# INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS METODOLÓGICOS SOBRE LAS TÉCNICAS GEOQUÍMICAS Y SUS APLICACIONES

Este proyecto ha sido realizado por un equipo de trabajo del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), constituido por los siguientes técnicos:

Alejandro Bel-lan Ballester

Juan Locutura Rupérez

Miguel Chamorro Pozo (Toma de muestras)

Sandra Martínez Romero (S.I.G.)

Susana Martínez Piedra (Becaria de formación)

En la toma de muestras para aplicar las técnicas del Ión Metálico Móvil intervino los prospectores del IGME **Miguel Chamorro y Mariano Martínez**.

Los análisis químicos de las muestras se ha realizado en los laboratorios analíticos de **ACTLABS** (Activation Laboratorios), Ontario, Canadá.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Al Servicio de Geología de **Asturiana de Zinc S.A.**, representada por su Jefe de Geología **D. Antonio Alonso**, quien suministró datos de sondeos sobre la zona de estudio del Sinclinal de Santillana.

A Cobre Las Cruces S.A., y más concretamente a **D. Gobain Ovejero** que suministró información del área con sondeos positivos de la zona de Las Cruces.

A **D. José Francisco Montero** del IGME que facilitó la recogida de muestras duplicadas del Proyecto Hespérica en las naves del **IGME en Peñarroya**.

Al **Dr. Enrique Chacón**, Catedrático de Estadística de la E.T.S. de Ingenieros de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid que asesoró acerca de metodologías de muestreo y tratamiento de muestras duplicadas.

## El informe de este Proyecto consta de los siguiente volúmenes y documentos:

## • Memoria

En ella se han introducido algunas figuras y mapas A4 a título de ejemplo o pro su interés para seguir el texto. La totalidad de gráficos, tablas y mapas A4 se presentan en el volumen de figuras.

A continuación aparece un Anexo con los resultados de los análisis químicos de las muestras.

## • Gráficos y Mapas A4

## **INDICE**

1.	INTRODUCCIÓN	1
	Antecedentes	
1.2	Objetivos del proyecto	1
	Técnicas del Ion Metálico Móvil	
1.3.	1 Modelos de lixiviación enzimática	3
1.3.	2 Análisis por extracción selectiva	4
	ZONA DE REOCÍN	
	Introducción	
	Geología y mineralización	
2.3	Elementos traza e hidrocarburos en los depósitos tipo Mississippi Valley	7
	Muestreo y análisis	
2.5	Método por lixiviación enzimática (MMI)	
2.5.	1 Tratamiento estadístico	11
2.5.	2 Mapas de distribución	16
2.5.	2.1 Zinc y plomo	19
2.5.	2.2 Otros metales base	19
2.5.	2.3 Elementos de oxidación	19
2.5.	2.4 Elementos litófilos	19
2.6	Método convencional (ICP+INAA)	20
2.6.	1 Tratamiento estadístico	20
2.6.	2 Mapas de distribución	20
2.6.		25
	ZONA DE MAS VALVERDE	26
3.1	Introducción	26
3.2	Geología	26
	Mineralizaciones	28
3.3.	1 Yacimientos de sulfuros complejos: Minas del Grupo Campanario	29
3.3.	1.1 Mina La Descamisada	29
3.3.	1.2 Mina Cibeles	29
3.3.	1.3 Mina Cruz Infante	29
3.3.	2 Yacimientos de Manganeso	29
3.4	Muestreo y análisis	30
3.5.	Método por lixiviación enzimática (MMI)	36
3.5.	1 Tratamiento estadístico	36
3.5.	2 Mapas de distribución	41
3.5.	2.1 Sulfuros complejos (Cu, Pb, Zn)	45
3.5.	2.2 Otros metales base	45
	2.3 Elementos de oxidación	
3.5.	2.4 Elementos litófilos	45
3.6	Método convencional (ICP+INAA)	46
3.6.		
3.6.		
3.6	3 Conclusiones	54

4.	ZONA LAS CRUCES	55
4.1	Introducción	55
4.2	Geología	55
4.3	Mina Las Cruces	56
4.4	Muestreo y análisis	58
4.5	Método por lixiviación enzimática	64
4.5.	1 Tratamiento estadístico	64
4.5.	2 Mapas de distribución	70
4.5.	2.1 Sulfuros complejos (Cu, Pb, Zn)	74
4.5.	2.2 Otros metales base	74
	2.3 Elementos de oxidación	
4.5.	2.4 Elementos litófilos	75
4.6	Método convencional (ICP+INAA)	75
4.6.	1 Tratamiento estadístico	75
4.6.	2 Mapas de distribución	75
4.6.	<u> </u>	
<b>5.</b>	INTEGRACIÓN DE DATOS	82
5.1	Introducción	82
5.2	Metodología	83
5.3	Reserva de Alcudia	84
5.3.	1 Geología	85
5.3.	2 Tratamiento de datos	85
5.3.	3 Conclusiones	88
5.4	Reservas de Guadalupe y Valdelacasa	
5.4.	1 Geología	91
5.4.	2 Tratamiento de datos	91
5.4.	3 Conclusiones	95
6.	CONCLUSIONES GENERALES	96
7.	BIBLIOGRAFIA	97
AN	EXO	99

#### 1.1 Antecedentes

Desde la década de los 80, el IGME ha desarrollado de forma relativamente continua actividades de exploración geoquímica regional, enmarcadas en el otrora denominado Programa de Exploración Sistemática del Territorio Nacional (PES). Este programa se desarrolló por equipos del propio IGME a través de proyectos de Administración. Algunos de estos proyectos sirvieron de apoyo para la realización de actividades de investigación metodológica para la optimización de las metodologías y de las técnicas de exploración geoquímica. Más recientemente los trabajos de geoquímica realizados han sido hechos en el marco de convenios con el Ayuntamiento de Madrid, las Comunidades Autónomas de Cantabria y de Extremadura y a través de financiaciones de la UE (Programa SYSMIN de Santo Domingo) o de la AECI (Marruecos). Estos últimos tenían como objetivo la cartografía geoquímica urbana o la cartografía regional.

Las técnicas geoquímicas han adquirido un gran desarrollo y una cada vez mayor aplicación al conocimiento de los materiales superficiales y a la resolución de problemas de diversa índole que en ellos se plantean. Por ello es una línea cada vez más implantada en los Servicios geológicos del mundo. El IGME desarrolla proyectos de geoquímica con carácter regular desde hace cerca de 20 años.

El antecedente más importante lo constituye el PES (Proyecto de Exploración Sistemática), cuyo objetivo era la exploración geoquímica regional del territorio, con un enfoque esencialmente minero. Como ha ocurrido de forma generalizada, estos programas de geoquímica regional han derivado a otros de cartografía geoquímica regional multiobjetívo cuyos objetivos son de carácter más general e infraestructural, pero con mayor incidencia en las consideraciones medio ambientales, de conocimiento del territorio, epidemiológicas, etc.., además de las puramente prospectivas de recursos. El IGME ha cubierto cerca de un 15% del territorio y tomado más de 120.000 muestras de sedimentos de arroyo.

Los grandes avances en el desarrollo de la geoquímica, la diversidad de sus aplicaciones, la variedad de medios de muestreo aplicados, hacen necesaria una constante puesta a punto y adaptación de esta técnica a los problemas y a los fines perseguidos. Por ello, y aunque con menos intensidad de la deseada, se han realizado en los años 90 algunos proyectos de carácter metodológico o de investigación para el desarrollo de nuevas metodologías.

#### 1.2 Objetivos del proyecto

En términos generales , el objetivo del proyecto es la realización de diversos estudios de carácter científico sobre medios y metodologías de muestreo, metodologías de tratamiento e interpretación de datos geoquímicos, chequeo de nuevas técnicas analíticas , y estudio de nuevas aplicaciones de la información geoquímica a problemas específicos, todo ello con el fin de mejorar la eficacia de esta herramienta y de verificar su aplicabilidad a nuevos campos.

Los objetivos específicos son:

• Comprobar la aplicabilidad y definir una metodología de uso de las técnicas del **ión metálico móvil (MMI)** a la detección de mineralizaciones profundas.

Tratamiento integrado, a escala muy regional, de información geoquímica
multielemental anteriormente estudiada a escala 1/50.000, para analizar la
influencia de la escala de tratamiento en la resolución del estudio, la densidad de
muestreo óptima, definir metodologías de gestión, manejo e integración de
coberturas muy amplias de carácter geoquímico, topográfico, satelitario,
metalogenético etc... Reconsiderar sus aplicaciones en otros campos
anteriormente no considerados.

Los constantes avances en las técnicas geoquímicas y la variedad creciente de sus aplicaciones, exige un constante esfuerzo de adaptación a los nuevos problemas y al establecimiento de metodologías adecuadas. En este proyecto se proponen la realización de algunos estudios que se consideran básicos para líneas de actividad básicas en el IGME como las medioambientales y las de recursos minerales.

La exploración geoquímica minera choca, en general, con la cada vez mayor dificultad de detección de los yacimientos por descubrir, que son cada vez más profundos. En los últimos 6-7 años se han desarrollado las técnicas de MMI que se basan en el ascenso en la vertical de mineralizaciones profundas de un halo de dispersión muy sutil, con concentraciones metálicas bajísimas. La detección de éstas, que se concentran en determinadas fases minerales requiere estudios de especiación previos, separaciones de fases y análisis muy específicos.

En este proyecto se seleccionarán dos yacimientos inexplotados y profundos, de los cuales existe un conocimiento mineralógico y geoquímico previo (Reocín y Masa Valverde) y otro en vías de explotación con una gran cantidad de estudios previos, y por lo tanto con un amplio conocimiento de lo que existe en el subsuelo (Mina Las Cruces).

Se procederá a una toma de muestras de suelos en su vertical y en una aureola exterior a él, se efectuarán estudios granulométricos y geoquímicos en diversas granulometrías, estudios de especiación, y se ensayarán en ellos técnicas de separación selectiva y análisis ICPMS. Se intentará discriminar la aureola de MMI, y se comparará el halo definido por vía clásica al de esta nueva técnica, comprobándose su eficiencia y aplicabilidad.

Finalmente se pretende reinterpretar, de forma integrada con otras coberturas y a escala muy regional, información geoquímica multielemental anteriormente estudiada a escala 1/50.000, para analizar la influencia de la escala de tratamiento en la resolución del estudio, la densidad de muestreo óptima, definir metodologías de gestión, manejo e integración de coberturas muy amplias de carácter geoquímico, topográfico, satelitario, metalogenético etc... y reconsiderar sus aplicaciones en otros campos anteriormente no contemplados. Se pretende también analizar un formato tipo de atlas geoquímico de estas áreas recogiendo de forma sintética y gráfica los principales resultados del trabajo. Las zonas elegidas para ello se sitúan en el centro de la Península Ibérica, en lo que se denomina como zona Centro-Ibérica o Macizo Hespérico.

El presente informe se divide en cuatro capítulos. Los tres primeros desarrollan la aplicación de las técnicas del MMI en tres diferentes zonas representando distintos ambientes climáticos, geológicos y de mineralización y en el último capítulo se expondrán los trabajos realizados para la nivelación de valores de análisis geoquímico en una gran zona del Macizo Hespérico:

- 1. Técnicas del MMI aplicadas en el sinclinal de Santillana (Reocín, Cantabria)
- 2. Técnicas del MMI aplicadas en Masa Valverde (Huelva)
- 3. Técnicas del MMI aplicadas en Las Cruces (Sevilla)
- 4. Geoquímica regional en reservas del Macizo Hespérico.

#### 1.3 Técnicas del Ión Metálico Móvil

#### 1.3.1 Modelos de lixiviación enzimática

El análisis por lixiviación enzimática del horizonte-B de los suelos revela modelos de comportamiento que inducen a la existencia de depósitos minerales subterráneos (Clark et al., 1990; Clark, 1993). Estos modelos se elaboran en respuesta a la actividad electroquímica efectuada en ambientes débilmente oxidados y/o bioxidados de cuerpos ocultos.

Un cuerpo mineralizado reducido cede electrones hacia la superficie y, se establece una chimenea vertical por encima del cuerpo. Hamilton et al. (2004, 2004b) puediendo medirse las variaciones in oxidación-reducción, pH y SP en recubrimientos glaciares de depósitos minerales ocultos.

El proceso de oxidación/reducción de cuerpos mineralizados profundos hace que se generen elementos volátiles oxidados que suben a la superficie por chimeneas verticales y se fijan en el horizonte-B de los suelos. Otros elementos en forma de gases reductores se elevan directamente por encima de cuerpos reducidos formando lo que se denomina chimeneas reductoras. Cuando los gases alcanzan la superficie, una porción se fija en capas amorfas oxidadas formando halos alrededor de una zona central situada sobre el cuerpo reducido oculto en la profundidad. Las fallas ocultas son frecuentemente marcadas por la lixiviación enzimática como estructuras lineales. Además, los gradientes de voltaje en lo alto de las chimeneas reductoras (Tompkins, 1990) causan la distribución de algunos elementos en halos (Clark et al., 1990) y zonas de reducción (Hill y Clark, 2000). El término de anomalía de oxidación se refiere a la combinación de estos modelos.

Los modelos de anomalías de oxidación se caracterizan por halos de oxidación que incluyen los siguientes elementos: Cl, Br, I, Mo, As, SB, W, Re, V, Se, Te, U, Th (Clark y Russ, 1991) Donde existe actividad electroquímica significativa algunos de los metales, tierras raras, elementos litológicos, metales preciosos y elementos del grupo del platino migran a las anomalías de oxidación. La forma de los halos de oxidación es típicamente asimétrica y requiere la comparación de elementos traza para poder evidenciarse. Donde existe una fuerte oxidación en el subsuelo, se suelen formar halos de oxidación (Hill y Clark, 2000) donde se forma un anillo central o elipses de diferentes posiciones unas con otras. Una distribución de zonas con diferentes halos de diferentes dimensiones implica típicamente depósitos minerales ocultos. El vectorizado de la forma de los halos es de una gran ayuda para el cálculo de los centros de las anomalías. Estas características son importantes para la evaluación del sistema responsable de la formación de la anomalía de oxidación. Con el fin de detectar los halos y zonas de reducción es importante plantear un espaciado del muestreo

geoquímico suficientemente pequeño. Un espaciado inferior al 25% del tamaño del cuerpo a investigar será suficiente para su detección.

El método de detección de cuerpos mineralizados profundos puede complicarse si se superponen dos o mas cuerpos. Las anomalías de oxidación se superponen y puede ser dificultoso extraer la información de cada una de ellas.

