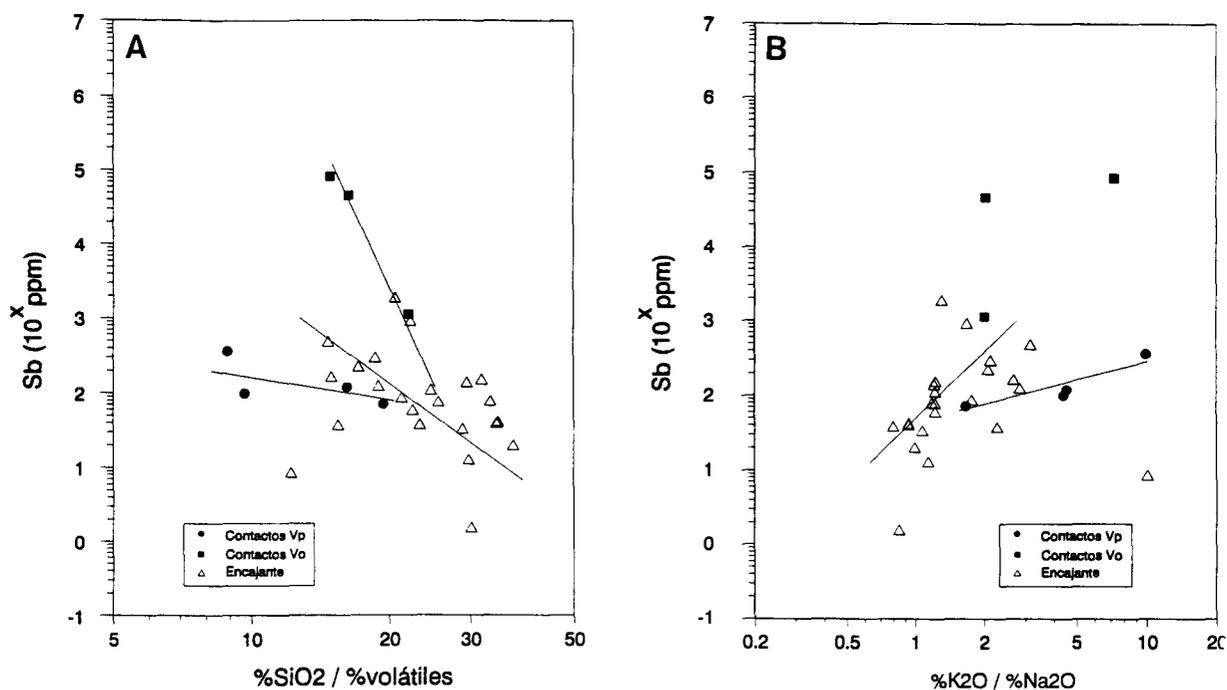


Fig. 12.—Variación del contenido en Sb respecto a los índices de alteración SiO₂/volátiles y K₂O/Na₂O en las rocas encajantes. A) Sb versus SiO₂/volátiles. La correlación general es negativa, con una pendiente más acusada en los contactos Vo como consecuencia de su fuerte enriquecimiento en Sb. B) Sb versus K₂O/Na₂O. Se observa una cierta correlación general positiva, con los contactos Vp mostrando una pendiente menor que la tendencia general.

Estos elementos forman parte de minerales como seericita, ilmenita, leucoxeno y piritita entre otros, además de clorita en el caso del cromo (Boyle, 1979), que están presentes tanto en las rocas encajantes como en las zonas de alteración.

Por último, el grado de correlación entre la mineralización y la alteración hidrotermal de las rocas encajantes puede verse gráficamente en las figuras 12A y B, donde se ha representado la variación de Sb con respecto a las relaciones SiO₂/volátiles y K₂O/Na₂O. En el primer caso se observa una correlación general negativa entre Sb y el índice SiO₂/volátiles, donde se puede individualizar el comportamiento de los contactos de las venas mineralizadas. Así, con respecto a la tendencia general de las rocas encajantes (recta central), los contactos de Vo muestran una pendiente negativa más acusada debido al fuerte aumento de Sb como consecuencia de su concentración en este tipo de venas. Por el contrario, los contactos Vp parecen más sensibles a la relación SiO₂/volátiles que disminuye más rápidamente que lo que aumenta el Sb, resultando una recta más tendida. Por lo que se refiere al diagrama Sb versus K₂O/Na₂O (fig. 12B) se aprecia una cierta correlación positiva donde, de nuevo, los contactos de Vp muestran una pendiente

menor que la tendencia general. En este caso, los contactos Vo se hallan dispersos.

