

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

Abril, 2007

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
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Objetivos del proyecto.....	1
1.3 Técnicas del Ion Metálico Móvil.....	3
1.3.1 Modelos de lixiviación enzimática.....	3
1.3.2 Análisis por extracción selectiva.....	4
2. ZONA DE REOCÍN	5
2.1 Introducción.....	5
2.2 Geología y mineralización.....	5
2.3 Elementos traza e hidrocarburos en los depósitos tipo Mississippi Valley	7
2.4 Muestreo y análisis.....	8
2.5 Método por lixiviación enzimática (MMI).....	11
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
2.6.3 Conclusiones.....	25
3. ZONA DE MAS VALVERDE	26
3.1 Introducción.....	26
3.2 Geología.....	26
3.3 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 Manganeseo.....	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
3.5.2.3 Elementos de oxidación.....	45
3.5.2.4 Elementos litófilos.....	45
3.6 Método convencional (ICP+INAA).....	46
3.6.1 Tratamiento estadístico.....	46
3.6.2 Mapas de distribución.....	46
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
4.5.2.3 Elementos de oxidación.....	74
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
4.6.3 Conclusiones.....	81
5. INTEGRACIÓN DE DATOS	82
5.1 Introducción.....	82
5.2 Metodología.....	83
5.3 Reserva de Alcuía.....	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.....	91
5.4.1 Geología.....	91
5.4.2 Tratamiento de datos.....	91
5.4.3 Conclusiones.....	95
6. CONCLUSIONES GENERALES	96
7. BIBLIOGRAFIA	97
ANEXO	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 AEIC (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 multiobjetivo 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 biooxidados 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) pudiendo 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 LeachSM y TerraSolSM

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.

2. ZONA DE REOCÍN

2.1 Introducción

La zona a prospectar, próxima a Reocín, se sitúa en el denominado sinclinal de Santillana y por las características de la zona y experiencia previas de exploración incluidos una serie de sondeos, se pueden prever la existencia de depósitos de Zn-Pb a cierta profundidad, sobre el eje de dicho sinclinal.

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.

En la zona de Reocín se dan los depósitos de mineralización tipo Mississippi Valley (MVT). Los autores se han basado en estudios previos de Yeager et al. (1998) donde se describen estudios por lixiviación enzimática en los depósitos MVT en Elmwood, Tennessee (USA).

2.2 Geología y mineralización

La geología y mineralización de la zona han sido descritas por Velasco et al. (2003). La figura 2.1a representa un esquema geológico de la zona de estudio y la figura 2.1b la columna estratigráfica en dicha área. En ella se pueden observar los materiales mesozoicos que cubren la totalidad del área de estudio sobre el eje del sinclinal.

La unidad que posee interés en este estudio de exploración minera es la de las dolomitas gargasienses, donde se puede observar en la columna estratigráfica existen mineralizaciones de Zn-Pb. Esto resulta mas claro en la figura 2.2 donde se representa un corte geológico en dirección N-S que corta el sinclinal de Santillana. Se puede observar que a unos 500 metros de profundidad, sobre el eje del sinclinal se situarían las dolomitas gargasienses.

Las fallas E-O cortan los materiales prealbienses formando desplazamientos de margas, calizas y dolomitas, como se puede observar en el corte geológico de la figura 2.2. Sobre ellas se sitúan las areniscas, margas, dolomitas y calizas albienses, que no están afectadas por dichas fallas. Adicionalmente, en el NO y NE las fallas cortan a la estratigrafía El conjunto de fallas E-O, NO y NE permite la circulación de fluidos de salmueras de la cuenca sedimentaria a baja temperatura conteniendo elevadas concentraciones de Zn y Pb así como una gran variedad de metales traza que se depositan en brechas y otras formaciones kársticas.