## 3.1.2 Análisis por extracción selectiva

Para la detección de de las ínfimas cantidades que requiere el método del Ion Metálico Móvil, se pueden citar dos técnicas que utilizan los laboratorios Actlabs (Ontario, Canadá) que son: Enzyme Leach<sup>SM</sup> y TerraSol<sup>SM</sup>

En el presente trabajo se ha utilizado el análisis Enhanced Enzyme Leach que es la más discriminativa de las técnicas analíticas de extracción utilizadas en la actualidad. Es capaz de detectar anomalías geoquímicas extremadamente sutiles desarrolladas en los horizontes B de los suelos que rodean depósitos ocultos.

#### 3. ZONA DE MASA VALVERDE

#### 3.1 Introducción

La zona a prospectar, al Oeste de Valverde del Camino, se sitúa en el borde oriental de la Faja Pirítica, próxima al Sinclinal Sur de Valverde y el Anticlinal de Los Cristos, y ha tenido una prospección minera desde la época de los Romanos y Tartesos, y en sucesivas fases hasta la mitad del siglo XX. Las sustancias explotadas han sido Sulfuros Complejos y Manganeso. Una red de sondeos realizada por ENADIMSA en la década de los 50 nos permite conocer el subsuelo de la zona de trabajo.

Con este estudio se pretende conocer las técnicas de estudio de mineralizaciones profundas analizando por lixiviación enzimática muestras de suelos superficiales. Esta metodología permite contrastar pequeñas diferencias de contenidos en ciertos elementos químicos que indican posibles anomalías geoquímicas imposibles de detectar con los análisis tradicionales (ICP + INAA) de muestras de suelos o sedimentos de arroyo, ya que los materiales no afloran en superficie.

## 3.2 Geología

La geología de la zona está descrita en las memorias de las hojas geológicas 1:50.000 MAGNA de Calañas (959) y Valverde del Camino (960). En la figura 3.1 se muestra una composición con la zona de estudios de estas dos hojas MAGNA.

Ambas hojas contienen materiales paleozoicos del Devónico superior y Carbonífero inferior, así como una pequeña representación del Terciario y Cuaternario en la zona sur. La zona que se va a estudiar, pertenece en su totalidad al Viseense superior "Culm" con una sucesión de pizarras y grauvacas con Posidonomia, Goniatites y Archaecolamites.

En la descripción de las hojas MAGNA se diferencian cartográficamente dos formaciones según predomine las pizarras sobre las grauvacas o viceversa. Esta distribución no es rígida y debe entenderse en términos de predominio, pues dada la distribución irregular de las grauvacas, como corresponde a series turbidíticas de tipi flyschoide, debajo de un predominio de pizarras puede existir el de grauvacas.

La sedimentación del Grupo Culm se inicia con un nivel de pizarras fosilíferas, de potencia variable sobre el que se deposita concordantemente, una serie bien estratificada de pizarras y grauvacas. Las capas en conjunto se caracterizan por contactos planos y paralelos, e individualmente por una superficie inferior neta que en las grauvacas tiene frecuentes marcas de base (sole marks) y estructuras internas primarias características de las cuencas turbidíticas.

Las pizarras son con frecuencia limoníticas, a veces carbonosas, de color gris oscuro a negro, y por alteración dan tonalidades mas claras. Presentan estructuras bandeadas, nodulares y a veces de corrientes. En ocasiones son pizarras muy finas en las que se desarrolla extraordinariamente la esquistosidad.

Los estratos de grauvacas tienen potencias desde centímetros a metros. Los fragmentos líticos son angulosos y poligénicos y se encuentran constituidos principalmente por

pizarras, cuarcitas, lavas y tobas ácidas y volcanitas básicas. Los componentes cristalinos son cuarzo y albita, como fundamentales y en menor proporción, micas y minerales pesados. El tamaño de los granos oscila entre grueso y fino con predominio de las fracciones medias y finas. Localmente aparecen niveles de microconglomerados, con clastos de 2-3 mm. de diámetro, asociados a la base de las capas mas gruesas.

Las estructuras sedimentarias encontradas en la base de los estratos de grauvacas están originadas por erosión de corrientes (flute casts), de objetos (groove casts) o por carga (load casts). Las estructuras internas son: granoclasificación (graded bedding), laminaciones, ripple marks, convolute bedding. Es también frecuente la presencia de cantos blandos. Todas estas estructuras y su sucesión vertical coinciden con la secuencia establecida por Bouma en 1962 para las facies turbidíticas clásicas y es posible establecer en las hojas MAGNA 959 y 960 secuencias Bouma completas. Localmente, donde las grauvacas tienen un espesor de 2 o 3 m,, las estructuras anteriores desaparecen, los afloramientos tienen un aspecto masivo y solo se encuentran algunas estructuras "dish" y conductos de escape de fluidos plegados y alterados dan una disyunción bolar típica. Estos afloramientos pertenecen a las facies de "areniscas masivas" según establece Walker (1978), y presentan cambios graduales con las facies Bouma en la evolución de corrientes de turbidez.

La relación grauvacas/pizarra en las turbidíticas clásicas es en general superior a la unidad y representan facies proximales que, siguiendo el esquema establecido por Walker, se han depositado en el abanico intermedio de la cuenca turbidítica dentro de la llanura abisal e inmediatamente debajo del talud.

El depósito de "areniscas masivas" representa facies de canal probablemente dentro del mismo submedio sedimentario.

En el Culm son numerosos los yacimientos fosilíferos en toda la secuencia estratigráfica, siempre relacionados con las capas de pizarra.

No existen grandes estructuras tectónicas que afecten a la escala de trabajo de la zona de estudio, aunque en general, se puede citar que los materiales paleozoicos de esta zona pertenecen al extremo SE del cinturón pirítico hispano-portugués y ha sido afectado por la orogenia Hercínica de dirección ONO-ESE.

Las estructuras tectónicas mas cercanas se sitúan al Este (dentro de la hoja de Valverde del Camino).

- Sinclinorio arqueado del Sur de Valverde con flanco Norte volcado y núcleo de Viseense Superior.
- Anticlinorio de Los Cristos, volcado, con núcleo Devono-dinatiense y flanco sur volcánico adelgazado progresivamente hacia el SE, llegando a desaparecer como formación continua en la hoja de La Palma del Condado.

Más concretamente, dentro de dicha zona, y debido a la composición de los materiales pizarrosos-grauvaquicos, no hay ningún resalte de estructura tectónica que pueda afectar en la interpretación de los datos.

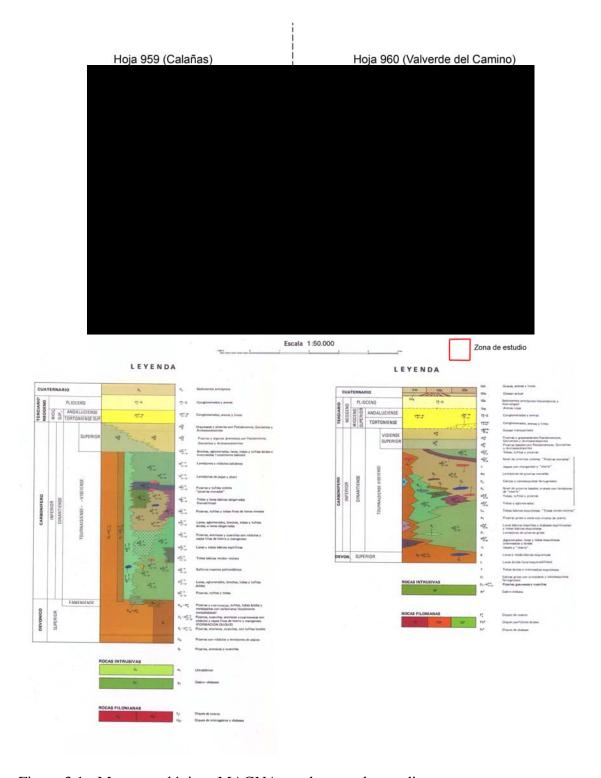


Figura 3.1.- Mapas geológicos MAGNA con la zona de estudio

## 3.3 Mineralizaciones

Aunque no existen explotaciones mineras dentro de la zona de estudio, las más cercanas se sitúan a unos 2 km. al Este en el vértice ONO del anticlinal de Los Cristos, de sulfuros complejos y manganeso.

## 3.3.1 Yacimientos de sulfuros complejos: Minas del Grupo Campanario

Se sitúa a unos 7 km, al SO de Valverde del Camino. Las rocas encajantes son tobas ácidas esquistosas de volcanismo primero. Está constituido en su parte central por la mina Campanario, con Cibeles y Cruz Infante al Este y Descamisada al Oeste.

#### 3.3.1.1 Mina La Descamisada

Es la más occidental del grupo y posee una pequeña corta y varios pozos y socavones cegados. La roca de caja de la mineralización observada en la corta es una toba clorítica ácida, porfídica y esquistosa de dirección N124°E con 70° N de buzamiento. De esta corta sale hacia el Oeste una pequeña corrida de tobas gossinizadas de la misma dirección anterior de 500 m. de largo y 35 m. de potencia con algunos pocillos de 2 a 8 m. de profundidad. Pinedo cita en estos afloramientos ferruginosos una ley de 2,5 a 3,75 g./Tm. de oro. A pocos metros se puede observar 8 sondeos realizados por ENADIMSA en 1953 y que nos servirán para comprobación del método MMI.

## 3.3.1.2 Mina Campanario

Es la mas importante de la zona y posee una corta de 250 m. de longitud, 60 m. de anchura y dirección N140°. La roca de caja es una toba cuarzo-queretofídica esquistosa de 80° N de buzamiento. La mineralización la forman tres masas lentejonares sensiblemente concordantes con la estratificación y otras tres de menor importancia. ENADIMSA dio 11 sondeos a partir de 1952 descubriendo nueva masa y prolongando la mineralización hacia levante.

## 3.3.1.3 Mina Cibeles

Esta situada al E de Campanario, posee un par de pozos con pirita en la escombrera. En uno de ellos se cortó el mineral a 18 m. de profundidad. En las proximidades hay pequeños niveles de tobas ácidas gossinizadas. Todo el conjunto arma en tobas cuarzo-queratofídicas esquistosas profídicas de dirección N115° y 75°N de buzamiento. ENADIMSA dio dos sondeos en la zona.

#### 3.3.1.4 Mina Cruz Infante

Se sitúa a 1000 m. de la anterior, en el extremo mas oriental del grupo. Posee una decena de pozos, algunos cegados, otros profundos a juzgar por el volumen de las escombreras y una pequeña montera de gossan. Todo ello en tobas ácidas esquistosas porfídicas de dirección N105° y 80°N de buzamiento. ENADIMSA dio 4 sondeos.

## 3.3.2 Yacimientos de Manganeso

Solo se puede citar la Mina Geraldo o Mellizos que se sitúa a unos 800 m. al Oeste de la Mina Descamisada y es la más cercana a la zona de estudio.

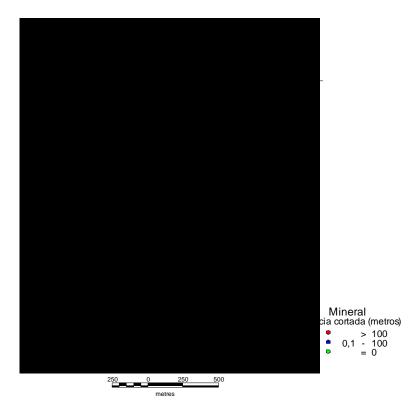
Se sitúa en la Formación Manganesífera y se presenta asociada a jaspes. En la actualidad carece de actividad y se trabajó principalmente la parte superior del depósito (óxidos y peróxidos) y carbonatos de la inferior.

## 3.4 Muestreo y análisis

Se ha planteado una campaña de muestreo de suelos en 3 perfiles cubriendo la zona donde la campaña de sondeos de ENADIMSA indica la existencia de mineralizaciones profundas de . En total se tomaron 59 muestras. La figura 3.2 representa la distribución de los perfiles de muestreo sobre la foto aérea de la zona y en la figura 3.3 se puede observar la distribución de los perfiles sobre un mapa topográfico. En ella se incluyen los sondeos realizados por ENADIMSA en la década de los 50.



Figura 3.2.- Muestreo geoquímico sobre la foto aérea de la zona.



Area de Masa Valverde (Huelva)

Figura 3.3.- Situación de los perfiles y sondeos en la zona de estudio

Los perfiles de muestreo se adaptaron a la situación de los sondeos, separaron unos 250 metros entre el perfil 1 y 2 y unos 900 m. con el 3º perfil. La distancia entre muestras fue de 50 metros. Las muestras se tomaron sobre suelos secos (sin lluvia previa de al menos 48 horas) y se recolectó 2 kg. por muestra en el horizonte-B del suelo, a una profundidad entre 5-20 cm. Los suelos son residuales de arena gruesa sobre roca de pizarras y grauwacas. La potencia de los suelos es inferior a 0,5 m. de espesor y están derivados de una roca madre pizarrosa. Los datos meteorológicos para la comprobación de una correcta aplicación del método indican que la región de muestreo posee una pluviometría de 570 mm/año, con una humedad y temperatura media del 35% y 25°C respectivamente en la época del año en que se efectuó el muestreo.

Para el análisis de las muestras se requiere un secado y tamizado a fin de homogeneizar el tamaño de grano. Una técnica común en los estudios geoquímicos es realizar tamizar una parte de las muestras a diferentes fracciones granulométricas para decidir cual es la granulometría que permite obtener la mejor representación de los contenidos en elementos químicos. Esta es una de las tareas que se realiza en una campaña piloto. En este caso se seleccionó el perfil 1, situado en la parte más oriental de la zona, que se superpone a tres sondeos, para realizar dicho estudio granulométrico.

Se tamizaron las 19 muestras con las siguientes fracciones: <250, 250-177, 177-125, 125-63, >63 micras.

Las muestras obtenidas se enviaron a analizar a los laboratorios de Actlabs (Canadá), donde poseen las técnicas necesarias para realizar los análisis extracción selectiva de

lixiviación enzimática. En los listados 3.1.1 - 3.1.4 se presentan los resultados de dicho análisis. Paralelamente, se analizaron por activación neutrónica y espectometría de emisión plasma con acoplamiento inductivo para ver los resultados utilizados en la geoquímica convencional en superficie (listado 3.2).

Por tratarse de una zona con mineralizaciones de sulfuros masivos, se seleccionaron Cu, Pb y Zn como elementos que se están investigando para la comparación de resultados según la granulometría aplicada. En las figuras 3.4a – 3.4f se representan los contenidos de Cu, Pb y Zn en las 5 granulometrías de las 19 muestras analizadas por Lixiviación Enzimática e ICP+INAA.

En los gráficos se puede observar que en general el contenido decae con las granulometrías mas finas. Entre 63 y 177 micras se obtiene la representación mas equilibrada, por lo que se decidió tamizar a 177 micras, que, aun siendo una fracción bastante fina, tiene valores suficientemente altos para la interpretación geoquímica.