Origen de la mineralización

Trabajos previos sobre la metalogénea del antimonio en la Península Ibérica (Gumiel, 1983; Gumiel y Arribas, 1987) planteaban la existencia de una relación genética entre el magmatismo ácido tardihercínico y las mineralizaciones. En el caso de Mari Rosa, la proximidad de rocas graníticas (batolito de Albuquerque) a la mineralización lleva a plantearse las posibles relaciones de causa-efecto entre ellas. El papel de este cuerpo intrusivo en el proceso mineralizador puede ser de tres tipos: 1) motor térmico para mover las soluciones hidrotermales; 2) fuente de los fluidos, pero no de los metales, y 3) fuente de los fluidos y de los metales.

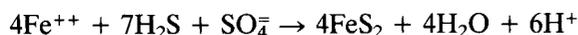
El primer indicador de la participación de la intrusión en la historia del depósito está en la composición isotópica de estibina (etapa 2) y piritita (etapa 3) (tabla 12). Las muestras de estibina (n = 4) presentan valores de δ³⁴S concentrados en un estrecho intervalo entre -0,6 y +1,0 ‰ (Ortega, 1993), lo que

Tabla 12.—Composición isotópica de estibina y pirita, expresada como $\delta^{34}\text{S}$ (‰) con respecto a la troilita de Cañón del Diablo

Muestra	Mineralogía	$\delta^{34}\text{S}$ (‰CDT)
MR-4	estibina	+1,0
MR-8	estibina	+0,6
MR-10	estibina	-0,6
MR-11	estibina	+0,2
MRS-1	pirita	-2,0
MRG-7	pirita	-5,8

sugiere que la fuente de azufre era muy homogénea. En ausencia de óxidos primarios de antimonio, la fO_2 es tal que la especie de azufre dominante en el fluido es H_2S (Munoz *et al.*, 1991 y 1992) por lo que se puede considerar que $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}_2\text{S}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$. En estas condiciones, el fraccionamiento en equilibrio entre estibina y H_2S a 300°C (temperatura de cristalización de la estibina; Ortega, 1993) daría lugar a un fluido remanente con un valor $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}_2\text{S}}$ que variaría entre +3,3 y +1,7 ‰ (tabla 13).

Por lo que se refiere a la pirita, presenta valores de $\delta^{34}\text{S}$ negativos: -2,04 y -5,83 ‰ respectivamente para las dos muestras analizadas, que como en el caso anterior también son compatibles con un origen magmático del azufre. La composición isotópica de H_2S en el fluido en equilibrio con esta pirita sería de -3,4 y -7,2 ‰ para 270°C (temperatura máxima de precipitación de pirita en este episodio; Ortega, 1993). Si se compara con la del fluido presente en la etapa previa se observa que la composición isotópica de H_2S ha variado desde el episodio de precipitación de estibina, lo cual puede ser el resultado de múltiples factores como nuevas entradas de azufre en el sistema o cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio. En este sentido cabe señalar que el cambio experimentado por el fluido se traduce en un desplazamiento neto hacia los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ más ligeros, lo que teóricamente implica un aumento en la fO_2 (Ohmoto, 1972). De hecho, la precipitación de pirita a partir de complejos de Fe^{++} implica generalmente reacciones redox que requieren la participación de H_2S y SO_4^- (Ohmoto y Rye, 1979) tales como:



Por tanto, los datos isotópicos apuntan hacia condiciones de mayor oxidación desde la etapa de precipitación de estibina (etapa 2) hasta la etapa tardía del depósito, con formación de sulfuros, sulfosales y carbonatos.