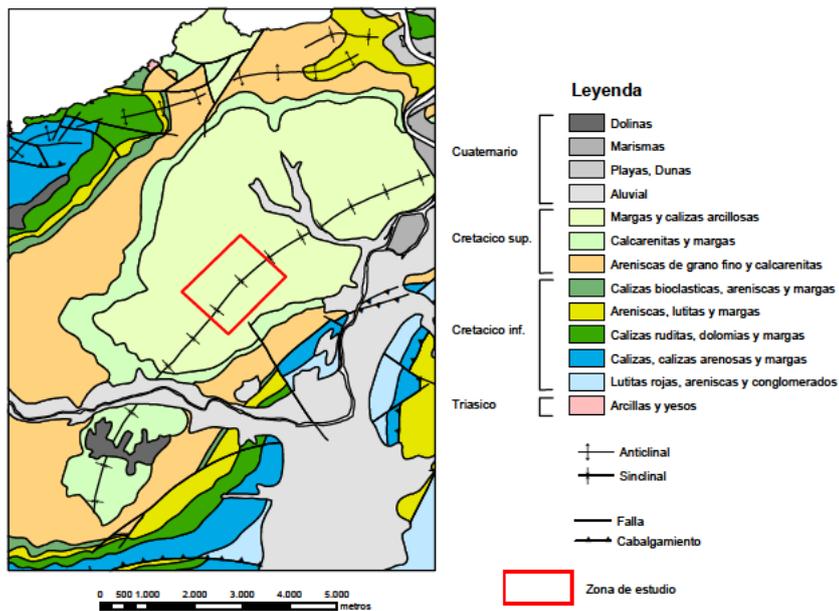


Figura 2.1a.- Esquema geológico de la zona donde se muestra la zona de estudio

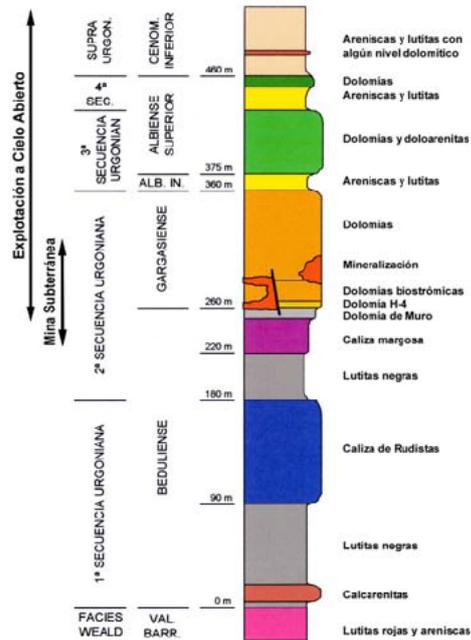


Figura 2.1b.- Columna estratigráfica del área del sinclinal de Santillana

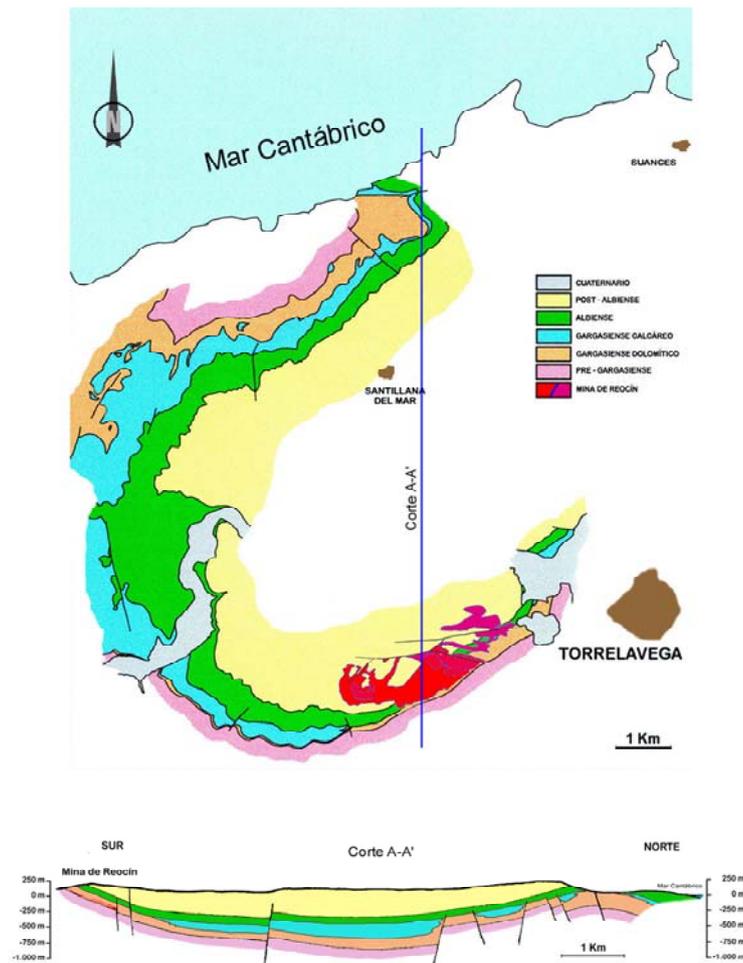


Figura 2.2.- Corte geológico N-S sobre el sinclinal de Santillana

2.3 Elementos traza e hidrocarburos en los depósitos tipo Mississippi Valley

Según Velasco et al. (2003) los elementos traza presentes en los depósitos de Reocin incluyen: Mn, Cd, Cu, Sn, Hg, Ge, Ag y Co. Además de estos materiales que se consideran anómalos en algunas zonas del depósito, se pueden presentar otros elementos traza. Por ejemplo es conocida la sustitución de Cd, Tl y As en la blenda. Los elementos halógenos como el Cl, Br y I forman concentraciones importantes en los sistemas hidrotermales y los yacimientos MVT poseen altas concentraciones de estos elementos. Aparecen tanto en minerales arcillosos como en inclusiones fluidas junto con gases de hidrocarburos (Grandia et al., 2003). Gases como el metano son componentes importantes en algunas células electroquímicas, proveyendo energía a los organismos y permitiendo la formación de especies con compuestos orgánicos metálicos las cuales son bastante móviles en ambientes reductores a baja temperatura.

La mayoría de los elementos traza están probablemente en las rocas alteradas hidrotermalmente. Pueden llegar a alcanzar o no niveles anómalos y por ello, y el hecho de que pueda ocurrir fuera de las zonas mineralizadas, nunca son detectados. Sin

embargo, un amplio espectro de elementos traza, en niveles de partes por billón, está presente en sistemas hidrotermales.

Además del Zn, Pb y Fe, un número significativo de elementos menores y traza se han descrito en los depósitos MVT norteamericanos (Leach et al., 1995). En ellos se incluyen: Ba, Cu, Co, Ni, Cd, Ag, In, Ge, Ga, As, Mo, Sb, Bi, Sn, Hg y Au.

2.4 Muestreo y análisis

Se ha planteado una campaña de muestreo de suelos en 5 perfiles cubriendo la zona central del sinclinal de Santillana (figura 1a), sobre el eje del sinclinal, donde el conocimiento de la geología hace suponer que puedan existir yacimientos de Zn-Pb en profundidad. En total se tomaron 145 muestras. La figura 2.3 representa la distribución del muestreo sobre la foto aérea de la zona.

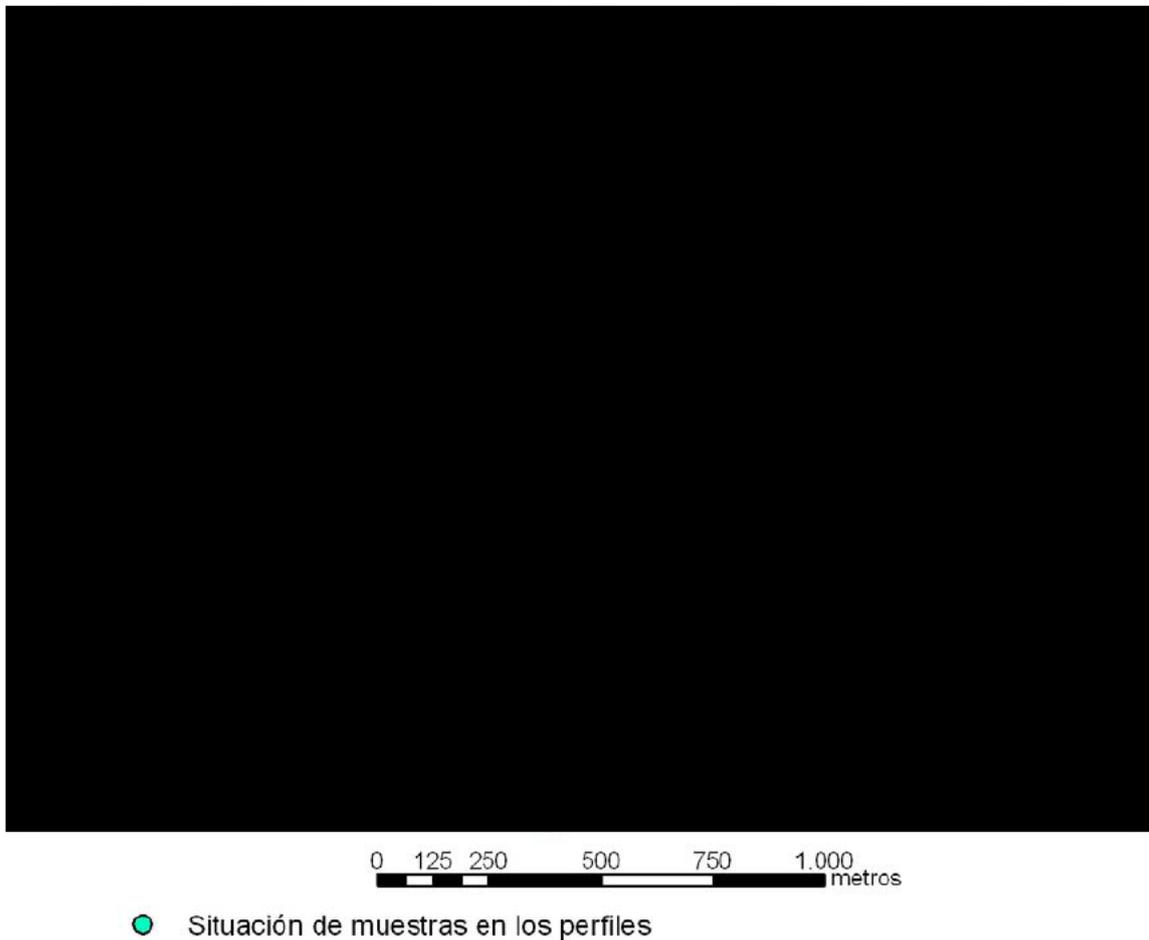


Figura 2.3.- Muestreo geoquímico sobre la foto aérea de la zona.