Se realizó un tamizado de la fracción inferior a 177 micras y se enviaron a analizar las 145 muestras tamizadas a Actlabs por los siguientes métodos:

- 61 elementos (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zr y Zn) por extracción selectiva con lixiviazión enzimática. Los resultados se obtuvieron en partes por billón (ppb) y la metodología de análisis implica que para el Cl, Hg, Ti, Cr. Li y Sc se diera un resultado semicuantitativo.
- 49 elementos (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg, Ir, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Se, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn) por activación neutrónica (INAA) y espectrometría de emisión plasma con acoplamiento inductivo (ICPAES) Los resultados se dieron en partes por millón (ppm) excepto el Au (ppb) y Al, Ca, Fe, Mg, Na, P, S y Ti en tanto por ciento (%).

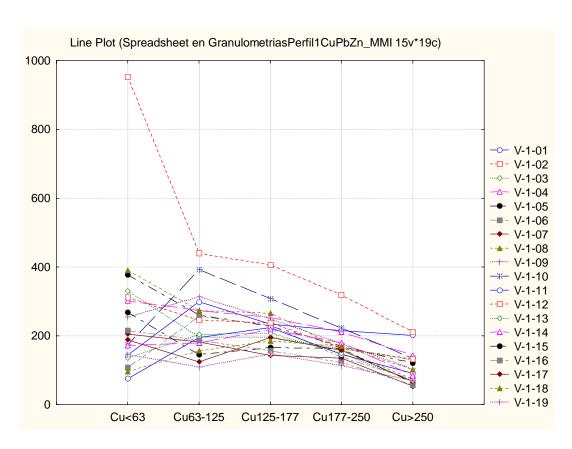


Figura 3.4a.- Contenidos en Cu analizado por lixiviación enzimática para diversas granulometrías

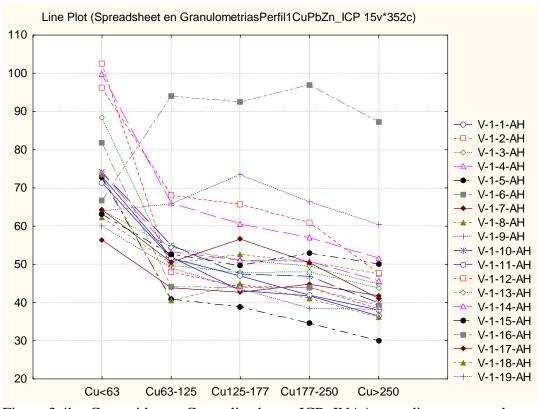


Figura 3.4b.- Contenidos en Cu analizado por ICP+INAA para diversas granulometrías

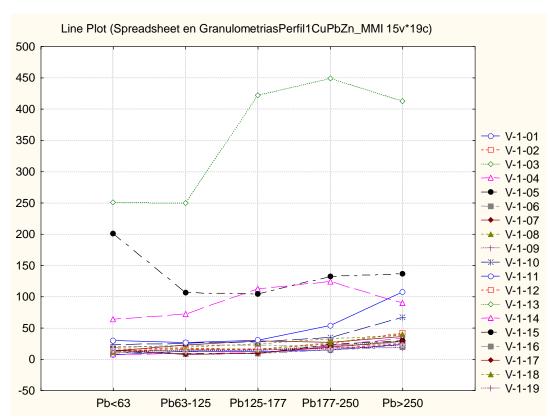


Figura 3.4c.- Contenidos en Pb analizado por lixiviación enzimática para diversas granulometrías

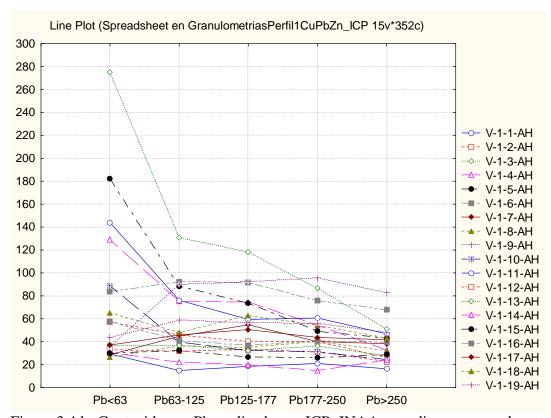


Figura 3.4d.- Contenidos en Pb analizado por ICP+INAA para diversas granulometrías

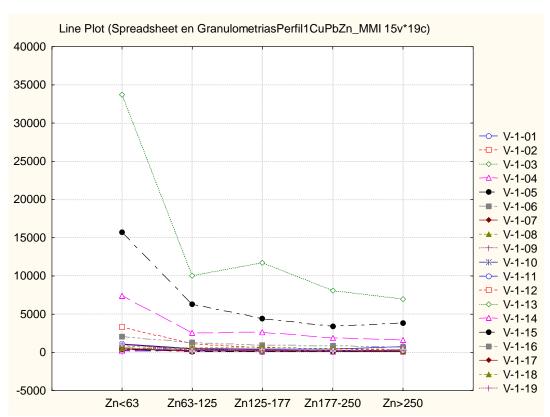


Figura 3.4e.- Contenidos en Zn analizado por lixiviación enzimática para diversas granulometrías

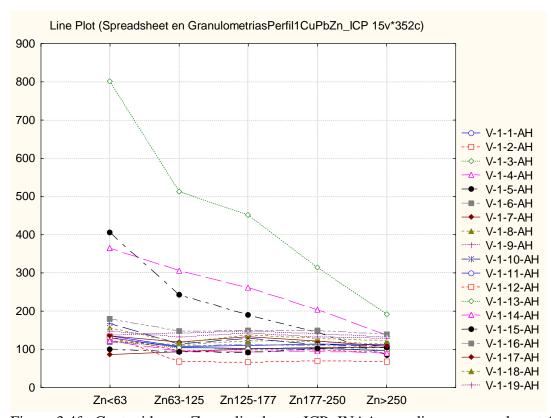


Figura 3.4f.- Contenidos en Zn analizado por ICP+INAA para diversas granulometrías

## 3.5 Método por lixiviación enzimática (MMI)

## 3.5.1 Tratamiento estadístico

En los listados 3.3.1 - 3.3.4 se muestran los resultados de los análisis por lixiviación enzimática de las 59 muestras a tratar.

Se efectuó la estadística elemental de estos resultados, con los cálculos de máximo, median, mediana, desviación estándar más cálculo del valor de fondo con el histograma y el contraste (Valor máximo / valor de fondo).

En las tablas 3.1a – 3.1h se representan los resultados de la estadística elemental sobre diversos grupos de elementos (los platínidos no se representan por estar todos los valores en el límite de detección)

	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
máximo	312	1470	3250	10,9	339
media	131	212	90	1,79	63
mediana	130	171	31	1,45	26
desv. Std.	55	197	419	1,53	45
fondo	60	100	30	0,80	40
contraste	5	15	108	14	8

#### 3.1a.- Parámetros estadísticos de los elementos metales base

	Ga	Ge	Ag	In	Sn	TI	Bi	Co
máximo	20	1,6	N/A	0,1	57,1	1,7	N/A	896
media	8	0,57	N/A	0,03	2,30	0,29	N/A	427
mediana	7	0,50	N/A	0,03	1,27	0,23	N/A	371
desv. Std.	4	0,25	N/A	0,02	7,28	0,28	N/A	207
fondo	4	0,30	N/A	0,02	1,50	0,10	N/A	200
contraste	5	5	N/A	6	38	17	N/A	4

## 3.1b.- Parámetros estadísticos de los elementos metales base (continuación)

	CI	Br	I	V	As	Se	Мо
máximo	92900	414	472	146	184	10,4	63,5
media	16565	206	163	70	51	4,5	13,4
mediana	13500	192	136	67	45	4,4	10,1
desv. Std.	13091	80	93	18	29	2,0	10,8
fondo	8000	120	60	50	20	1,0	5,0
contraste	12	3	8	3	9	10	13

3.1c.- Parámetros estadísticos de los elementos de oxidación

	Sb	Te	W	Re	Au	Hg	Th	U
máximo	118	N/A	3,9	0,021	0,031	N/A	7,0	4,7
media	7	N/A	0,69	0,007	0,007	N/A	2,49	2,29
mediana	5	N/A	0,54	0,005	0,005	N/A	2,14	2,04
desv. Std.	15	N/A	0,56	0,003	0,005	N/A	1,23	0,95
fondo	4	N/A	0,40	0,005	0,005	N/A	1,10	1,20
contraste	30	N/A	10	4	6	N/A	6	4
3.1d Parám	etros estad	ísticos de l	os eleme	entos de	oxidación	(continuaci	ón)	
	La	Се		Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
máximo	9,0	33	4	4,3	22,9	8,4	2,8	9,6
media	3,32	11		1,4	6,9	2,6	0,8	2,7
mediana	2,81	9	•	1,2	5,6	2,2	0,7	2,3
desv. Std.	1,64	6	(	0,8	4,2	1,7	0,5	1,8
fondo	1,50	5	(	0,6	3,0	1,0	0,3	0,8
		_		7	8	8	9	12
contraste	6	7					ŭ	
	etros estadi	ísticos de lo		entos de	tierras rara	s		
3.1e Parám	etros estadi Tb	ísticos de lo Dy		entos de Ho	tierras rara Er	s Tm	Yb	Lu
3.1e Parámo máximo	etros estadi Tb 1,7	ísticos de lo Dy 8,7		entos de Ho 1,8	tierras rara Er 4,7	Tm 0,6	Yb 4,3	Lu 0,7
3.1e Parámo máximo media	etros estadi Tb 1,7 0,5	ísticos de lo Dy 8,7 2,6		entos de Ho 1,8 0,5	tierras rara Er 4,7 1,5	Tm 0,6 0,20	Yb 4,3 1,4	Lu 0,7 0,22
3.1e Parámo máximo media mediana	etros estadi Tb 1,7 0,5 0,4	ósticos de le Dy 8,7 2,6 2,1	(	entos de Ho 1,8 0,5 0,4	tierras rara Er 4,7 1,5 1,2	Tm 0,6 0,20 0,17	Yb 4,3 1,4 1,2	Lu 0,7 0,22 0,18
3.1e Parámo máximo media mediana desv. Std.	Tb 1,7 0,5 0,4 0,3	fisticos de le Dy 8,7 2,6 2,1 1,7	(	entos de Ho 1,8 0,5	tierras rara Er 4,7 1,5	Tm 0,6 0,20	Yb 4,3 1,4	Lu 0,7 0,22 0,18 0,14
3.1e Parámo máximo media mediana	etros estadi Tb 1,7 0,5 0,4	ósticos de le Dy 8,7 2,6 2,1	(	entos de Ho 1,8 0,5 0,4 0,3	Er 4,7 1,5 1,2 0,9	Tm 0,6 0,20 0,17 0,12	Yb 4,3 1,4 1,2 0,8	Lu 0,7 0,22 0,18
3.1e Parámo máximo media mediana desv. Std. fondo contraste	Tb 1,7 0,5 0,4 0,3 0,2 8	Oxide de la Dy 8,7 2,6 2,1 1,7 1,0 9		entos de Ho 1,8 0,5 0,4 0,3 0,2 9	Er 4,7 1,5 1,2 0,9 0,5 9	Tm 0,6 0,20 0,17 0,12 0,10 6	Yb 4,3 1,4 1,2 0,8 0,5	Lu 0,7 0,22 0,18 0,14 0,07
máximo media mediana desv. Std. fondo contraste 3.1f Paráme	tros estadi Tb 1,7 0,5 0,4 0,3 0,2 8 etros estadí	Dy 8,7 2,6 2,1 1,7 1,0 9	os eleme	entos de Ho 1,8 0,5 0,4 0,3 0,2 9 entos de f	Er 4,7 1,5 1,2 0,9 0,5 9 tierras raras	Tm 0,6 0,20 0,17 0,12 0,10 6	Yb 4,3 1,4 1,2 0,8 0,5 9	Lu 0,7 0,22 0,18 0,14 0,07
máximo media mediana desv. Std. fondo contraste 3.1f Paráme	tros estadi Tb 1,7 0,5 0,4 0,3 0,2 8 etros estadí Ti 2640	(sticos de le Dy 8,7 2,6 2,1 1,7 1,0 9 (sticos de le Zr 91	os eleme Nb 7,5	entos de Ho 1,8 0,5 0,4 0,3 0,2 9 entos de t	Er 4,7 1,5 1,2 0,9 0,5 9 tierras raras	Tm 0,6 0,20 0,17 0,12 0,10 6	Yb 4,3 1,4 1,2 0,8 0,5 9	Lu 0,7 0,22 0,18 0,14 0,07
máximo media mediana desv. Std. fondo contraste 3.1f Paráme máximo media	tros estadi Tb 1,7 0,5 0,4 0,3 0,2 8 etros estadí Ti 2640 661	Dy 8,7 2,6 2,1 1,7 1,0 9 Sticos de la Zr 91 38	os eleme Nb 7,5 2,09	entos de Ho 1,8 0,5 0,4 0,3 0,2 9 entos de 1 2,7 1,1	tierras rara Er 4,7 1,5 1,2 0,9 0,5 9 tierras raras	Tm 0,6 0,20 0,17 0,12 0,10 6 7 36 11	Yb 4,3 1,4 1,2 0,8 0,5 9	Lu 0,7 0,22 0,18 0,14 0,07
máximo mediana desv. Std. fondo contraste 3.1f Parámo máximo media mediana	Tb 1,7 0,5 0,4 0,3 0,2 8 etros estadí Ti 2640 661 602	Sticos de le Dy 8,7 2,6 2,1 1,7 1,0 9 Sticos de le Zr 91 38 34	Nb 7,5 2,09 2,00	entos de Ho 1,8 0,5 0,4 0,3 0,2 9 entos de 1 2,7 1,1	tierras rara Er 4,7 1,5 1,2 0,9 0,5 9 tierras raras f Ta 7 0,6 1 0,21 0 0,20	Tm 0,6 0,20 0,17 0,12 0,10 6 7 36 11 3	Yb 4,3 1,4 1,2 0,8 0,5 9  Cr 23 5,19 3	Lu 0,7 0,22 0,18 0,14 0,07
3.1e Parámo máximo media mediana desv. Std. fondo contraste 3.1f Parámo máximo media	tros estadi Tb 1,7 0,5 0,4 0,3 0,2 8 etros estadí Ti 2640 661	Dy 8,7 2,6 2,1 1,7 1,0 9 Sticos de la Zr 91 38	os eleme Nb 7,5 2,09	entos de Ho 1,8 0,5 0,4 0,3 0,2 9 entos de 1 2,7 1,1	Er 4,7 1,5 1,2 0,9 0,5 9 tierras raras f Ta 7 0,6 1 0,21 0 0,20 5 0,08	Tm 0,6 0,20 0,17 0,12 0,10 6 7 36 11	Yb 4,3 1,4 1,2 0,8 0,5 9	Lu 0,7 0,22 0,18 0,14 0,07