Por lo que se refiere al origen del fluido, los valo-

Tabla 13.—Composición isotópica de H_2S en equilibrio con a) estibina a 300°C (temperatura de precipitación de estibina en Mari Rosa) y b) pirita a 270°C (temperatura máxima de precipitación de pirita). Factores de fraccionamiento calculados a partir de Ohmoto y Rye (1979)

	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfuro}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	Factor de fraccionamiento $1.000 \text{ Ln } \alpha$
Estibina	+1,0	+3,3	Stb- H_2S (300°C) = -2,28
	+0,6	+2,9	
	+0,2	+2,4	
	-0,6	+1,7	
Pirita	-2,0	-3,4	Py- H_2S (270°C) = +1,35
	-5,8	-7,2	

res isotópicos observados apuntan a un origen magmático del azufre. En este sentido cabe señalar que el estudio llevado a cabo por Rye y Ohmoto (1974) en diversos depósitos hidrotermales asociados con intrusivos calcoalcalinos muestran que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros se concentran en un estrecho rango en torno a 0 ‰, mientras que los minerales sulfatados están ausentes. El azufre en estos fluidos hidrotermales parece haberse derivado de fuentes ígneas y los sulfuros fueron depositados en unas condiciones de pH y fO_2 en que H_2S era la especie dominante. Las características señaladas son también comunes al depósito de antimonio de Mari Rosa, por lo que un origen magmático del azufre puede considerarse bastante plausible.

Con respecto a los metales, su origen puede estar en las rocas regionales, en la intrusión granítica o en preconcentraciones de antimonio. Las rocas regionales presentan valores muy bajos de antimonio, por debajo del límite de detección, y están fuertemente enriquecidas en este metal sólo en zonas de alteración próximas a la mineralización. Por tanto, parece razonable pensar que la fuente de antimonio es externa a estas rocas. En Mari Rosa la presencia de Mo, metal típicamente asociado con intrusiones ígneas ácidas (Uzkut, 1974; Oyarzun, 1978 y 1984), parece un argumento a favor de un origen relacionado con el batolito de Albuquerque. No obstante, la evidencia más importante de que el origen del Sb sería magmático es sobre todo la altísima correlación existente entre Sb y Mo ($R \approx 1$ en las venas de estibina; $R = 0,9$ en las rocas encajantes), que podría estar indicando una interdependencia de carácter genético entre ambos elementos. Por último, respecto a la removilización de antimonio a partir de concentraciones previas (ej., Mina San Antonio, Devónico), la situación de Mari Rosa en niveles estructurales más profundos (Complejo Esquisto Grauváquico, Precámbrico) hace que esta posibilidad sea muy remota.

Conclusiones

Como recapitulación sobre la geoquímica de las zonas mineralizadas se pueden hacer las siguientes consideraciones:

— El Complejo Esquisto Grauváquico presenta una composición química equivalente a otras series pelítico-grauváquicas post-arcaicas tanto en lo que se refiere a elementos mayores como trazas.

— La distribución de Y, Zr, Nb, La y Ce en estas rocas sugiere que el área fuente en este sector pudo haber estado constituida por rocas volcánicas de tipo riolítico.

— Las rocas encajantes modifican su composición original como consecuencia del proceso hidrotermal que tiene lugar. La intensidad de esta alteración en cuanto a elementos mayores es débil debido al tipo de rocas implicadas en el proceso, constituidas por filitas, pizarras y metagrauvas cuya composición es básicamente cuarzo-moscovítica, y que por tanto habrían estado próximas al equilibrio con los fluidos hidrotermales.

— Asimismo, la extensión de las zonas afectadas por la alteración, tanto en elementos mayores como traza, también es pequeña debido tanto a la escasa capacidad de reacción de las rocas con el fluido como a las reducidas dimensiones del depósito.

— El tipo de alteración sufrido por las rocas corresponde fundamentalmente a una sericitización. Esta no es observable petrográficamente, por la dificultad de distinguir entre sericita de metamorfismo regional presente en las rocas encajantes y la de origen hidrotermal. Sin embargo, esta alteración se reconoce fácilmente a partir del estudio geoquímico.

— La naturaleza de las variaciones geoquímicas es similar en torno a ambos tipos de venas mineralizadas, si bien existen particularidades de cada una. En cuanto a elementos mayores, la alteración es químicamente más intensa en las venas Vp. En conjunto, estas venas recogen tres etapas hidrotermales, una más que las venas Vo, lo que podría explicar que la intensidad de la alteración sea mayor. Por lo que se refiere a elementos traza la transformación es mayor en relación con las venas de estibina masiva (Vo), debido al importante aporte de Sb de estas venas al medio encajante. Esto no sucede en las venas Vp, donde la estibina es muy escasa.