Los perfiles de muestreo se separaron unos 250 metros y la distancia entre muestras de un perfil 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 están compuestos por arcillas, calcita, dolomita y óxidos e hidróxidos de Fe. La potencia de los suelos se sitúa entre 0,5-1 metro de

espesor y están derivados de una roca madre carbonatada, como se puede apreciar en la columna estratigráfica anteriormente citada. Los datos meteorológicos para la comprobación de una correcta aplicación del método indican que la región de muestreo posee una pluviometría de 1000 mm/año, con una humedad y temperatura media del 77% y 14°C respectivamente.

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 un perfil de la parte central de la zona de trabajo para realizar el estudio granulométrico.

El perfil seleccionado fue el 4 y se tamizaron las 30 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 2.1.1 - 2.1.4 se presentan los resultados de dicho análisis. Paralelamente, se analizaron por activación neutrónica y espectrometría de emisión plasma con acoplamiento inductivo para ver los resultados utilizados en la geoquímica convencional en superficie (listado 2.2).

Por ser el Zn el elemento que se está investigando se seleccionó este para la comparación de resultados según la granulometría aplicada. En la figura 2.4 se representan los contenidos de Zn en las 5 granulometrías de las 30 muestras (repartidas en dos gráficos). En ellos se puede ver claramente la mejor representación del elemento en la fracción de 250 micras, por lo que se escogió esta para realizar los análisis sobre la totalidad de las muestras.

Se realizó un tamizado de la fracción inferior a 250 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 lixiviación 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 (%).

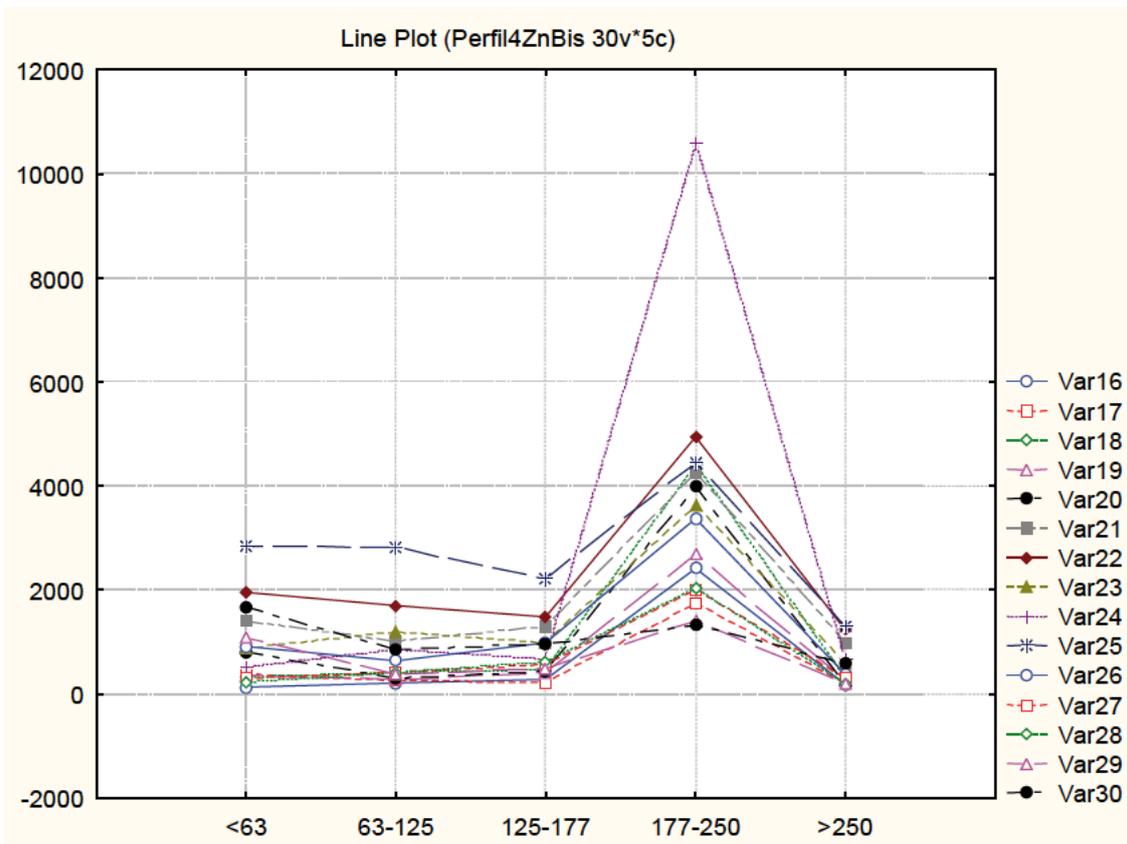
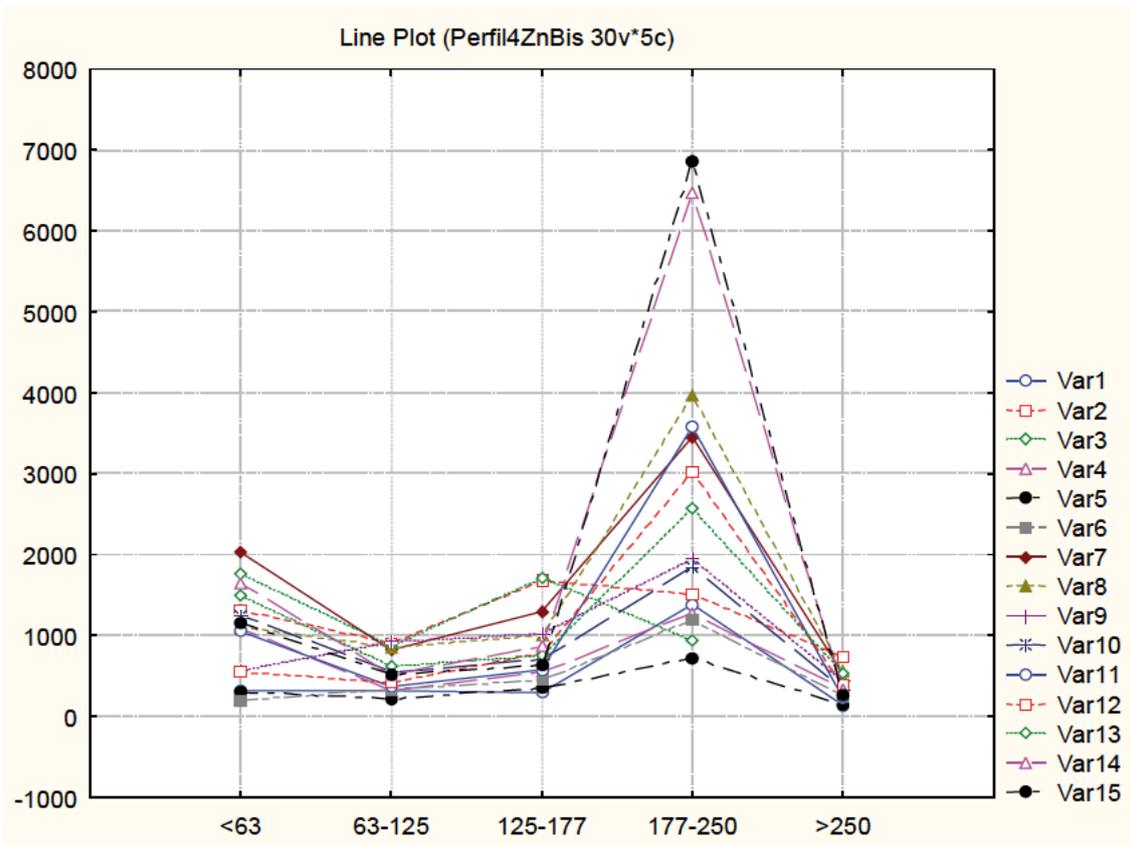


Figura 2.4.- Contenidos en Zn sobre diferentes granulometrías analizado por lixiviación enzimática.