## 3.1g.- Parámetros estadísticos de los elementos incompatibles

	Li	Be	Sc	Mn	Rb	Sr	Cs	Ba
máximo	238	7	27	177000	137	1440	9,8	6590
media	42	4	15	62668	58	823	3,0	868
mediana	30	4	13	54700	54	782	2,5	614
desv. Std.	42	1	5	35998	26	275	2,2	979
fondo	18	2	10	20000	25	300	0,8	200
contraste	13	3	3	9	5	5	12	33

## 3.1h.- Parámetros estadísticos de los elementos litófilos

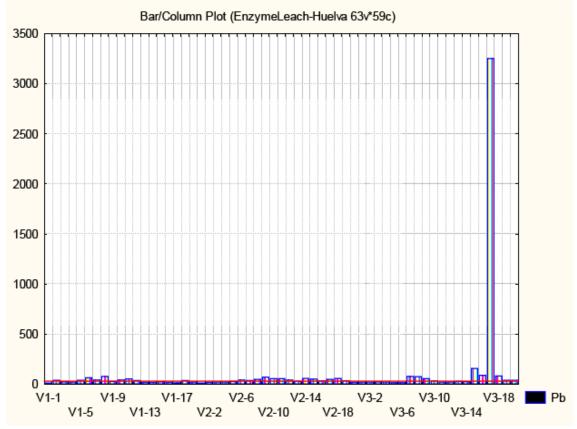


Figura 3.5a.- Distribución de valores del Pb con valor de fondo

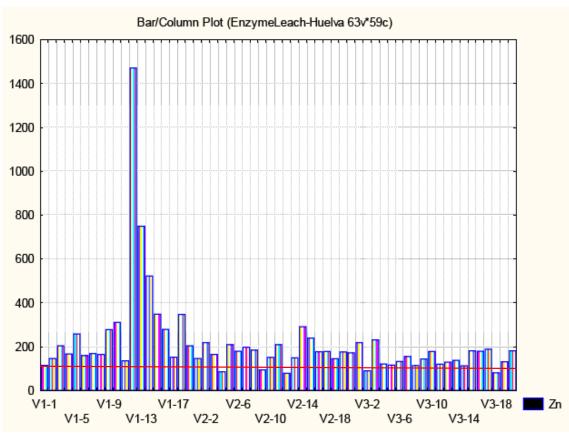


Figura 3.5b.- Distribución de valores de Zn con valor de fondo

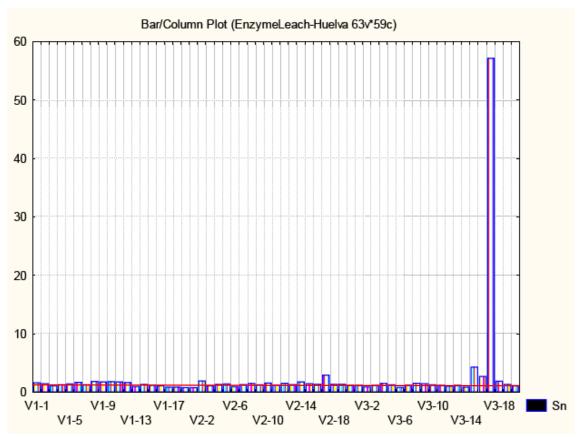


Figura 3.5c.- Distribución de valores de Sn con valor de fondo

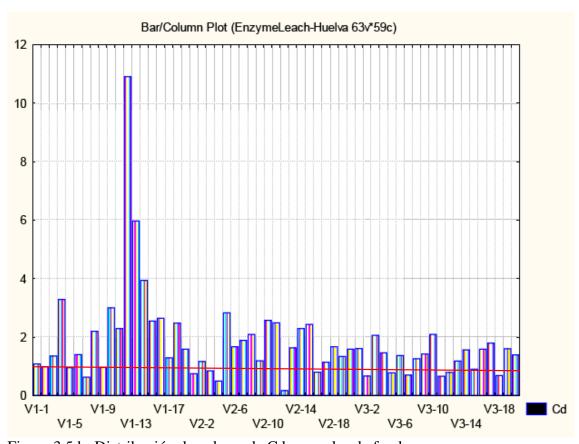


Figura 3.5d.- Distribución de valores de Cd con valor de fondo

De todos estos datos se puede resumir que se han detectado valores en 53 de los 61 elementos analizados. En la mayoría de elementos se observa un contraste moderado entre el fondo y el valor máximo exceptuando los de Pb (108), Zn, Cd, Sn y Tl de los metales (sobre todo en Zn y Pb), Cl , Mo y Re en los elementos de oxidación, Ce en las tierras raras y Li y Rb en los elementos litófilos.

En las figuras 3.6a – 3.6m se representan los histogramas de todos los elementos analizados por lixiviación enzimática agrupados por tipos (metales base, oxidación, tierras raras, incompatibles y litófilos). (En el informe solo se representa la figura 6a, estando las restantes en el tomo de figuras)

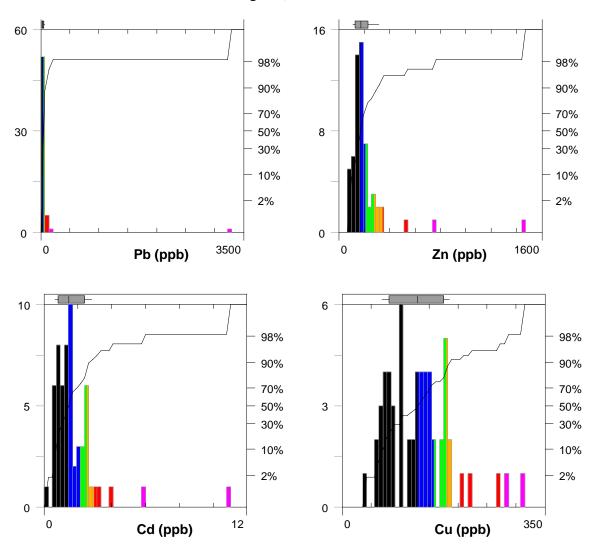


Figura 3.6a.- Histogramas del Pb, Zn, Cd y Cu analizado por lixiviación enzimática.

Tratándose de un área con yacimientos de sulfuros masivos complejos , es lógico que los contrastes de estos elementos sean muy elevados (hasta 108 en Pb) existiendo valores anómalos claramente separados del resto del histograma.

## 3.5.2 Mapas de distribución

Para la representación cartográfica de los valores, se han realizado mallas por krigeage con un espaciado de 18,6x18,6 m., utilizando para la distribución de colores la ecualización del histograma.

Las figuras 3.7 a 3.58 representan las distribuciones de valores por krigeage de los elementos analizados por lixiviación enzimática. Se ha utilizado como base de referencia la altimetría e hidrografía, y las curvas envolventes a un corte de mineral en el sondeo de 0,1 a 10 m. y superior a esta cantidad.

Cabe destacar las figuras 3.7 (As), 3.12 (Cd), 3.18 (Cu), 3.36 (Pb), 3.44 (Sn), 3.49 (Ti) y 3.57 (Zn)

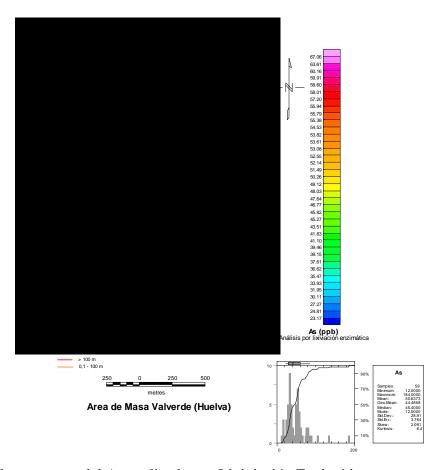


Figura 3.7.- Mapa de contornos del As analizado por Lixiviación Enzimática.

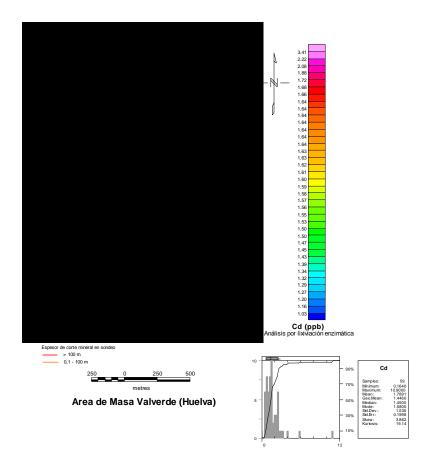


Figura 3.12.- Mapa de contornos del Cd analizado por Lixiviación Enzimática.

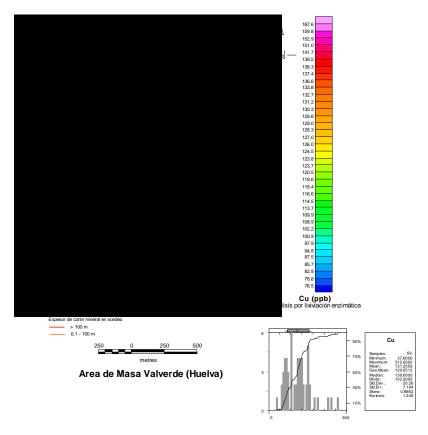


Figura 3.18.- Mapa de contornos del Cu analizado por Lixiviación Enzimática.

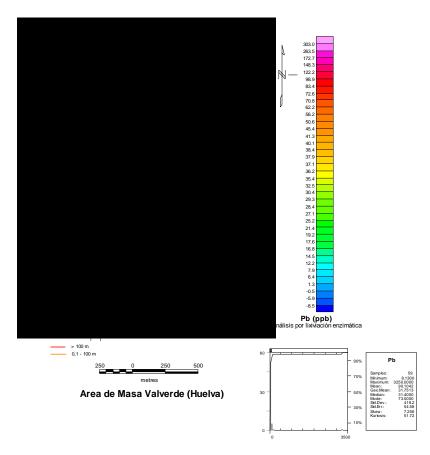


Figura 3.36.- Mapa de contornos del Pb analizado por Lixiviación Enzimática.

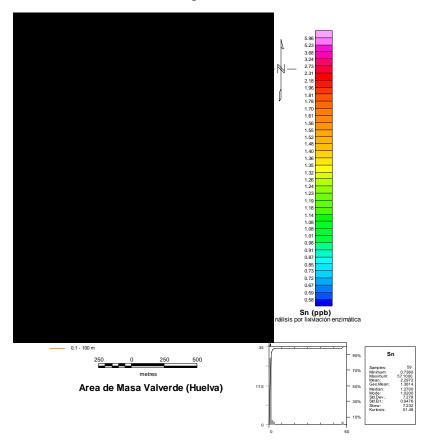


Figura 3.44.- Mapa de contornos del Sn analizado por Lixiviación Enzimática.

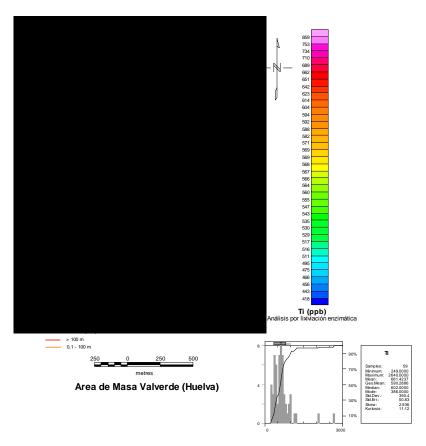


Figura 3.49.- Mapa de contornos del Ti analizado por Lixiviación Enzimática.

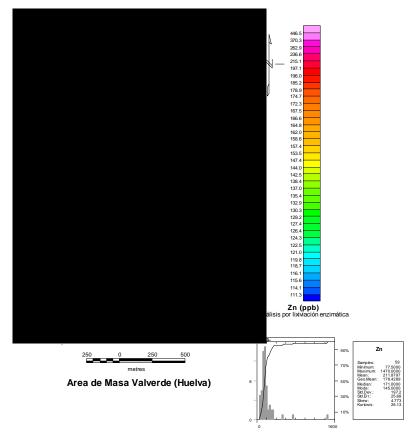


Figura 3.57.- Mapa de contornos del Zn analizado por Lixiviación Enzimática.

#### 3.5.2.1 Sulfuros complejos (Cu, Pb, Zn)

El Cu, según puede apreciarse en la figura 3.18, tiene una acumulación en la zona SE coincidiendo con el sector SE del área con corte de mineral en sondeo superior a 100 m. La forma y orientación de la distribución coincide con dicha área, por lo que método parece bastante efectivo. Hay que notar que existe otra acumulación en la zona N que queda fuera de los sondeos para su comprobación. El Pb (figura 3.36) aparece sobre esta misma zona y es interesante notar la correspondencia del límite de la zona de sondeos positivos con un cambio en los contenidos de Pb sobre el valor de la mediana (31 ppm).

El Zn, representado en la figura 3.57, tiene un comportamiento diferente a los anteriores, distribuyéndose en valores altos en la zona E-SE con un epicentro en el límite de la zona de estudio.

#### 3.5.2.2 Otros metales base

El Cd, Cu, Ti y Zn poseen una acumulación de valores en el sector central de los perfiles 1 y 2. Es de destacar la coincidencia de distribución y contraste elevado del Pb (108) y Sn (38) con un núcleo elevado en contenido entre las muestras 13 a 19 del perfil 3º (situado al norte).

#### 3.5.2.3 Elementos de oxidación

El Sb, con un elevado contraste (30) tiene similitud en su distribución al Pb y Sn.

## 3.5.2.4 Elementos litófilos

Los elementos litófilos poseen una orientación en su distribución de NW-SE que corresponde, en general, con las grandes estructuras tectónicas de la zona. Esto resulta muy espectacular en el Cs con valores elevados en la zona de los perfiles y bajos al NE y SW del mapa.

#### 3.6 Método convencional (ICP+INAA)

Paralelamente al estudio de los análisis de los suelos por lixiviación enzimática, se ha realizado un análisis geoquímico convencional de los mismos materiales para efectuar una comparación de las técnicas.

Se han analizado 49 elementos (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg, Ir, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Se, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn) por activación neutrónica (INAA) y espectrometría de emisión plasma con acoplamiento inductivo (ICPAES).

#### 3.6.1 Tratamiento estadístico

En el listado 3.4 se muestran los resultados de los análisis por ICP+INAA de las 59 muestras.

Se ha efectuado la estadística elemental de estos resultados, con los cálculos de máximo, media, mediana, desviación estándar más cálculo del valor de fondo con el histograma y el contraste (Valor máximo / mediana) y en la tabla 3.2 se representan los resultados.

En las figuras 3.59a – 3.59h se muestran los histogramas de los elementos analizados.