— Existe una elevada correlación positiva entre Sb y Mo, tanto en las venas mineralizadas como en las rocas encajantes alteradas. Esta correlación es muy significativa ya que estos dos elementos no aparecen generalmente asociados en depósitos minerales. Por otra parte, la estrecha relación de Mo con intrusiones ácidas sugiere una relación genética con el batolito de Albuquerque. Esta puede hacerse exten-

siva al Sb dada la correlación existente entre ambos elementos y a la composición isotópica de la fase sulfurada ($\delta^{34}\text{S}$ próximo a 0 ‰).

En base a esto, las principales conclusiones del estudio geoquímico se pueden resumir como sigue:

1. La alteración hidrotermal de las rocas encajantes en torno a las venas mineralizadas se expresa fundamentalmente por un cambio en la composición química. Por tanto, sólo el estudio geoquímico de detalle ha permitido caracterizar la naturaleza y extensión de la alteración hidrotermal.

2. Químicamente, esta alteración está caracterizada por un aumento de la relación $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, una disminución de $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ y un incremento muy importante del contenido en Sb, y en menor medida de Mo y Au en la proximidad de las venas mineralizadas.

3. Las rocas del Complejo Esquisto Grauváquico no muestran valores anómalos (enriquecimiento o empobrecimiento) en los elementos presentes en la mineralización (Sb, Mo, Au, etc.). Sin embargo, la concentración de estos elementos (sobre todo Sb) aumenta mucho en las zonas afectadas por el proceso hidrotermal. Por tanto, se puede concluir que la fuente de los metales es externa a las rocas circundantes.

4. Los datos de isótopos de azufre y la elevada correlación de Sb con Mo sugieren que la mineralización de Mari Rosa está directamente relacionada con la intrusión del batolito de Albuquerque, que habría aportado fluidos y al menos parte de los metales.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Geología de la Universidad de Southampton, y en particular a los Dres. I. W. Croudace y S. Roberts y a Ms. P. Boella, por las facilidades y la ayuda prestadas para la realización de los análisis químicos. También quisiéramos dar las gracias al Dr. E. Cardellach por la realización de los análisis de isótopos en la Universidad de Yale (USA). Este trabajo fue subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia mediante una beca (LO) de Perfeccionamiento de Doctores y Tecnólogos en el extranjero.

Referencias

- Abalos, B. y Eguiluz, L. (1992). Geología estructural del Corredor Blastomilonítico de Badajoz-Córdoba. *Bol. Geol. Min.*, 103, 3-41.
- Arribas, A., Arribas Rosado, A., Gumiel, P., Martín-Izard, A. y Reguilón, R. (1987). Caracteres metalogénicos de los yacimientos asociados a los granitoides del Macizo Hespérico. En: *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*, Libro Homenaje a L. C. García Figuerola, 233-263.
- Arthaud, F. y Matte, P. (1975). Les décrochements tardi-