2.5 Método por lixiviación enzimática (MMI)

2.5.1 Tratamiento estadístico

En los listados 2.3.1 – 2.3.4 se muestran los resultados de los análisis por lixiviación enzimática de las 145 muestras a tratar.

Se efectuó 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 / valor de fondo).

En las tablas 2.1a – 2.1h se representan los resultados de la estadística elemental sobre diversos grupos de elementos

	Cu	Zn	Pb	Cd
máximo	802	4270	348	20
media	99	761	35	5
mediana	86	559	23	4
desv. Std.	78	739	47	4
fondo	80	250	20	3
contraste	10	17	17	7

Tabla 2.1a.- Parámetros estadísticos elementales para algunos de los metales asociados a yacimientos tipo MVT

	Ga	Ge	Ag	In	Sn	Tl	Bi	Co	Ni
máximo	2	3	1,4	0,4	9	1,8	N/A	84	89
media	1	1	0,08	0,01	1	0,33	N/A	26	40
mediana	1	1	0,1	0,01	1	0,21	N/A	21	35
desv. Std.	0	0	0,14	0,02	1	0,34	N/A	17	15
fondo	1	1	0,1	0,01	1	0,2	N/A	10	15
contraste	2	4	14	4	9	9	N/A	8	6

Tabla 2.1b.- Parámetros estadísticos de los elementos metales base

	Cl	Br	I	V	As	Se	Mo
máximo	160000	3980	751	682	116	58	50
media	22406	1181	215	183	39	15	12
mediana	17900	1060	198	156	34	14	9
desv. Std.	16359	523	97	117	19	7	9
fondo	20000	1200	200	120	35	12	5
contraste	8	3	4	6	3	5	10

Tabla 2.1c.- Parámetros estadísticos de los elementos de oxidación

	Sb	Te	W	Re	Au	Hg	Th	U
máximo	45	N/A	4	0	0	N/A	18	9
media	12	N/A	1	0	0	N/A	5	3
mediana	12	N/A	1	0	0	N/A	4	2
desv. Std.	5	N/A	1	0	0	N/A	4	2
fondo	12	N/A	1	0	0	N/A	3	3
contraste	4	N/A	4	9	7	N/A	6	3

Tabla 2.1d.- Parámetros estadísticos de los elementos de oxidación (continuación)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
máximo	25	127	9	40	10	2	7
media	9	22	3	12	3	1	2
mediana	8	17	2	10	2	0	2
desv. Std.	5	16	2	8	2	0	1
fondo	5	10	2	10	2	0	1
contraste	5	13	5	4	5	4	7

Tabla 2.1e.- Parámetros estadísticos de los elementos de tierras raras

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
máximo	1	6	1	3	0	3	0
media	0	2	0	1	0	1	0
mediana	0	1	0	1	0	1	0
desv. Std.	0	1	0	1	0	1	0
fondo	0	1	0	1	0	1	0
contraste	6	6	5	6	5	5	6

Tabla 2.1f.- Parámetros estadísticos de los elementos de tierras raras (continuación)

	Ti	Zr	Nb	Hf	Ta	Y	Cr
máximo	578	44	3	2	0	25,6	233
media	231	15	1	1	0	9,19	N/A
mediana	207	13	1	1	0	7,87	N/A
desv. Std.	93	10	1	0	0	5,12	N/A
fondo	200	8	1	0	0	8	N/A
contraste	3	6	6	7	2	3	N/A

Tabla 2.1g.- Parámetros estadísticos de los elementos incompatibles

	Li	Be	Sc	Mn	Rb	Sr	Cs	Ba
máximo	261	12	31	14200	248	2260	1	454
media	18	4	5	2850	56	1183	0	204
mediana	14	3	5	2270	42	1130	0	181
desv. Std.	24	3	2	2249	48	367	0	77
fondo	10	3	5	2000	30	800	0	150
contraste	26	4	6	7	8	3	5	3