Es de destacar que tanto el Zn como el Pb tienen un contraste mucho menor que en los análisis efectuados por lixiviación enzimática (2 y 4 respectivamente)

En la figura 3.60 se puede observar la comparación de los histogramas del Zn y el Pb por ambas técnicas. En el se puede observar el mayor contraste obtenido por las técnicas del MMI frente a los análisis convencionales.

## 3.6.2 Mapas de distribución

Para la representación cartográfica de los valores, se ha utilizado la misma técnica de generación de mallas por krigeage con un espaciado de 18,6x18,6 m., Para la distribución de colores se ha usado la ecualización del histograma.

Las figuras 3.61 a 3.106 representan las distribuciones de valores por krigeage de los elementos analizados por ICP+INAA. Se ha utilizado como base de referencia la altimetría e hidrografía, y las curvas envolventes a un corte de mineral en el sondeo de 0,1 a 10 m. y superior a esta cantidad.

En el informe se destaca la representación de los mapas del As (fig. 3.63), Au (fig. 4.64), Cd (fig. 3.69), Cu (fig. 3.74), La (fig. 3.79), Pb (fig. 3.88), S (fig. 3.90), Sn (fig. 3.95), Ti (fig. 3.100) y Zn (fig 3.106).

	Maximo	Media	Mediana	Std.Dev.	Contraste
Ag	3,01	0,34	0,30	0,27	10
ΑĬ	5,53	3,28	3,25	0,49	2
As	32,90	12,51	12,10	3,54	3
Au	15,00	2,81	2,00	1,87	8
Ва	665,00	299,38	300,00	74,17	2
Be	4,32	2,36	2,32	0,55	2
Bi	4,14	2,10	2,00	0,30	2
Br	37,60	17,05	15,50	6,30	2
Ca	21,08	2,53	0,84	4,43	25
Cd	1,91	0,93	0,89	0,35	2
Ce	94,00	67,30	67,50	9,75	1
Со	10,00	4,16	4,00	1,49	3
Cr	84,00	35,44	34,00	9,22	2
Cs	14,00	5,72	5,00	1,48	3
Cu	54,14	10,28	8,82	5,51	6
Eu	1,80	0,96	1,00	0,24	2
Fe	3,14	1,46	1,43	0,39	2
Hf	12,50	8,72	9,00	1,68	1
Hg	1,00	1,00	1,00	0,00	1
Ir	5,00	5,00	5,00	0,00	1
K	2,65	1,62	1,60	0,00	
	42,15	31,13	31,35	4,18	2 1
La Lu	0,63	0,48	0,49	0,08	1
Mg	0,83	0,48	0,49	0,08	
Mn	628,18	229,08	210,54	110,98	2
Mo	13,00	3,23	3,00	1,97	3
Na	0,67	0,46	0,47	0,08	
Nd	40,00	23,27	23,00	4,88	1
Ni	24,40	10,55	9,73	3,73	2
P	•	•			3
	0,19	0,08	0,08	0,03	2
Pb	170,45	44,56	40,08	18,43	4
Rb S	150,50	100,40	101,00	17,31	1
	0,12	0,06	0,05	0,02	2
Sb	15,55	1,29	1,15	1,23	14
Sc	9,25	4,66	4,40	1,10	2
Se	5,00	3,01	3,00	0,17	2
Sm	6,50	4,13	4,10	0,75	2
Sn C-	0,02	0,01	0,01	0,00	2
Sr Ta	313,53	72,92	53,02	54,91	6
Ta	2,50	1,21	1,15	0,50	2
Tb	1,00	0,57	0,50	0,12	2
Th —	15,80	11,85	11,90	1,52	1
Ti	0,58	0,42	0,43	0,07	1
U	4,70	3,33	3,40	0,55	1
V	107,28	49,28	47,10	13,53	2
W	5,00	1,55	1,00	0,94	5
_Y	25,43	12,21	11,62	2,99	2
Yb	4,20	3,16	3,20	0,51	1
Zn	304,06	138,49	127,19	51,94	2

Tabla 3.2.- Parámetros estadísticos elementales

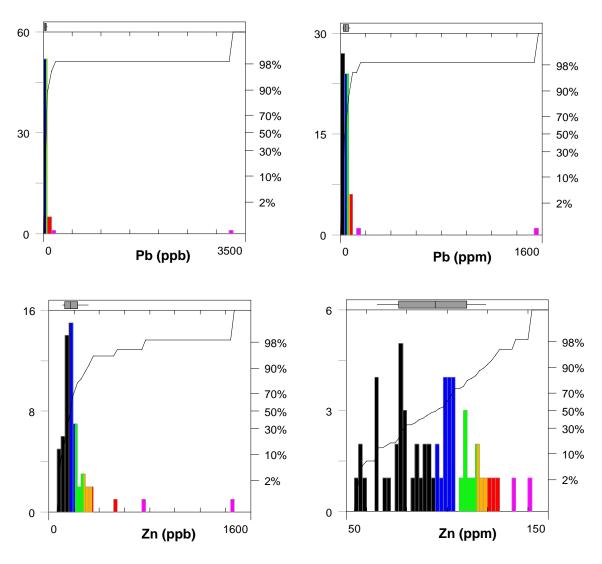


Figura 3.60.- Comparación de histogramas del Zn y Pb analizado por MMI (izquierda) e ICP+INAA (derecha).

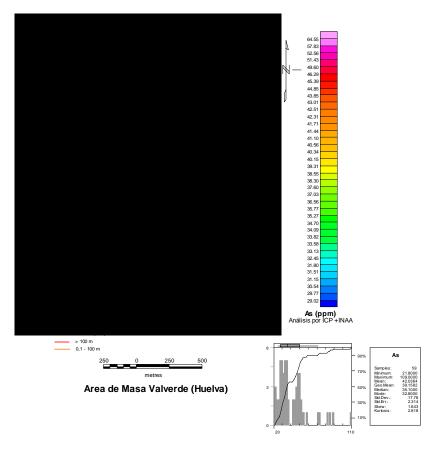


Figura 3.63.- Mapa de contornos por krigeage de As analizado por ICP+INAA.

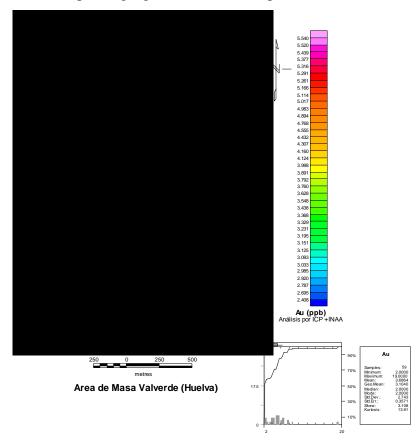


Figura 3.64.- Mapa de contornos por krigeage de Au analizado por ICP+INAA.

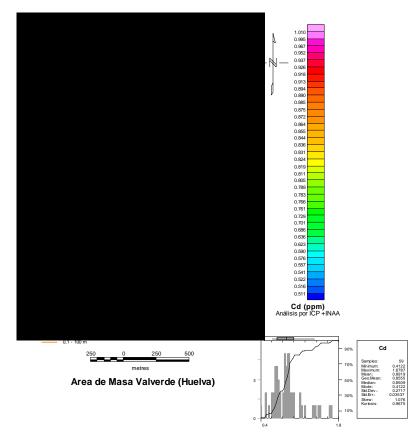


Figura 3.69.- Mapa de contornos por krigeage de Cd analizado por ICP+INAA.

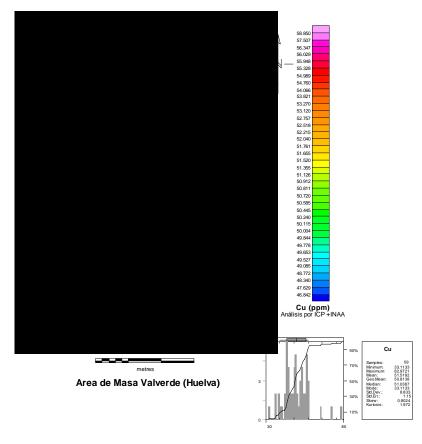


Figura 3.74.- Mapa de contornos por krigeage de Cu analizado por ICP+INAA.

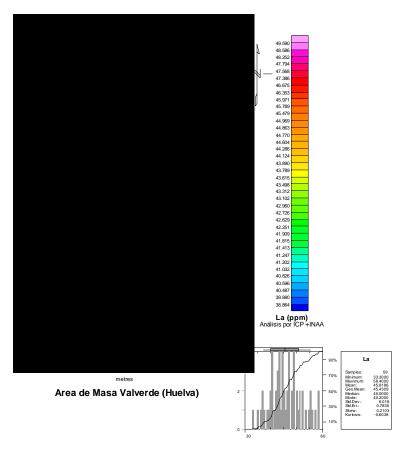


Figura 3.79.- Mapa de contornos por krigeage de La analizado por ICP+INAA.

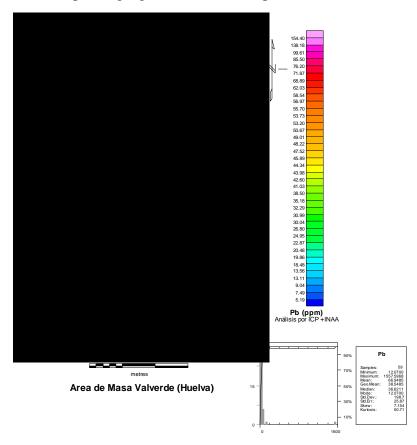


Figura 3.88.- Mapa de contornos por krigeage de Pb analizado por ICP+INAA.

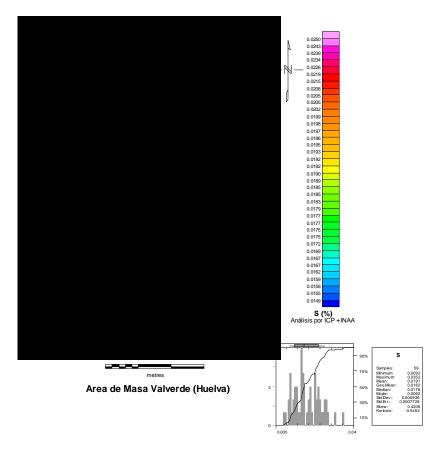


Figura 3.90.- Mapa de contornos por krigeage de S analizado por ICP+INAA.

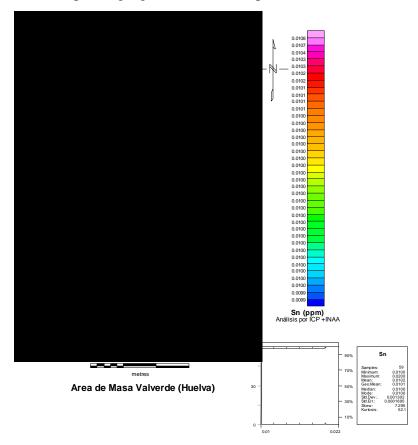


Figura 3.95.- Mapa de contornos por krigeage de Sn analizado por ICP+INAA.

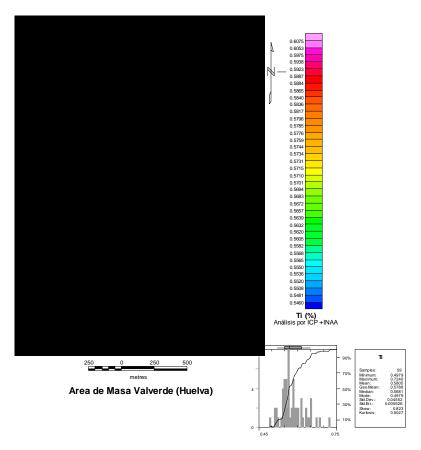


Figura 3.100.- Mapa de contornos por krigeage de Ti analizado por ICP+INAA.

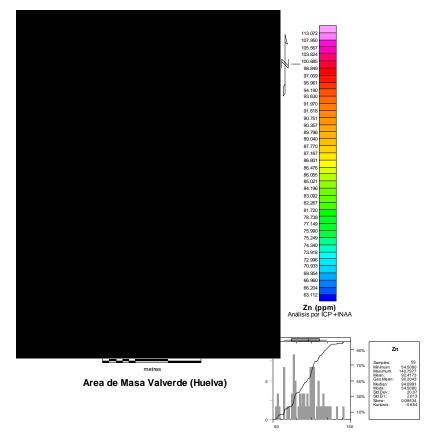


Figura 3.106.- Mapa de contornos por krigeage de Zn analizado por ICP+INAA.

### 3.6.3 Conclusiones

La zona de Masa Valverde, al tratarse de una zona de sulfuros masivos investigada y explotada por MAYASA y posteriormente abandonada, hace muy interesante la realización de este estudio, para ver las posibilidades de futuros estudios que pudiesen delimitar yacimientos potencialmente explotables.

Los valores de contraste sobre fondo en los análisis por lixiviación enzimática son extraordinariamente altos en el caso del Plomo (108), contra 4 en análisis convencionales de suelos, y bastante altos en Estaño (32 contra 2), Zinc (15 contra 2) y Cd (14 contra 2). Todos estos elementos hubiesen pasado desapercibidos en un estudio geoquímico con análisis convencionales (ICP+INAA).

En lo referente a la distribución de valores en el mapa existen dos tendencias dentro de los sulfuros complejos: Cobre y Zinc en el SE y N de la zona de estudio y Plomo en la parte N-NW. El elemento que mejor se adapta a lo previsible con los sondeos previos de MAYASA es el Cobre, que por otra parte no ofrece un contraste muy elevado en los análisis por lixiviación enzimática (5 contra 6).

Con lo expuesto, se aconsejaría una ampliación del estudio por el SE o E hacia el anticlinal de Los Cristos, donde existen mineralizaciones conocidas de sulfuros complejos.

### 5. INTEGRACION DE DATOS

### 5.1 Introducción

En la década de los 80, la agrupación MAYASA, ITGE y ENCASUR realizó un intenso trabajo de exploración geoquímica en la zona Centro Ibérica (Macizo Hespérico) enfocado a la investigación de recursos minerales en dicha área. (MAYASA-ITGE-ENCASUR, 1990) y (MAYASA-ITGE-ENCASUR, 1993). En el área de Geoquímica la empresa operadora fue MAYASA. Este estudio comprendía las reservas de "Valdelacasa", "Guadalupe" y "Alcudia". Los objetivos fundamentales en aquella fase eran la investigación y exploración de fosfatos y la investigación de sustancias metálicas. En la figura 5.1 se muestran las reservas con la cartografía 1:50.000.

Se tomaron más de 51.000 muestras de modo sistemático sobre la red de drenaje de 29 hojas topográficas 1:50.000 y se analizaron 22 elementos químicos en los laboratorios de MAYASA. El tratamiento se realizó por hojas 1:50.000 individualizadas o abarcando ciertas áreas, pero no se realizó un estudio global de toda el área cubierta.