- hercyniens du sud-ouest de l'Europe. Géométrie et éssai de reconstitution des conditions de la déformation. *Tectonophysics*, 25, 139-171.
- Bascones, L. y Martín Herrero, D. (1982). *Mapa Geológico de España, E/1:50.000*. Hoja 674,675, Sever-Santiago de Alcántara, IGME.
- Boiron, M. C. (1987). Mineralisations a Au, As, Sb Alterations hydrothermales et fluides associés dans le bassin de Villerranges (Combrailles, Massif Central français). Tesis Doc., Mem., n.º 15 CREGU, 302 págs.
- Boyle, R. W. (1974). The use of major elemental ratios in detailed geochemical prospecting utilizing primary haloes. *J. Geoch. Expl.*, 3, 345-369.
- Boyle, R. W. (1979). The geochemistry of Gold and its deposits. *Can. Geol. Surv. Bull.*, 280, 584 págs.
- Boyle, R. W. (1982). Chemical methods for the discovery of blind mineral deposits. *CIM Bull.*, 75, 844, 113-142.
- Boyle, R. W. y Jonasson, I. R. (1984). The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geoch. Expl.*, 20, 223-302.
- Burg, J. P., Iglesias, M., Laurent, Ph., Matte, Ph. y Ribeiro, A. (1981). Variscan intracontinental deformation: the Coimbra-Cordoba shear zone (SW Iberian Peninsula). *Tectonophysics*, 78, 161-177.
- Cann, J. (1970). Rb, Sr, Y, Zr and Nb in some ocean floor basaltic rocks. *Earth and Planet. Sc. Letters*, 10, 7-11.
- Crook, K. A. W. (1974). Lithogenesis and geotectonics: the significance of compositional variation in flysch arenites (greywackes). *SEPM Spec. Publ.*, 19, 304.
- Cruzat, A. (1984). Prospección geoquímica aplicada a yacimientos de Au. *Rev. Geol. de Chile*, 21, 53-75.
- Chacon, J. y Pascual, E. (1977). El anticlinorio Portoalegre-Badajoz-Córdoba, divisoria entre las zonas Centro-Ibérica y Ossa-Morena (Sector SO del Macizo Ibérico). *Cuad. Geol.*, 8, 21-35.
- Diez Balda, M. A., Vegas, R. y González Lodeiro, F. (1990). Autochthonous Sequences: Structure. En Dallmeyer, R. D. y Martínez, E. (eds.): *Premesozoic Geology of Iberia*, Springer Verlag, Berlín, 172-188.
- Evans, A. M. (1976). Genesis of Irish base-metal deposits. En Wolf, K. H. (ed.): *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. Vol. 5. Elsevier, Amsterdam, cap. 6, págs. 231-254, 319 págs.
- Flanagan, F. y Carroll, G. V. (1976). Micaschist SDC-1 from Rock Creek Park, Washington, D.C. *USGS Prof. Paper*, 840, 29-32.
- Gaddum, J. H. (1945). Lognormal Distributions. *Nature*, 156, 463-466.
- Gallego, M. (1992). *Las mineralizaciones de litio asociadas a magmatismo ácido en Extremadura y su encuadre en la zona Centro-Ibérica*. Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 323 págs.
- Gallego, M. y Gumiel, P. (1993). Li-mineralization at Tres Arroyos (Alburquerque, Badajoz) as a result of the mineralogical and geochemical evolution of the Alburquerque batholith. *Geogaceta*, 13, 29-32.
- González-Bonorino, F. (1971). Metamorphism of the crystalline basement of Central Chile. *J. Petrol.*, 12, 149.
- Griffiths, J. C. (1971). Problems of sampling in geoscience. *Trans. Inst. Min. Met.*, 80, B346-B356.
- Gumiel, P. (1982). *Metalogenia de los yacimientos de Sb de la Península Ibérica*. Tesis Doctoral, Univ. de Salamanca, 324 págs.