Tabla 2.1h.- Parámetros estadísticos de los elementos litófilos

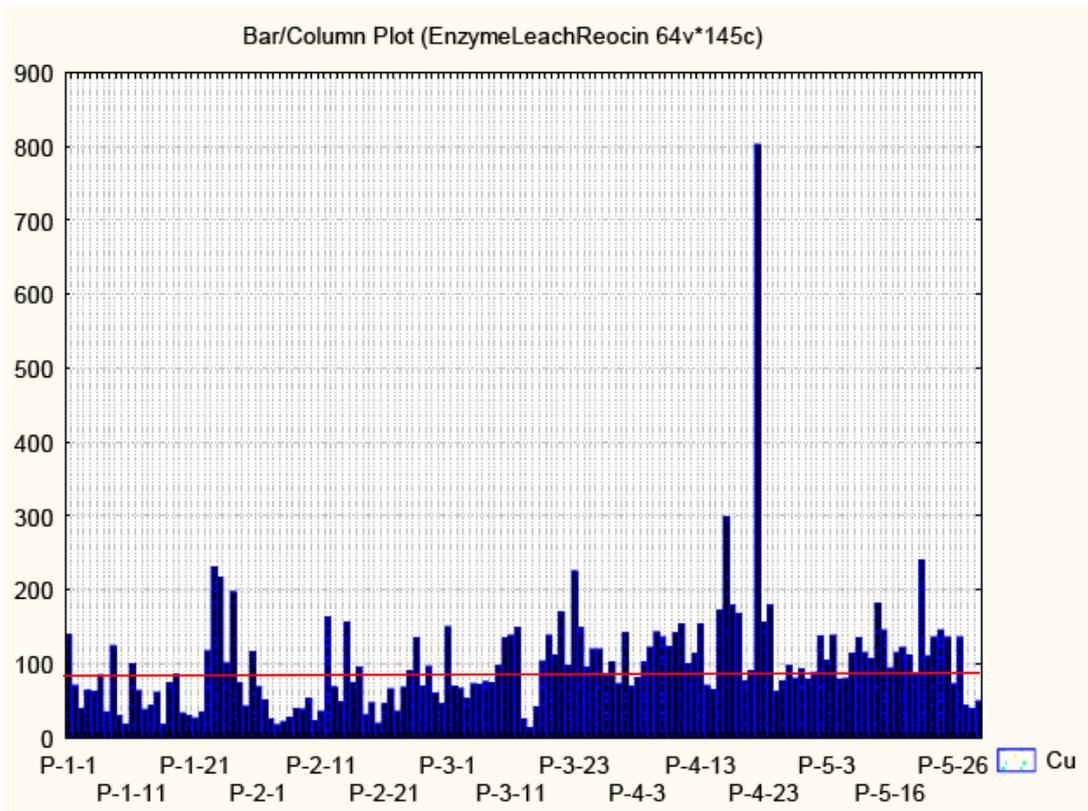


Figura 2.5a.- Distribución de valores del Cu con valor de fondo

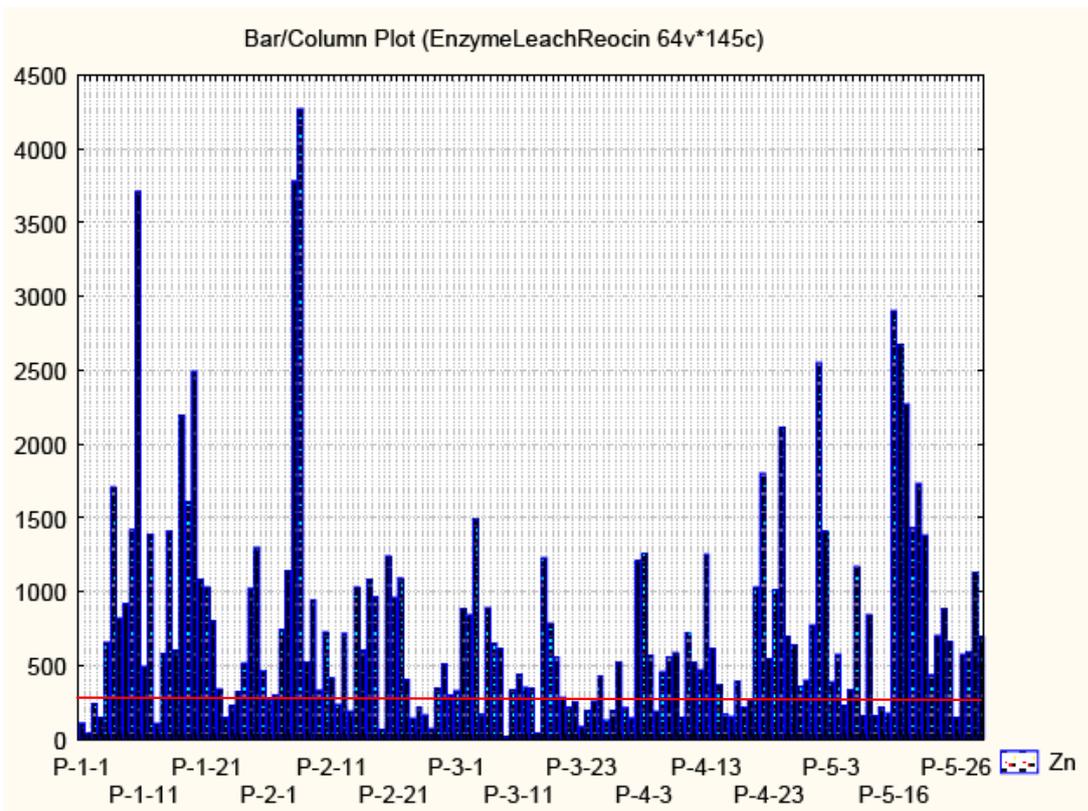


Figura 2.5b.- Distribución de valores de Zn con valor de fondo

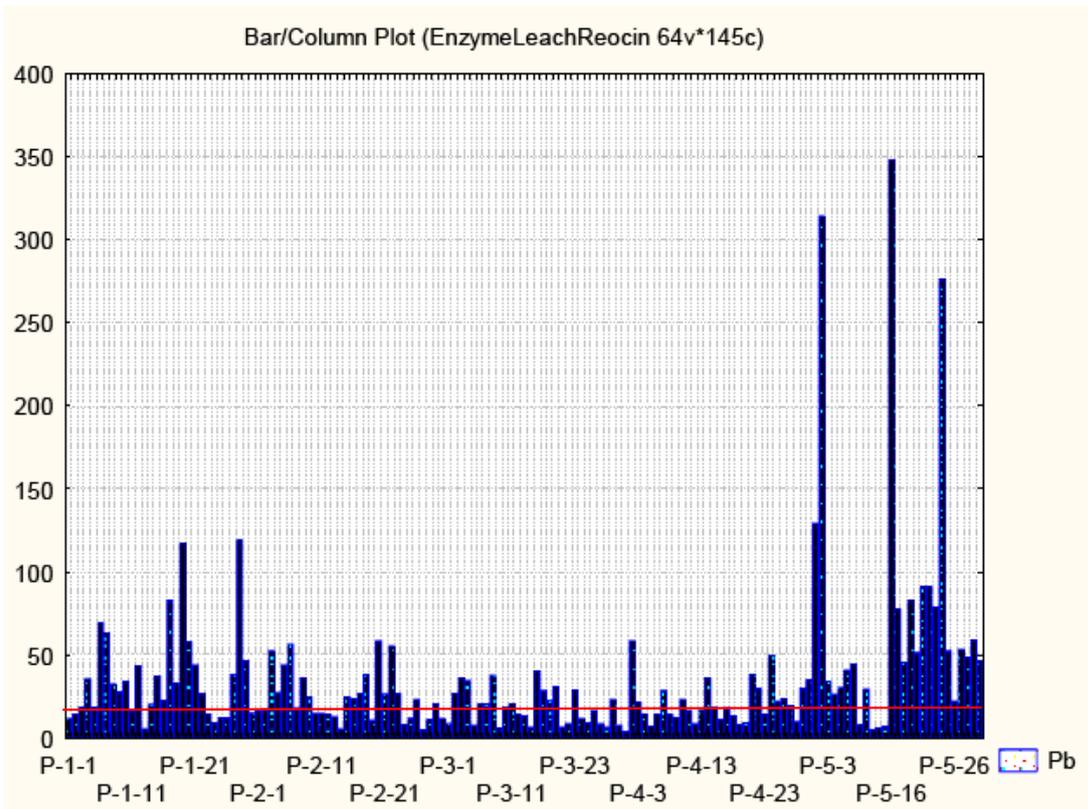


Figura 2.5c.- Distribución de valores de Pb con valor de fondo

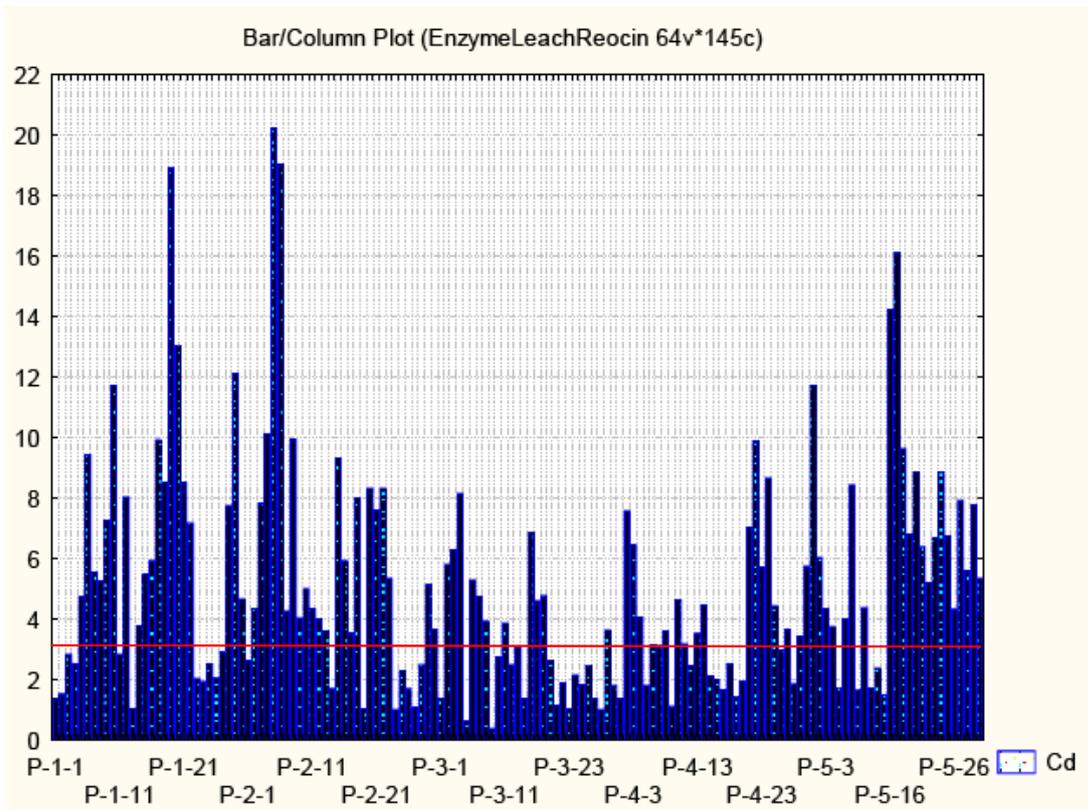


Figura 2.5d.- Distribución de valores de Cd con valor de fondo

De todos estos datos se puede resumir que se han detectado valores en 57 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 Zn, Pb, Cu, Ag, 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 2.6a – 2.6m 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)