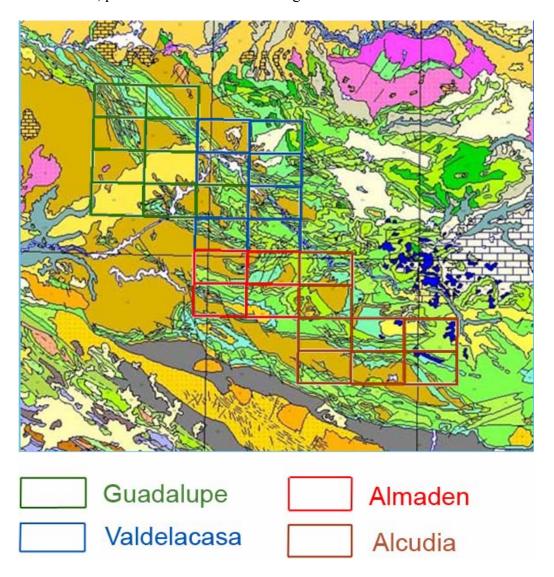


Figura 5.1.- Reservas de la zona de estudio

Recientemente, el IGME ha realizado unos estudios previos donde se ha podido comprobar una falta de coherencia de los resultados analíticos y problemas en la representación geoquímica de contenidos de los elementos químicos en los límites de las hojas 1:50.000, lo que impide realizar una interpretación regional conjunta de todas ellas. Todo esto es consecuencia del tratamiento y análisis individual de cada una de las hojas.

En este trabajo se han seleccionado las para su estudio en dos unidades:

- Alcudia, situado al sur de la zona,
- Valdelacasa y Guadalupe que ocupan el centro y norte del área de estudio.

La reserva de Almaden no se ha incluido en este estudio.

### 5.2 Metodología

Tras realizar estudios bibliográficos sobre las técnicas de nivelación y normalización de datos geoquímicos (Daneshfar, B. y Cameron, E., 1998) y contando con la existencia de duplicados de las muestras obtenidas en las diversas campañas del proyecto, se eligió como ajuste el nivelado paramétrico.

De las 51.000 muestras tomadas originariamente, se guardaron duplicados en la litoteca del IGME en Peñarroya. Para la nivelación de los datos se ha realizado un muestreo aleatorio, repartido por hojas y litologías, del 2% aproximadamente. Estas muestras fueron enviadas a los laboratorios ACTLABS para realizarles un análisis multielemental de 52 elementos (Ag, Al, Au, As, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg. Ir, K, La, Li, Lu, Na, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) que incluyen la totalidad de los elementos analizados en las campañas anteriores. Las técnicas analíticas aplicadas han sido las de Activación Neutrónica (INAA) y Espectrometría de Emisión de Plasma (ICPAES).

Se ha realizado una comparación de valores de las concentraciones de las muestras seleccionadas y sus duplicados para obtener un factor de corrección que nivele las desigualdades entre hojas.

Primeramente hay que decidir cuál de las pruebas estadísticas es la más adecuada para analizar un conjunto de datos (Glass, G.V. y Stanley, J.C., 1974). Esta selección depende de varios factores.

Las escalas para medir un conjunto de datos pueden ser:

- <u>Nominal</u>: mide variables cualitativas o categóricas. Deben ser simultáneamente exhaustivas, excluyentes y complementarias.
- Ordinal: mide variables cualitativas o categóricas. Pueden tomar diferentes valores y éstos se pueden ordenar de forma ascendente o descendente.
- De intervalo: la característica es que el cero no indica ausencia de variable.
- <u>De razón</u>: el cero sí indica ausencia de variable

El siguiente paso es decidir qué tipo de nivelación se aplica (paramétrica o no paramétrica) y los requisitos que deben cumplir (figura 5.2).

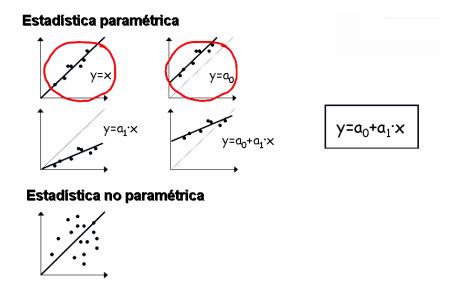


Figura 5.2.- Tipos de estadística

El proceso seguido consta de dos pasos (Thompson, S.K., 2002). En un primer paso se ha determinado qué hojas tienen un comportamiento distinto del resto. El procedimiento seguido para ello ha sido el de la aplicación de una serie de Test de Fisher. Las entradas de estos test consistían en una hipótesis nula en la que todas las hojas responden a un modelo común (hipótesis simple), y una hipótesis alternativa según la cual alguna hoja se diferencia del resto. Para ello se calculan la suma cuadrática de los errores (SCE), los grados de libertad (gdl) y los cuadrados medios de los errores (CME) para ambas hipótesis (fig. 1). Con estos términos podemos determinar el estadístico de prueba F. Si el p-valor es menor o igual que el nivel de significación adoptado ( $\alpha$ =0.01) la hipótesis simple (o nula) es falsa y habría que iterar definiendo unas nuevas hipótesis. Si el p-valor es mayor que el nivel de significación adoptado, la hipótesis simple es cierta.

Una vez determinadas qué hojas eran discordantes con el resto, se procede al segundo paso. Este paso consiste en la corrección de los resultados tratando el problema como el de un muestreo en dos fases, en el que la variable auxiliar es la correspondiente a los resultados históricos y la variable objetivo, los resultados de las muestras duplicadas. La relación entre ambos se ha establecido utilizando estimadores lineales.

Una vez efectuada la nivelación paramétrica se aplican las transformaciones a los datos de cada una de las hojas. Para comprobar el efecto de dicha nivelación se representan los mapas de distribución de contenidos de cada elemento antes y después de las transformaciones. También se comprueba una vez realizada la nivelación, una coherencia a nivel regional con la estructura litológica.

### 5.3 Reserva de Alcudia

En la figura 5.1 se representa la extensión de la reserva de Alcudia. Dicha reserva comprende las hojas 1:50.000 de Santa Elena (862), Solana del Pino (861), Fuencaliente (860), Viso del Marqués (837), Mestanza (836), Brazatortas (835), Tirteafuera (809) y parte de Abenojar (783).

### **5.3.1.-** Geología

En la figura 5.3 se ha representa la geología simplificada de la zona de estudio (reserva de Alcudia) según litologías, que son las que vamos a necesitar para este estudio. Básicamente encontramos en la reserva precámbrico, ordovícico, cuarcita armonicana en la zona de Fuencaliente, terciario y cuaternario y en menor proporción rocas endógenas caracterizadas por granitos y basaltos.

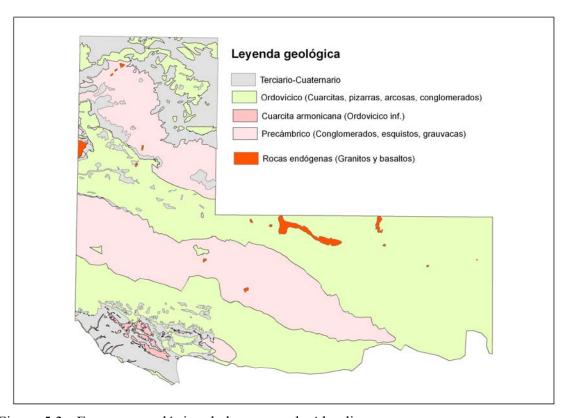


Figura 5.3.- Esquema geológico de la reserva de Alcudia

### **5.3.2.-** Tratamiento de datos

La metodología a seguir, fue en primer lugar, la representación gráfica con SURFER de los datos del proyecto original, identificados como "datos originales", para diferenciarlos de los que se generen más adelante. En las figuras 5.4 a 5.30 se representan los mapas de distribución de valores originales del conjunto de las hojas de la reserva de Alcudia. Podemos destacar las figuras del Fe (figura 5.14) y del Pb (figura 5.22)

Para los duplicados se seleccionaron 40 gramos de cada una de las 183 muestras distribuidas aleatoriamente por todas las hojas y representando todas las litologías. Dichas muestras fueron analizadas para 48 elementos químicos con las técnicas de Activación Neutrónica (INAA) y espectrometría de Emisión de Plasma con Acoplamiento Inductivo (ICPAES), incluyendo los 22 analizados en el proyecto original.

Disponemos los datos en diagramas binarios (plots x,y) y se pueden presentar 4 casos dentro de la nivelación Paramétrica según se puede observar en la figura 5.2:

- a) Los datos se sitúan a lo largo de la bisectriz del primer cuadrante.
- b) Los datos se sitúan a lo largo de una recta paralela a la bisectriz pero desplazada en el origen a<sub>0</sub>.
- c) Los datos se sitúan en una recta con ordenada en el origen y pendiente a<sub>1</sub>.
- d) Los datos se sitúan en una recta con ordenada a<sub>0</sub> y pendiente a<sub>1</sub>.

Los elementos químicos con los que se ha trabajado siguen estos dos casos.

En el caso de normalización No Paramétrica, los datos no tienen correlación ninguna. (Error aleatorio) En este estudio se ha aplicado la nivelación paramétrica.

Las figuras 5.31 a 5.38 se representan los diagramas binarios con los valores originales sobre los duplicados, donde se puede ver la relación de los elementos que han sido analizados sobre los duplicados. Estos diagramas se han realizado independientemente para cada hoja topográfica, al ser esta la unidad de análisis.

Las hipótesis de trabajo serían:

Hipótesis simple \_\_\_\_\_ abarca todas las hojas Hipótesis compleja \_\_\_\_\_ abarca por un lado la hoja 783 y por otro lado "todas las hojas excepto la hoja 783".

El siguiente paso sería calcular el incremento de las sumas de cuadrática de los errores y de los grados de libertad y una vez obtenidos éstos, calcular el incremento de los cuadrados medios de los errores y el CME de la hipótesis compleja. Obtenemos el valor del estadístico con el cociente  $\Delta$ CME y CME<sub>1</sub>. Teniendo en cuenta los grados de libertad y el valor F del estadístico obtenemos un p-valor que si es mayor que 0.01 aceptamos la H<sub>0</sub> y si no es así, se realiza iteraciones hasta conseguirlo.

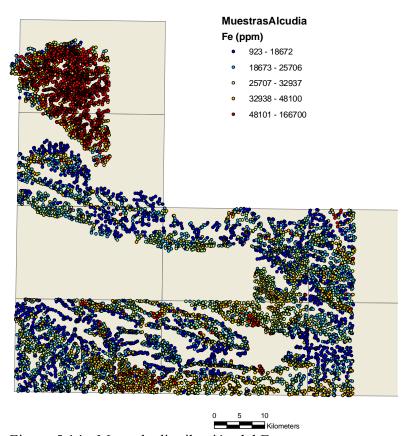


Figura 5.14.- Mapa de distribución del Fe

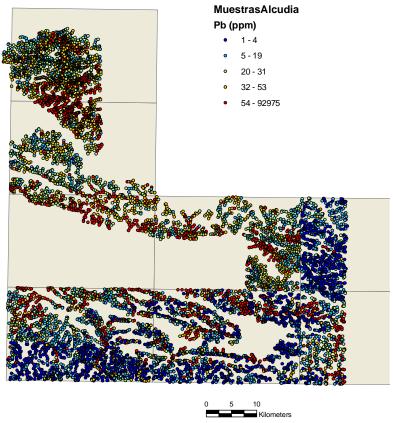


Figura 5.22.- Mapa de distribución del Pb

En las figuras 5.39 a 5.48 se representan los mapas de distribución de los elementos que han sido procesados. Las figuras (a) son los valores originales y (b) después de la transformación. Las principales observaciones a los resultados son las siguientes:

### • Cobalto (Figura 5.39b)

So observa que sólo ha habido un ajuste de valores global, y que en general el elemento no presentaba ninguna anomalía a considerar. El test de hipótesis confirma lo mismo que se puede observar visualmente.

### • Cobre (Figura 5.41))

En la hoja 783 los valores del mapa de duplicados están invertidos y esto se ha corregido. El resto de las hojas se ha mantenido uniforme.

### • Hierro (Figura 5.42)

Comparando el original con los duplicados, se ha ajustado la concentración en la hoja 783 y se ha aumentado la concentración en la hoja 861.

### • Magnesio (Figura 5.43)

Este es un ejemplo en el que se pone de manifiesto el problema de los límites de detección. Para este elemento, en la hoja 783 no se puede aplicar la nivelación. Habría que desechar dicha hoja y volver a analizarla completa. El resto no plantea problemas.

### • Níquel (Figura 5.44)

Es el mismo caso que el Fe para la hojas 783 y 861. Existe un ajuste de la hoja 783 y un aumento de la 861.

### • Plomo (Figura 5.46)

Se ha ajustado en la hoja 783 pero el salto entre las hojas 836 y 837 no se ha podido nivelar por la falta de datos en esa zona.

### • Zinc (Figura 5.48)

Se puede observar que sólo ha habido un ajuste de valores y que en general el elemento no presentaba ninguna anomalía. Es el mismo caso que el Cobalto. Son dos elementos cuyos datos se ajustan a la bisectriz del primer cuadrante.

### **5.3.3.-** Conclusiones

Con la nivelación de los datos se puede realizar un tratamiento e interpretación geoquímica a escala regional, lo que se implica un mejor conocimiento de las distribuciones geoquímicas, de sus fondos y de las anomalías, en relación con la estructuras geológicas presentes en la zona.

Las principales conclusiones son:

- Elementos con solución satisfactoria al aplicar una nivelación paramétrica: Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, P, Pb, V y Zn
- Elementos sin solución satisfactoria al aplicar la nivelación paramétrica: Ag, As, Be, Cd, Hg, Mo, Sb, Sn y W
- Elementos con alguna posible solución con nivelación no paramétrica: Al, Ba, Mn, Ti y Y.

### 5.4 Reservas de Guadalupe y Valdelacasa

En la figura 5.1 se representa la ubicación de las reservas de Guadalupe y Valdelacasa con las hojas 1:50.000 que incluyen. La reserva Guadalupe está formada por las hojas de Jaraicejo (652), Valdeverdeja (653), Aldeacentera (680), Castañar de Ibor (681), Madroñera (706), Logrosán (707), Zorita (731), Valdecaballeros (732) y Castiblanco (733).La reserva Valdelacasa la forman las hojas de Sevilleja de la Jara (682), Espinoso del Rey (683), Santa Quitería (708), Anchuras (709), Villarta de los Montes (734), Herrera del Duque (756) y Puebla de Don Rodrigo (757).

### 5.4.1 Geología

En la figura 5.49 se representa un esquema geológico de la zona de estudio. Las litologías predominantes en la zona de estudio son: gneisses, esquistos, mármoles y vulcanitas del Precámbrico; cuarcitas, pizarras, vulcanitas, calizas y areniscas del Cámbrico inferior; cuarcitas, pizarras, areniscas, vulcanitas y calizas del Ordovícico; areniscas y pizarras del Silúrico; areniscas, pizarras y calizas del Devónico-Carbonífero inferior; conglomerados, areniscas, arcillas calizas y evaporitas del Neógeno-Mioceno superior; conglomerados del Neógeno-Plioceno; conglomerados, gravas, arenas y limos del Cuaternario; y granitos Hercínicos del Devónico.