- Gumiel, P. (1983). Metalogenia de los yacimientos de Sb de la Península Ibérica. *Tecniterrae*, 27, 6-120.
- Gumiel, P., Arribas, A. y Saavedra, J. (1976). Geología y metalogenia del yacimiento de estibina-scheelita de San Antonio, Alburquerque, Badajoz. *Studia Geol.*, 10, 61-93.
- Gumiel, P. y Arribas, A. (1987). Antimony deposits in the Iberian Peninsula. *Econ. Geol.*, 82, 1453-1463.
- Gumiel, P. y Gallego, M. (1991). Other prospects. En Gumiel, P., Antón-Pacheco, C. y Campos, R. (eds.): *Development of new multi-disciplinary techniques for mineral exploration in several areas of the Western Iberian Peninsula*, Publicaciones Especiales del Bol. Geol. Min., págs. 43-53.
- Holl, R. (1977). Early Paleozoic ore deposits of the Sb-W-Hg Formation in the Eastern Alps and their Genetic Interpretation. En Klemm, D. D. y Schneider, H. J. (eds.): *Time- and strata-bound ore deposits*, Springer Verlag, Berlín, 170-196.
- Horwood, H. C. (1938). Geology of the Casummit Lake area and the Argosy mine. *Ont. Dep. Mines Ann. Rep.* 1937, 46, 33 págs.
- ITGE (1993). *Exploración e investigación de fosfatos sedimentarios en las reservas Hespérica 1-7 y Malagón y de sustancias metálicas en las reservas de Valdelacasa, Alcudia y Guadalupe. Segunda fase: 1987-1990*. Tomo I: Introducción al proyecto y contexto geológico regional. Tomo IV: Exploración geológico-minera de sustancias metálicas. Fondos Documentales del Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Jankovic, S. (1960). Allgemeine Charakteristika der Antimon-Erzlagerstätten Jugoslawiens. *N. Jb. Miner. Abh.*, 94, 504-538 (Clasificación de depósitos de Sb de Yugoslavia, traducida en Gumiel, 1982).
- Julivert, M.; Fontboté, J. M.; Ribeiro, A. y Conde, L. (1974). Memoria explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E/1:1.000.000. IGME, Madrid.
- Konovalov, I. V. (1973). On the hydrochemical method of prospecting for gold. *Sov. Geol.*, 2, 114-117.
- Krauskopf, K. (1982). *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill, 2.ª ed., 617 págs.
- La Roche, H. (1965). Sur l'existence de plusieurs facies geoquimiques dans les schistes paleozoiques des Pyrenees Luchonaises. *Geol. Rundschau*, 55, 274-301.
- La Roche, H. (1972). Geochemical character or the metamorphic domains: Survival and testimony of their metamorphic history. *Contribution to the 1st Congress (IAGC) Moscú*, Tomo III, vol. 1: Metamorphisme et Metasomatose, 263-290.
- La Roche, H. y Marchal, M. (1978). Leucogranites et granites du Massif de Valencia de Alcántara (Espagne). *Sciences de la Terre*, 22, 181-200.
- Laffitte, P. (1972). *Traité d'informatique géologique*. Masson Ed., París, 624 págs.
- Le Fort, J. P. y Ribeiro, A. (1980). Le faille Porto-Badajoz-Cordonue a-t-elle controlé l'évolution de l'ocean Paléozoique Sud-Armoricain? *Bull. Soc. Geol. France* (7), 12, 455-462.
- Le Fur, Y. (1984). Remarques sur la distribution des gîtes métallifères du Massif Armoricain (France) et sur les métallotectes régionaux qu'elle suggère. *Chron. Recher. Min.*, 475, 3-10.
- López Plaza, M. y Martínez Catalán, J. R. (1987). Síntesis estructural de los granitoides hercínicos del Macizo Hespérico. En: *Geología de los granitoides y rocas asociadas*