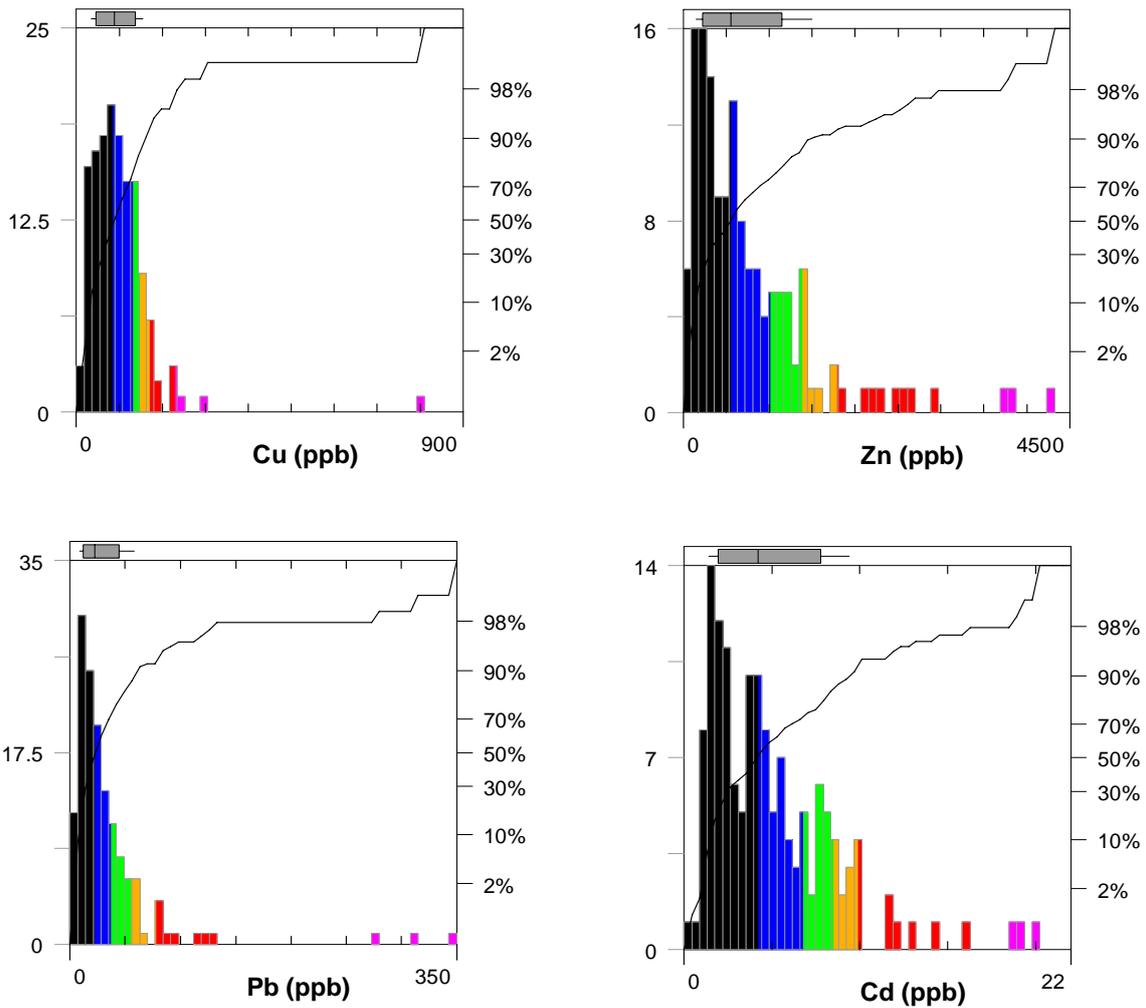


Figura 2.6a.- Histogramas de metales base asociados a yacimientos MVT

Tratándose de un área con yacimientos de Zn-Pb, es lógico que los contrastes de estos elementos sean muy elevados (17) existiendo valores anómalos claramente separados del resto del histograma.

2.5.2 Mapas de distribución

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

Las figuras 2.7 a 2.48 representan las distribuciones de valores por krigage de los elementos analizados por lixiviación enzimática. Se ha utilizado como base de referencia la altimetría e hidrografía, el eje del sinclinal de Santillana y las curvas envolventes de áreas con contenido de Zn superior a 3% y 10% a 600 m. de profundidad obtenidas de la red de sondeos.

En las figuras 2.10, 2.16, 2.33 y 2.47 se representan los mapas de los metales base asociados a yacimiento MVT (Cd, Cu, Pb y Zn respectivamente)

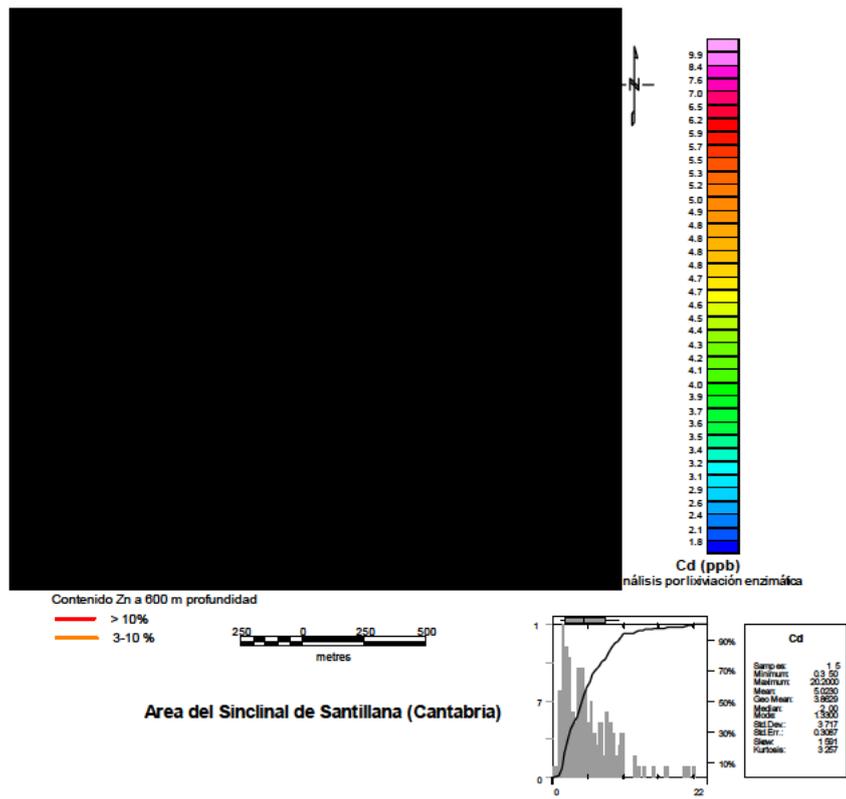


Figura 2.10.- Mapa de contornos del cadmio analizado por Lixiviación Enzimática.