### 5.4.2.- Tratamiento estadístico de datos

De las 51.000 muestras tomadas originariamente, se guardaron duplicados en la litoteca del IGME en Peñarroya. Para la nivelación de los datos se ha realizado un muestreo aleatorio, repartido por hojas y litologías, del 2% aproximadamente de las 33.392 muestras originales obteniéndose un total de 412 muestras duplicadas.

Estas muestras fueron enviadas a los laboratorios ACTLABS para realizarles un análisis multielemental de 52 elementos (Ag, Al, Au, As, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg. Ir, K, La, Li, Lu, Na, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) que incluyen la totalidad de los elementos analizados en las campañas anteriores. Las técnicas analíticas aplicadas han sido las de Activación Neutrónica (INAA) y Espectrometría de Emisión de Plasma (ICPAES).

Se ha realizado una comparación de valores de las concentraciones de las muestras seleccionadas y sus duplicados para obtener un factor de corrección que nivele las desigualdades entre hojas. Las figuras 5.50 a 5.65 se representan los diagramas binarios con los valores originales sobre los duplicados, donde se puede ver la relación de los elementos que han sido analizados sobre los duplicados. Estos diagramas se han realizado independientemente para cada hoja topográfica.

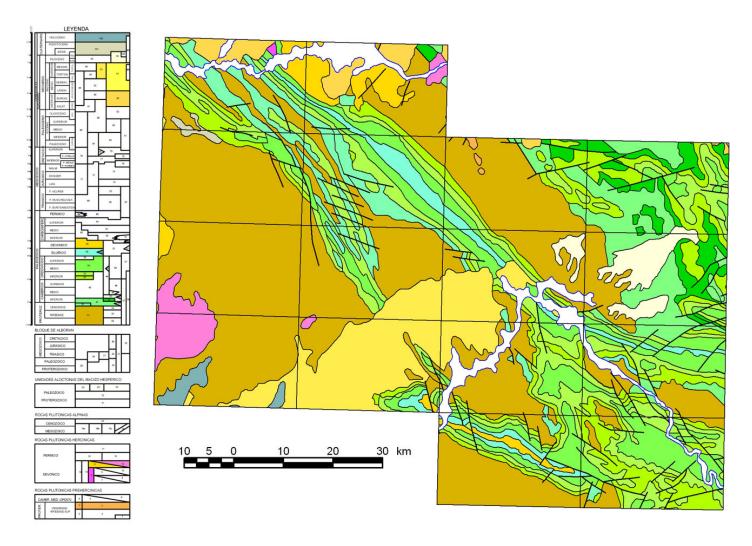


Figura 5.49.- Esquema geológico de las Reservas de Guadalupe y Valdelacasa

El proceso seguido consta de dos pasos. En un primer paso se ha determinado qué hojas tienen un comportamiento distinto del resto. El procedimiento seguido para ello ha sido el de la aplicación de una serie de Test de Fisher. Las entradas de estos test consistían en una hipótesis nula en la que todas las hojas responden a un modelo común (hipótesis simple), y una hipótesis alternativa según la cual alguna hoja se diferencia del resto. Para ello se calculan la suma cuadrática de los errores (SCE), los grados de libertad (gdl) y los cuadrados medios de los errores (CME) para ambas hipótesis. Con estos términos podemos determinar el estadístico de prueba F. Si el p-valor es menor o igual que el nivel de significación adoptado ( $\alpha$ =0.01) la hipótesis simple (o nula) es falsa y habría que iterar definiendo unas nuevas hipótesis. Si el p-valor es mayor que el nivel de significación adoptado, la hipótesis simple es cierta.

Una vez determinadas que hojas eran discordantes con el resto, se procedía al segundo paso. Este paso consistía en la corrección de los resultados tratando el problema como el de un muestreo en dos fases, en el que la variable auxiliar es la correspondiente a los resultados históricos y la variable objetivo los resultados de las muestras duplicadas. La relación entre ambos se ha establecido utilizando estimadores lineales.

Una vez efectuada la nivelación paramétrica se aplican las transformaciones a los datos de cada una de las hojas. Para comprobar el efecto de dicha nivelación se representan los mapas de distribución de contenidos de cada elemento antes y después de las transformaciones (figuras 5-66 a 5-79). Aquí concretamente se muestra dos hojas de los mapas de distribución de contenidos del Pb, en los que antes de la nivelación se aprecian incongruencias en los límites de hoja y cómo se han solucionado estas incongruencias tras la nivelación. También se comprueba una vez realizada la nivelación, una coherencia a nivel regional con la estructura litológica (figura 5.49), y como ejemplo se puede observar en el caso del magnesio (figura 5.72)

### **5.4.3.-** Conclusiones

La nivelación de los datos permite realizar un tratamiento e interpretación de los datos a escala regional, que se traduce en un mejor conocimiento de las distribuciones geoquímicas, de los fondos y de las anomalías, en relación con la estructura geológica de la zona.

Se puede obtener como conclusión lo siguiente:

- Los elementos químicos en los que se consigue una distribución que podemos considerar coherente a escala regional después de realizada la nivelación son: Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Ti, V, Y, Zn.
- Los elementos químicos que presentan incoherencias apreciables (por encontrarse por debajo de los límites de detección o por presentar errores aleatorios), en cuyo caso no puede aplicarse la metodología descrita son: Ag, As, Be, Cd, Hg, Mo, Ni, Sb, Sn, W.

### 6. CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo de este proyecto es la realización de diversos estudios de carácter científico sobre los medios y metodologías de muestreo, análisis e interpretación de datos geoquímicos sobre zonas con mineralizaciones profundas, así como trabajos de síntesis de grandes áreas, lo que podríamos definir como geoquímicas regionales. En ambos casos se han obtenido resultados satisfactorios que abren una puerta a la utilización de estas metodologías en nuevas zonas para su conocimiento geoquímico.

En la aplicación de las técnicas de análisis por lixiviación enzimática (MMI) se ha trabajado en tres zonas, sobre un fondo regional y climático diferentes (Cantabria y norte de Sevilla-Huelva). En todas las zonas se ha observado anomalías de elementos químicos cuyo conocimiento de mineralizaciones en profundidad hacían prever. Hay que destacar que con los análisis por lixiviación enzimática se han conseguido destacar anomalías (valores altos de contraste) que por las técnicas convencionales de análisis por ICP+INAA no se observan.

En el caso del **sinclinal de Santillana** se muestran valores anómalos de **Zinc y Plomo**, lo que implicaría la realización de una campaña de sondeos a ambos ejes del sinclinal en la zona de estudio.

En el área de **Masa Valverde** se puede constatar la existencia de valores anómalos de **Cobre y Zinc** (sulfuros complejos) sobre el SE y N de la zona de estudio y de **Plomo** sobre la parte norte de dicha zona.. Quizás una ampliación del estudio y una posterior campaña de sondeos podría definir mejor el alcance de las anomalías.

En el área de **Las Cruces** se van a explotar el **Cobre** (y quizás **Oro y Plata**) de la zona que se ha cubierto con el estudio, y confirmado los datos que la empresa Cobre Las Cruces S.A. dispone para la evaluación y explotación del yacimiento. Se podría buscar alguna explicación para el comportamiento del Oro con su elevado valor puntual en los suelos superficiales.

Referente al estudio de integración de datos geoquímicos sobre las reservas estudiadas por MAYASA-ITGE-ENCASUR en el Macizo Hespérico, se ha visto la dificultad de integración de datos históricos en grandes zonas, con los agravantes de diferentes campañas de muestreo, preparación y análisis donde es necesario la nivelación de datos. Se puede concluir que con la diferencia de las técnicas analíticas actuales, solo se puede aprovechar ciertos elementos para confeccionar mapas geoquímicos regionales que podrían incluso abarcar la totalidad de las reservas. Estos elementos son el **Cr**, **Co**, **Cu**, **Fe**, **Mg**, **P**, **Pb**, **V** y **Zn**. El resto de elementos presentan problemas de casación de valores en los límites de hoja, por lo que los estudios se deberían ceñir a ciertas zonas de las reservas.

## **BIBLIOGRAFÍA**

Clark, J.R. (1993) Enzyme-induced leaching of B-horizon soils for mineral exploration in areas of glacial overburden. Trans. Instn. Min. Metall., (Sect. B: Appl. Earth Sci.) 102, ppB19-B29

Clark, J.R. and Russ, G.P. (1991) A new enzyme partial leach enhances anomalies in pediment soils near buried gold deposits (abs.), Assoc. Explor. Geochem. Symp., Reno, NV, USA.

Clark, J.R., Meier, A.L. and Riddle, G. (1990) Anzyme leaching of surficial geochemical samples for detecting hydromorphic trace-element anomalies with precious-metal mineralized bedrock buried beneath glacial overburden in northern Minnesota, in Gold'90, Soc. Minning Eng., Chap. 19, pp 189-207

Glass, Gene V. y Stanley, Julien C. (1974) Métodos estadísticos aplicados a las ciencias sociales. Prentice Hall Internacional, Madrid ,6-8.

Grandia, F., Canals, A., Cardellach, E., Banks, D.A. and Perona, J. (2003) Origin of oreforming brines in sediment-hosted Zn-Pb deposits of the Basque-Cantabrian basin, northern Spain, Economic Geology, vol. 98, num. 7, pp. 1397-1411.

Hamilton, S.M., Cameron, E.M., McClenaghan, M.B. and Hall, G.E.M., 2004 Redox, pH and SP variation over mineralization in thick glacial overburden Part I: metholodogies and field investigation at the Marsh Zone gold property. Geochemistry: Explor., Environ., Anal., v. 4, num. 1, pp 33-44.

Hamilton, S.M., Cameron, E.M., McClenaghan, M.B. and Hall, G.E.M., 2004 Redox, pH and SP variation over mineralization in thick glacial overburden Part II: field investigation at Cross Lake VMS property, Geochemistry: Explor., Environ., Anal., v. 4, num. 1, pp 45-58.

Hill, G.T. and Clark, J.R. (2000) Enzyme leach signatures of the Marigold 8 North and Clay Pit gold deposits, Humboldt County, Nevada, in Cluer, J.K., Price, J.G., Struhsacker, E.M. Hardyman, R.F., and Morris, C.L., (editores) Geology and ore deposits 2000: the Great Basin and beyond: Geol. Soc. Nevada Symp. Proc., 2000. pp. 903-918.

IGME (1982) Mapa Geológico de España (MAGNA) Hoja 959 Calañas

IGME (1982) Mapa Geológico de España (MAGNA) Hoja 960 Valverde del Camino

IGME (1982) Mapa Geológico de España (MAGNA) Hoja 962 Alcalá del Río

IGME (1982) Mapa Geológico de España (MAGNA) Hoja 984 Sevilla

Leach, D.L., Viets, J.B., Foley-Ayuso, N. and Klein, D.P. (1995) Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits in du Bray, E.A., (editor), Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models, USGS OFR 95-831, 272 pp.

MAYASA-ITGE-ENCASUR (1990) Exploración e investigación de fosfatos sedimentarios en las reservas "Hespérica 1 a 7" y "Malagón" y de sustancias metálicas en las reservas "Valdelacasa", "Alcudia" y "Guadalupe" 2ª Fase (1987-1990) (5 Tomos) Ref. 11325 Fondo Documental IGME.

MAYASA-ITGE-ENCASUR (1993) Proyecto de investigación de la Zona Centroibérica 3ª Fase Ref. 11344 Fondo Documental IGME

Sheskin, David J. (2004) Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures (3rd ed.). Chapman & Hall/CRC, New York, 1193 pp.

Thompson, Steven K. (2002) Sampling (2nd ed.). Wiley Ed. New York.

Tompkins, R. (1990) Direct location technologies: a unified theory, Oil and Gas Journal, Sept. 24, 1990, pp. 126-134.

Velasco, F., Miguel Herrero J.M., Yusta, I., Alonso, J.A., Seebold, I., and Leach, D. (2003) Geology and geochemistry of the Reocin zinc-lead deposit, Basque-Cantabrian basin, northern Spain, Economic Geology, vol 98, num. 7, pp. 1371-1396.

Walker, R.G. (1978) Deep-water sandstone facies and ancient submarine fans: Models for esploration for statigraphic traps. American Assoc. of Petroleum Geologists. V. 62, num. 6, pp 932-966.

Yeager, J.R., Clark, J.R., Mitchell, W. and Renshaw, R. (1998) Enzyme leach anomalies associated with deep Mississippi Valley-type zinz ore bodies at the Elmwood Mine, Tennesee, Journal of Geochemical Exploration, vol. 61, issues 1-3, pp. 103-112.

# ANEXO I LISTADOS

# Los elementos analizados por Lixiviación Enzimática (Enhanced Enzyme Leach de los laboratorios Actlabs de Canadá) poseen las siguientes características:

ASOCIACION	Elemento	Límite Detección (ppb)	Tipo	ASOCIACION	Elemento	Límite Detección (ppb)	Tipo
	Cu	1			La	0,01	
	Zn	5			Ce	0,01	
	Pb	0,1			Pr	0,01	
	Cd	0,1			Nd	0,01	
	Ga	0,3			Sm	0,01	
Metales	Ge	0,05		Tierras Raras	Eu	0,01	
Base	Ag	0,1			Gd	0,01	
Dusc	In	0,01			Tb	0,01	
	Sn	0,2			Dy	0,01	
	TI	0,005			Но	0,01	
	Bi	0,5			Er	0,01	
	Co	0,2			Tm	0,01	
	Ni	1			Yb	0,01	
					Lu	0,01	
	CI	1000	SQ				
	Br	1			Ti	10	SQ
	I	1			Zr	0,1	
	V	0,1		Elementos	Nb	0,1	
	As	0,1		incompatibles	Hf	0,01	
Elementos de	Se	1			Та	0,02	
Oxidación	Mo	0,1			Y	0,05	
01224401011	Sb	0,01			Cr	3	SQ
	Te W	0,5 0,1			Li	0,5	SQ
	Re	0,005			Be	0,3	SQ
	Au	0,005			Sc	10	SQ
	Hg	0,1	SQ		Mn	0,4	٥٧
	Th	0,01		Elementos litófilos	Rb	0,1	
	U	0,01		ntomos	Sr	0,1	
		5,51		1	Cs	0,01	
	Ru	0,5		1	Ba	0,5	
	Pd	0,5				, -	
Platínidos	Os	0,5					
	Pt	0,5					

SQ: Análisis semicuantitativo

Los elementos analizados por actibación neutrónica y espectometría de emisión plasma con acoplamienmto inductivo (Code 1H de los laboratorios Actlabs de Canadá) poseen las siguientes características:

	Límite detección
Elemento	(ppm)
Ag	0,3
Al	0,01%
As	0,5
Au	2 ppb
Ba	50
Be	1
Bi	2
Br	0,5
Ca	0,01%
Cd	0,3
Ce	
Со	3 1
Cr	2
Cs	1
Cu	1
Eu	0,2
Fe	0,01%
Hf	1
Hg	1
Ir	5
K	0,01
La	0,5
Lu	0,05
Mg	0,01%
Mn	1
Мо	1
Na	0,01%
Nd	5
Ni	1
Р	0,00%
Pb	3
Rb	15
S	100
Sb	0,1
Sc	0,1
Se	3
Sm	0.1
Sn	3 0,1 0,01%
O"	0,01%
Sr	0.5
Ta Tb	0,5 0,5
I b	0,5
Th	0,2
Ti	0,01%
U	0,5
V	2
W	1
Υ	1
Yb	0,2
	٠,٤

Estudios de granulometría para las muestras del perfil 1 de Masa Valverde analizado por Lixiviación Enzimática. Elementos metales base.