- das del Macizo Hespérico, Libro Homenaje a L. C. Figuerola, págs. 195-210.
- McKinstry, M. E. (1957). Source of iron in pyritized wall rocks. *Econ. Geol.*, 52, 739-754.
- Miyashiro, A. (1975). Volcanic rock series and tectonic setting. *Ann. Rev. Earth and Planet Sc.*, 3, 251-269.
- Munoz, M., Courjault-Radé, P., Tollon, F., Moine, B., Fortune, J. P. y Belhaj, O. (1991). The massive stibnite lode-deposits of the French Paleozoic basement. Evaluation of physical-chemical factors for stibnite precipitation from thermodynamic modeling. En Pagel & Leroy (eds.): *Source, Transport and Deposition of Metals*, Balkema, Rotterdam, 205-208.
- Munoz, M.; Courjault-Radé, P. y Tollon, F. (1992). The massive stibnite veins of the French Paleozoic basement: a metallogenic marker of late Variscan brittle extension. *Terra Nova*, 4, 171-177.
- Nockolds, S. R. (1954). Average chemical composition of some igneous rocks. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 65, 1007-1032.
- Ohmoto, H. (1972). Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67, 551-578.
- Ohmoto, H. y Rye, R. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. En Barnes, H. L. (ed.): *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2.ª ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 509-567.
- Ortega, L., Vindel, E. y Dubessy, J. (1991a). Fluid evolution in a boiling system around a cooling granite: a Hercynian antimony deposit case study. *Plinius*, 5, 162-163.
- Ortega, L., Vindel, E. y Beny, C. (1991b). C-O-H-N fluid inclusions associated with gold-stibnite mineralization in low-grade metamorphic rocks, Mari Rosa mine, Cáceres, Spain. *Miner. Mag.*, 55, 235-247.
- Ortega, L. (1993). *Caracterización de los procesos hidrotermales en las mineralizaciones de antimonio de Mari Rosa y El Juncalón (zona Centro-Ibérica meridional)*. Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 386 págs.
- Oyarzun, J. (1978). Geochemistry of Molybdenum. En Suttlov, A. (ed.): *International Molybdenum Encyclopaedia, 1778-1978*. Vol. I: Resources and Production, Santiago de Chile, 154-173.
- Oyarzun, J. (1984). Geoquímica y metalogénesis endógena del oro. *Rev. Geol. Chile*, 21, 3-10.
- Oyarzun, R. (1982). *Geology and geochemistry of the Banded Iron Formations in the Nahuelbuta Mountains, Chile*, PhD thesis, Univ. Leeds, 226 págs.
- Pearce, J. y Cann, J. (1973). Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace elements analyses. *Earth & Planet Sci. Letters*, 19, 290-300.
- Pearce, J. y Gale, G. (1977). Identification of ore-deposition environment from trace element geochemistry of associated igneous rocks. En: *Volcanic Processes in Ore genesis*, págs. 14-24. Special publication n.º 7 of the Geological Society of London.
- Pearce, J. y Norry, M. (1979). Petrogenetic Implications of Ti, Zr and Y variations in volcanic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 33-47.
- Pehna, M. H. y Arribas, A. (1974). Datación geocronológica de algunos granitos uraníferos españoles. *Bol. Geol. Min.*, 85, 271-273.
- Philpotts, J., Schnetzler, C. y Hart, S. (1971). Geochemical aspects of some Japanese lava. *Earth & Planet Sci. Letters*, 12, 89-96.
- Potts, P. J., Tindle, A. G. y Webb, P. C. (1992). *Geochemical Reference Material Compositions*. Ed. Whittles Publishing, Reino Unido, 313 págs.
- Quesada, C., Florido, P., Gumiel, P. y Osborne, J. (1987). Memoria del Mapa Geológico y Minero de Extremadura, E/1:300.000. Ed. Junta de Extremadura, Consejería de Industria y Energía, Dirección General de Industria, Energía y Minas.
- Roberts, S., Sanderson, D., Dee, S. y Gumiel, P. (1991). Tectonic setting and Fluid Evolution of Auriferous Quartz veins from the La Codosera area, SW Spain. *Econ. Geol.*, 86, 1012-1022.
- Rye, R. y Ohmoto, H. (1974). Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review. *Econ. Geol.*, 69, 826-842.
- Santos, J. A. y Medina, E. (1978). Mineralización auroantimonífera en el SO de Cáceres: Mina Vidal y Portoviejo. *Tecniterrae*, 22, 17-23.
- Santos, J. A. y Casas, J. (1982). Memoria Explicativa del Mapa Geológico de España, E/1:50.000, hoja 727, Alburquerque. *IGME*, 33 págs.
- Serrano Pinto, M., Casquet, C., Ibarrola, E., Corretgé, L. G. y Portugal Ferreira, M. (1987). Síntesis geocronológica dos granitoides do Maciço Hespérico. En: *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*. Libro Homenaje a L. C. Figuerola, 69-86.
- Shaw, D. (1956). Trace elements in pelitic rocks. Part III: Major elements and general geochemistry. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 67, 919-934.
- Shaw, D. (1964). *Interpretation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines*. Masson et Cie, 237 págs.
- Steed, G. M. y Morris, J. H. (1986). Gold mineralization in Ordovician Greywackes at Clontibret, Ireland. En Duncan, K. J.; Boyle, R. W. y Haynes, S. J. (eds.): *Turbidite hosted gold deposits*, Geol. Assoc. Can. Spec. Pap. 32, 67-86.
- Tamain, G. (1972). *Recherches géologiques et minières en Sierra Morena orientale (Espagne)*. Tesis, Univ. Paris Sud (Centre d'Orsay), 870 págs.
- Tatlock, D., Flanagan, F., Bastron, H., Berman, S. y Sutton, A. (1976). Rhyolite RGM-1 from Glass Mountain, California. *USGS Prof. Papers*, 840, 11-14.
- Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: its composition and evolution*. Blackwell Sc. Pub., 312 págs.
- Thompson, J. E. (1950). Geology of Teck Township and the Kenogami Lake area, Kirkland Lake gold belt. *Ont. Dep. Mines 57th Ann. Rep. 1948*, v. 57, 5, 1-53.
- Turekian, K. y Wedephol, K. (1961). Distribution of elements in some major units of the Earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 72, 175.
- Uzkut, I. (1974). *Zur Geochemie des Molybdäns*. Gebrüder Borntraeger, Berlín, 226 págs.

Recibido el 25 de abril de 1994
Aceptado el 8 de julio de 1994