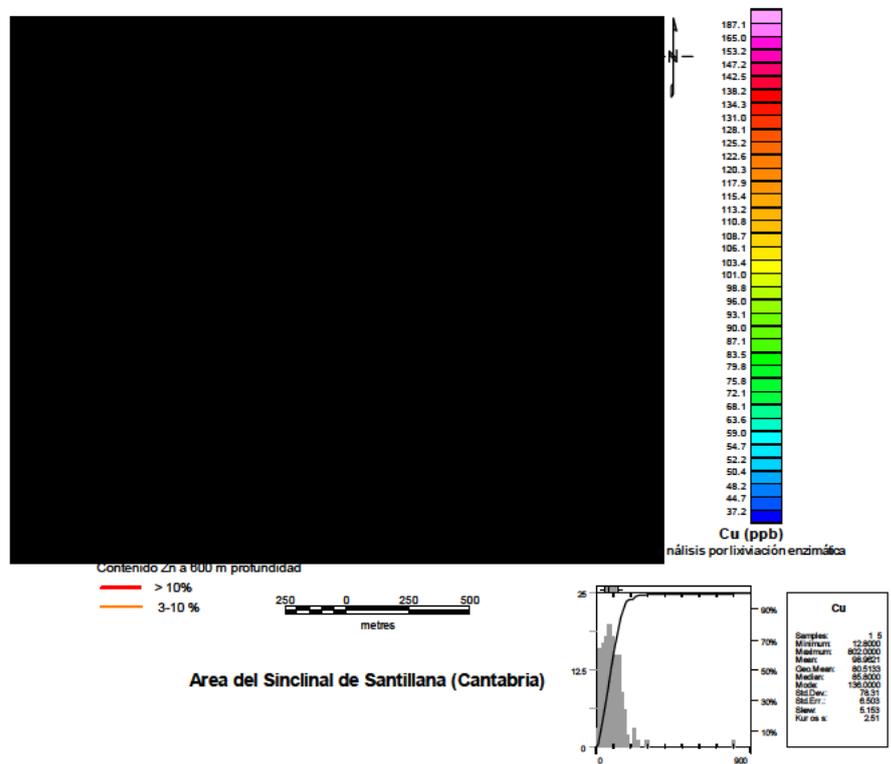


Figura 2.16.- Mapa de contornos del cobre analizado por Lixiviación Enzimática.

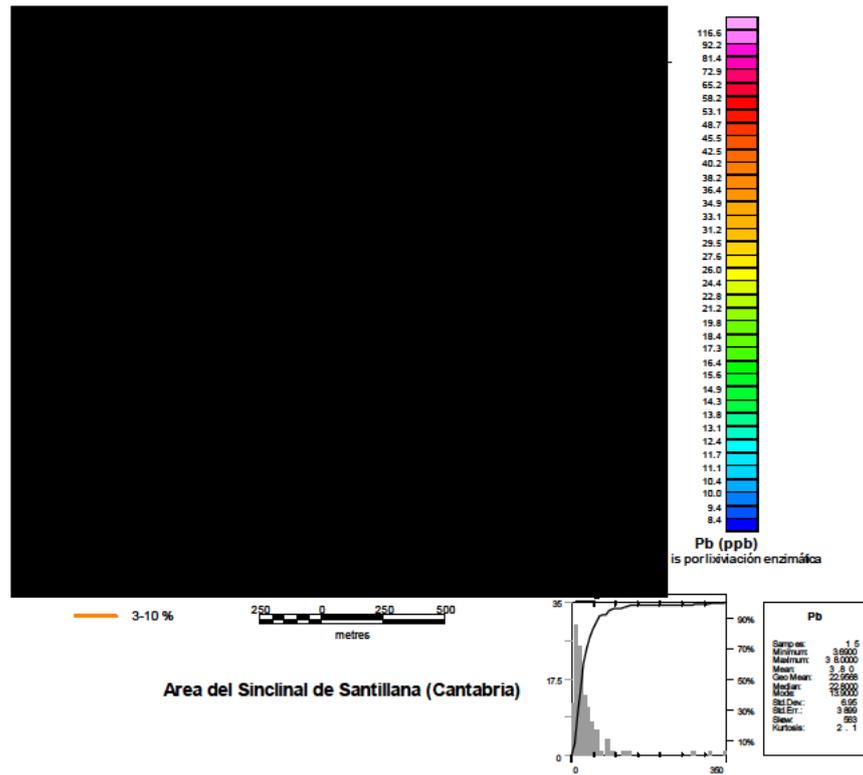


Figura 2.33.- Mapa de contornos del plomo analizado por Lixiviación Enzimática.

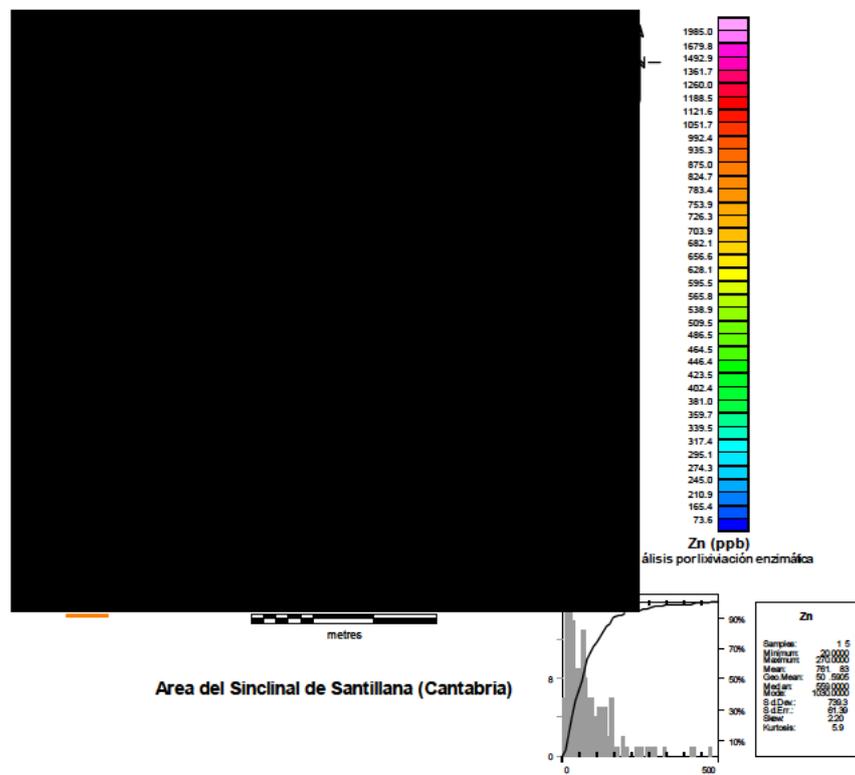


Figura 2.47.- Mapa de contornos del cinc analizado por Lixiviación Enzimática.