									Metales	base	e (ppb)					
Muestra	Malla(micras)	XUTM29 YUT	M29	Cu	Zn	Pb	Cd	Ga	Ge	Ag	In	Sn	TI	Bi	Со	Ni
V-1-1-A	<63		7087	144		7,2	0,7	2,9	0,18	0,1	0,01			0,5	356	
			_													
							-									
			_													
												$-\mathbf{H}$				
			_													_
																=
																-
									+							
			-													

			Ī				M	etales	base (r	pb)					$\overline{}$
Muestra	Malla(micras)	XUTM29 YUTM29	Cu	Zn	Pb	Cd	Ga	Ge	Ag	<u>In</u>	Sn	TI	Bi	Co	Ni
															4
															-
										-					

								N	/letales	base (	ppb)					
Muestra	Malla(micras)	XUTM29	YUTM29	Cu	Zn	Pb	Cd	Ga	Ge	Ag	ln	Sn	TI	Bi	Co	Ni
																-
			-													
																-
			=	7												
																-
l																
																-
			-													

Estudios de granulometría para las muestras del perfil 1 de Masa Valverde analizado por Lixiviación Enzimática. Elementos de oxidación.

							Eleme	ntos de	e oxida	ación (	ppb)					
Muestra	Malla(micras)	XUTM29 YUTM29	CI	Br	I V	As	S <u>e</u>	ntos de Mo	Sb	<u>Te</u>	W	Re	Au	Hg	Th	<u>U</u>
												_				
												_				
																-
												_				
		-										_		_		
					-							_				
		_														
														Ш		
		-										_		_		
												_				
												-				

					Eleme	entos de oxida	ación (ppb)		
Muestra	Malla(micras)	XUTM29 YUTM29	Cl Br	I V	As Se	Mo Sb	Te W	Re Au H	Th U
				_					
<u> </u>									

										Elem	entos	de oxid	ación (	ppb)				
Muestra	Malla(micras)	XUTM29	YUTM29	C	I B	r	I	V	As	Se	Мо	Sb	Те	W	Re	Au	Hg	Γh L
V-																		
			-															
																_		

Estudios de granulometría para las muestras del perfil 1 de Masa Valverde analizado por Lixiviación Enzimática. Tierras raras.

							Tierras	s Raras	(ppb)					
Muestra	Malla(micras)	XUTM29 YUT	M29 La	Ce	Pr N	d Sm	Eu (	Gd Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			<u> </u>											
														_
														-
														_
														-
			-											-
														_
														_
														-
														_
														_
														_

						Tierras	Raras (p	pb)					
Muestra	Malla(micras)	XUTM29 YUTM2	29 La	Ce Pr	Nd Sm	Eu G	d Tb	Ďу	Но	Er	Tm	Yb	Lu
													-
													-
													_
													_
					-								-
													-

									Tierr	as Rai	as (p	pb)					
Muestra	Malla(micras)	XUTM29	YUTM29	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ďу	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
-																	
_																	

Estudios de granulometría para las muestras del perfil 1 de Masa Valverde analizado por Lixiviación Enzimática. Elementos incompatibles, litófilos y platínidos.

				Ele	ement	os inco	ompati	bles (p	pb)		-	Elemei	ntos lite	ófilos (	(ppb)			Pla	tinido	s (pp	b)
Muestra	Malla(micras)	XUTM29	YUTM29	Ti	Zr	Nb	Hf	Та	Y Cr	L	i Be	Sc	Mn	Rb	Sr	Cs	Ва	Ru	Pd	Os	Pt
			-																		
																	-				
																	-				_
			-																		

				Elementos incompatibles (ppb)						Elementos litófilos (ppb)						Pla	Platinidos (ppb)			
Muestra	Malla(micras)	XUTM29	YUTM29	Ti	Zr	Nb	Hf	Ta \	∕ Cr	Li B	e Sc	Mn	Rb	Sr	Cs Ba	Ru	Pd	Os	Pt	
			-																	
														<b>1</b>						

			Ele	mento	s incom	patibles (ppb	)	Eleme	Platinidos (ppb)			
Muestra	Malla(micras)	XUTM29 YUTM29	Ti	Zr	Nb I	Hf Ta Y	′ Cr	Li Be Sc	Mn Rb	Sr Cs Ba	Ru	Pd Os Pt
V-1-												
										_		
							Ш			_		

# LISTADO 3.2 Estudios de granulometría para las muestras del perfil 1 de Masa Valverde analizado por ICP+INAA.

Muestra	Malla(micras) XUTM29 YUTM2	9 Ag	Al	As	Au	Ва				Ca	Cd	Се	Со	Cr	Cs	Cu	Eu	Fe	Hf	Hg	lr و
		ppm	%	As ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Eu ppm	%	ppm	ppm	ppb
V-1																					
										_								_			<u> </u>
										_											
										-											<u> </u>
										_											
										-											İ
										_											
										_								_			<u> </u>
										_											
											-										
										-											

Muestra	Malla(micras) XUTM29 YUTM29	Ag	Al	As	Au	Ва		е В		Br (	Са	Cd	Ce	Со	Cr	Cs	Cu	Eu	Fe	Hf	Но	lr و
		ppm	%	As ppm	ppb	ppm	ppm	ppn	n pp	m	% p	opm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Eu ppm	%	ppm	ppm	ppb
V-1-																						
				_															-			
																			-			
																			-			
				_															-			1
																			-			
																			-			
																			-			
				_															-			
														I								
																						╂

Muestra	Malla(micras) XUTM29 YUTM29	Ag Al	As	Au	Ва	Ве	Bi	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Eu	Fe	Hf	Нg	j Ir
V-		ppm %	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	ppm	ppb						
V			-																	
														4				4		
											-									
			-																	
			-																	
			-																	
į																				

Muestra	K	La	Lu	Mg	Mn	Мо	Na	Nd	Ni	Р	Pb	Rb	5	3 5	Sb So	Se Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Ti	U	V	W
	%	opm	ppm	%		ppm	%	p <u>pm</u>		%	ppm	ppm	%	6 pp	m ppn						ppm	ppm	%	ppm	ppm p	pm
V-1-1-A																										
V-1-1-B																										
V-1-1-C																										
V-1-1-D																										
V-1-1-E																										
V-1-2-A																										
V-1-2-B																										
V-1-2-C																										
V-1-2-D																										
V-1-2-E																										
V-1-3-A																										
V-1-3-B																										
V-1-3-C																										
V-1-3-D																										
V-1-3-E																										
V-1-4-A																										
V-1-4-B																										
V-1-4-C																										_4
V-1-4-D																										
V-1-4-E																										4
V-1-5-A																										
V-1-5-B																					- L					
V-1-5-C																										_
V-1-5-D																										44
V-1-5-E																										4
V-1-6-A					-					-																$-\mathbf{H}$
V-1-6-B																										
V-1-6-C																										
V-1-6-D																										
V-1-6-E V-1-7-A																										$-\blacksquare$
V-1-7-A V-1-7-B																										
V-1-7-B V-1-7-C																										$-\mathbf{I}$
V-1-7-D																										

Muestra	K	La	Lu	Mg	Mn		Na	Nd	Ni		Р	Pb		S	Sb					Sı	r Ta	a Tt	o Th	Ti	U	V	
	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	p <u>pm</u>	ppm	-	<u>%</u>	ppm	ppm	%	p <u>p</u> m	ppm	ppm	p <u>pm</u>	%	ppm	n ppr	n ppn	n ppm	%	p <u>pm</u>	ppm	ppm
V-1-7-E																											
V-1-8-A																											
V-1-8-B																											
V-1-8-C																											
V-1-8-D																											
V-1-8-E																											
V-1-9-A																											
V-1-9-B																											
V-1-9-C																											
V-1-9-D																											
V-1-9-E																											
V-1-10-A																											
V-1-10-B																											
V-1-10-C																											
V-1-10-D	_																										
V-1-10-E																											
V-1-11-A																											
V-1-11-B																											
V-1-11-C																_											
V-1-11-D	-																										
V-1-11-E	_						-																				
V-1-12-A	-																										
V-1-12-B																											
V-1-12-C																											
V-1-12-D							-									_											
V-1-12-E	-																										
V-1-13-A							-									_											
V-1-13-B V-1-13-C																											
V-1-13-D																											
V-1-13-E V-1-14-A																											
V-1-14-B																											
V-1-14-C																											

Muestra	K			Mg	Mn		Na	Nd	Ni	Р			,		Sb	Sc				Sr	Ta	Tb	Th	Ti		V	W
	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	p <u>pm</u>	p <u>p</u> m	%	p <u>p</u> m	ppm	9	<u>6</u> р	pm	ppm	ppm	p <u>pm</u>	%	<u>ppm</u>	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm
V-1-14-D																											
V-1-14-E																											
V-1-15-A																											
V-1-15-B																											
V-1-15-C																											
V-1-15-D																											
V-1-15-E																											
V-1-16-A																											
V-1-16-B																											
V-1-16-C																											
V-1-16-D																											
V-1-16-E																											
V-1-17-A																											
V-1-17-B																											
V-1-17-C																											
V-1-17-D																											
V-1-17-E																											
V-1-18-A																											
V-1-18-B																											
V-1-18-C																											
V-1-18-D																											
V-1-18-E																											
V-1-19-A																											
V-1-19-B																											
V-1-19-C																											
V-1-19-D																											
V-1-19-E																											

Muestra	Υ	Yb	Zn
	p <u>pm</u>	p <u>pm</u>	ppm
V-1-1-A			
V-1-1-B			
V-1-1-C			
V-1-1-D			
V-1-1-E			
V-1-2-A			
V-1-2-B			
V-1-2-C			
V-1-2-D			
V-1-2-E			
V-1-3-A			
V-1-3-B			
V-1-3-C			
V-1-3-D			
V-1-3-E			
V-1-4-A			
V-1-4-B			
V-1-4-C			
V-1-4-D			
V-1-4-E			
V-1-5-A			
V-1-5-B			
V-1-5-C			
V-1-5-D			
V-1-5-E			
V-1-6-A			
V-1-6-B			
V-1-6-C			
V-1-6-D			
V-1-6-E			
V-1-7-A			
V-1-7-B			
V-1-7-C			
V-1-7-D			

Muestra	Υ	Yb	Zn
	ppm	p <u>pm</u>	ppm
V-1-7-E			
V-1-8-A			
V-1-8-B			
V-1-8-C			
V-1-8-D			
V-1-8-E			
V-1-9-A			
V-1-9-B			
V-1-9-C			
V-1-9-D			
V-1-9-E			
V-1-10-A			
V-1-10-B			
V-1-10-C			
V-1-10-D			
V-1-10-E			
V-1-11-A			
V-1-11-B			
V-1-11-C			
V-1-11-D			
V-1-11-E			
V-1-12-A			
V-1-12-B			
V-1-12-C			
V-1-12-D			
V-1-12-E			
V-1-13-A			
V-1-13-B			
V-1-13-C			
V-1-13-D			
V-1-13-E			
V-1-14-A			
V-1-14-B			
V-1-14-C			

Muestra	Υ	Yb	Zn
	ppm	p <u>pm</u>	p <u>pm</u>
V-1-14-D			
V-1-14-E			
V-1-15-A			
V-1-15-B			
V-1-15-C			
V-1-15-D			
V-1-15-E			
V-1-16-A			
V-1-16-B			
V-1-16-C			
V-1-16-D			
V-1-16-E			
V-1-17-A			
V-1-17-B			
V-1-17-C			_
V-1-17-D			
V-1-17-E			_
V-1-18-A			
V-1-18-B			_
V-1-18-C			
V-1-18-D			_
V-1-18-E			
V-1-19-A			
V-1-19-B			
V-1-19-C			
V-1-19-D			
V-1-19-E			

Muestras de Masa Valverde analizadas por Lixiviación Enzimática. Elementos metales base.

									base	(ppb)						
Muestra	XUTM29	YUTM29	Cu	Zn	Pb	Cd	Ga	Ge	Ag	<u>In</u>	Sn	-	TI .	Bi	Co	Ni
		Ī														
		-														
																-
																_
		-														-
		-														
																-
		-														
		-														
																-
																_
																_
-																
																-
		-														-

							M	etales	base	(ppb)					
Mu <u>es</u> tra	XUTM29	YUTM29	Cu	Zn	Pb	Cd	Ga	Ge	Ag	In	Sn	Т	l Bi	Со	١
V2-															
		_													

Muestras de Masa Valverde analizadas por Lixiviación Enzimática. Elementos de oxidación.

						EI	emen	tos de	oxio	lación	(ppb)					
Muestra 2	XUTM29	YUTM29	CI	Br	1 \	/ As	Se	Мо	Sb	Te	W	Re	Au	Hg	Th	U
V1-1																
		_														
																-
																-
																-
		-														
		_														
						-										
		-														
		_														-
																-

			Elementos de oxidación (ppb)														
Muestra	XUTM29	YUTM29	CI	Br	I	V	As	Se	Мо	Sb	Те	W	Re	Au	Hg	Th	U
														-			-
		-															
		-															

Muestras de Masa Valverde analizadas por Lixiviación Enzimática. Tierras raras.

						Tie	rras R	aras (pp	b)				
Muestra XUTM29 YUTM29	La	Се	Pr	Nd	Sm	Eu	Go	Tb	Ďу	Но	Er	Tm	Yb Lu

			Tierras Raras (ppb)													
Muestra	XUTM29	YUTM29	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ďу	Но	Er	Tm	Yb	Lu
																-
		-														
		-														
		-														

Muestras de Masa Valverde analizadas por Lixiviación Enzimática. Elementos incompatibles, litófilos y platínidos.

Muestras de Masa Valverde analizadas por ICP+INAA.