2.5.2.1 Zinc y plomo

El cinc y el plomo se encuentra en muy altas concentraciones en la zona de estudio. Estos metales se distribuyen de modo similar a ambos lados del eje del sinclinal de Santillana. El elevado contraste indica la existencia de anomalías de estos metales en el área de estudio.

2.5.2.2 Otros metales base

El cobre, cadmio, níquel, galio, germanio, plata, indio, talio y estaño se representan en modelos que indican la presencia de actividad electroquímica y mecanismos estructurales. De estos metales, el Cu, Ni y Ge se distribuyen en halos al NW y SW de la zona con más concentración de Zn según los sondeos.

El Cd se distribuye de un modo similar al Zn, como cabe esperar, ya que se encuentra asociado a este en minerales como la esfalerita.

El Co, Ga, Ge, Ag, In y Tl tienen tendencias lineales ya que son importantes referencias de estructuras lineales del subsuelo, como fallas y fracturas.

El Cu, Sn, Ag y Tl presentan un relativo contraste y cada uno de estos metales pueden aparecer asociados a los yacimientos MVT como elementos menores.

2.5.2.3 Elementos de oxidación

El conjunto de los elementos de oxidación forman halos alrededor de la zona anómala obtenida por sondeo y sobretodo se puede ver un fuerte control estructural perpendicular la eje de sinclinal de Santillana

2.5.2.4 Elementos litófilos

El Litio y el Sr forman halos alrededor del centro del área de estudio. Estos elementos son relativamente abundantes en los suelos y la roca madre y fácilmente reaccionan con los cambios de pH. En la parte central de la zona de estudio, mas concretamente en el centro del 3° perfil, hay una disminución significativa de los valores de Sr, rodeado de una halo de valores altos, lo que indica una fuerte actividad electroquímica en esta area.

2.6 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).

2.6.1 Tratamiento estadístico

En el listado 2.4 se muestran los resultados de los análisis por ICP+INAA de las 145 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 2 se representan los resultados.

En las figuras 2.49a – 2.49h 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 2.50 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.

2.6.2 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 2.51 a 2.96 representan las distribuciones de valores por krigeage de los elementos analizados por ICP+INAA. Se ha utilizado la misma base de referencia que en los mapas de MMI: la altimetría e hidrografía, el eje del sinclinal de Santillana y las curvas envolventes de áreas con contenido de Zn superior a 3% y 10% a 600 m. de profundidad obtenidas de la red de sondeos.

En el informe destacaremos la representación de los mapas que se han representado de los análisis por lixiviación enzimática: Cd (fig. 2.57), Cu (fig. 2.62), Pb (fig. 2.76) y Zn (fig. 2.93).

	Maximo	Media	Mediana	Std.Dev.	Contraste
Ag	3,01	0,34	0,30	0,27	10
Al	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
Ba	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
Co	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	0,27	2
La	42,15	31,13	31,35	4,18	1
Lu	0,63	0,48	0,49	0,08	1
Mg	0,82	0,37	0,35	0,12	2
Mn	628,18	229,08	210,54	110,98	3
Mo	13,00	3,23	3,00	1,97	4
Na	0,67	0,46	0,47	0,08	1
Nd	40,00	23,27	23,00	4,88	2
Ni	24,40	10,55	9,73	3,73	3
P	0,19	0,08	0,08	0,03	2
Pb	170,45	44,56	40,08	18,43	4
Rb	150,50	100,40	101,00	17,31	1
S	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	0,02	0,01	0,01	0,00	2
Sr	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 2.2.- Parámetros estadísticos elementales

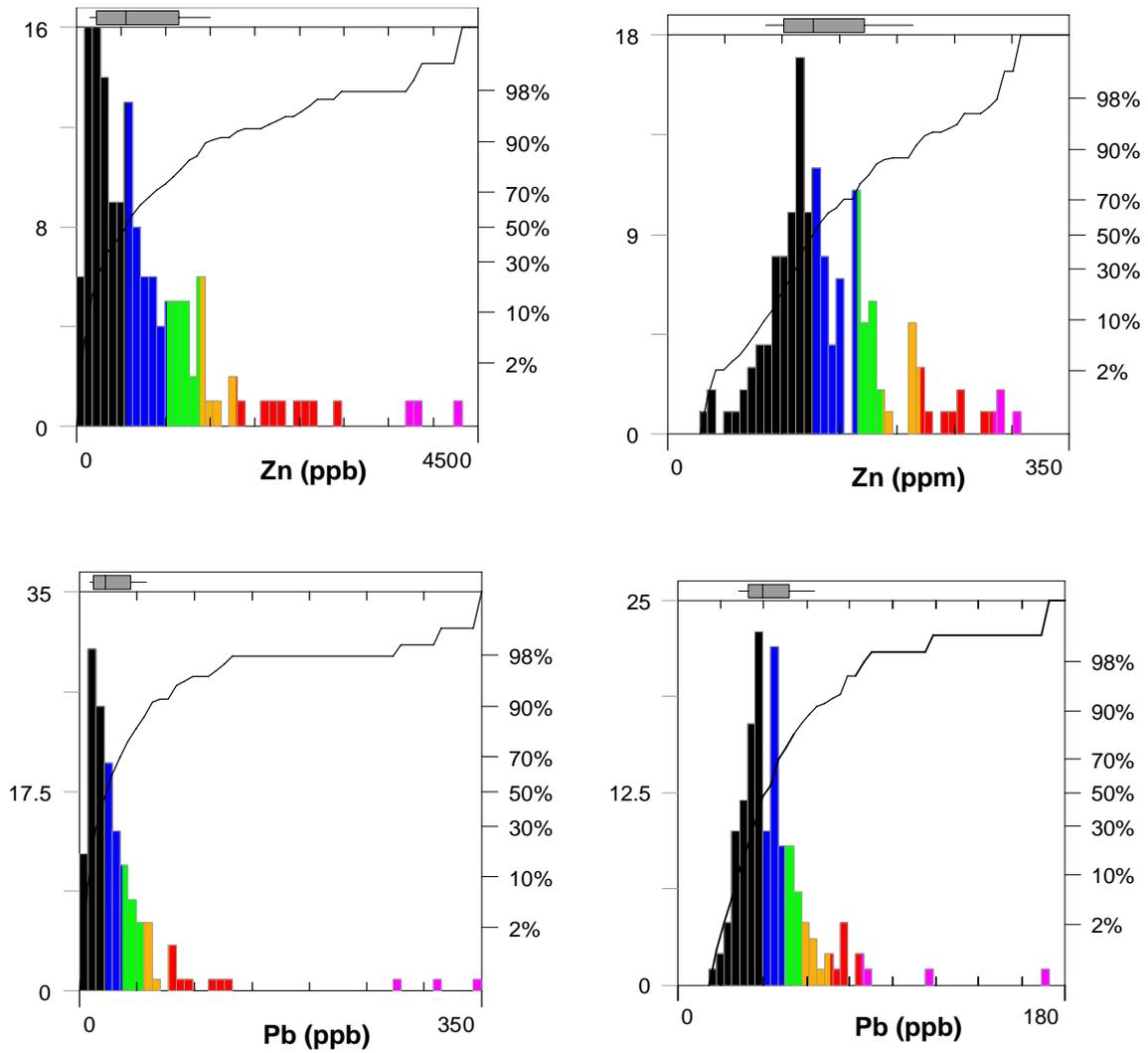


Figura 2.50.- Comparación de histogramas del Zn y Pb analizado por MMI (izquierda) e ICP-INAA (derecha).

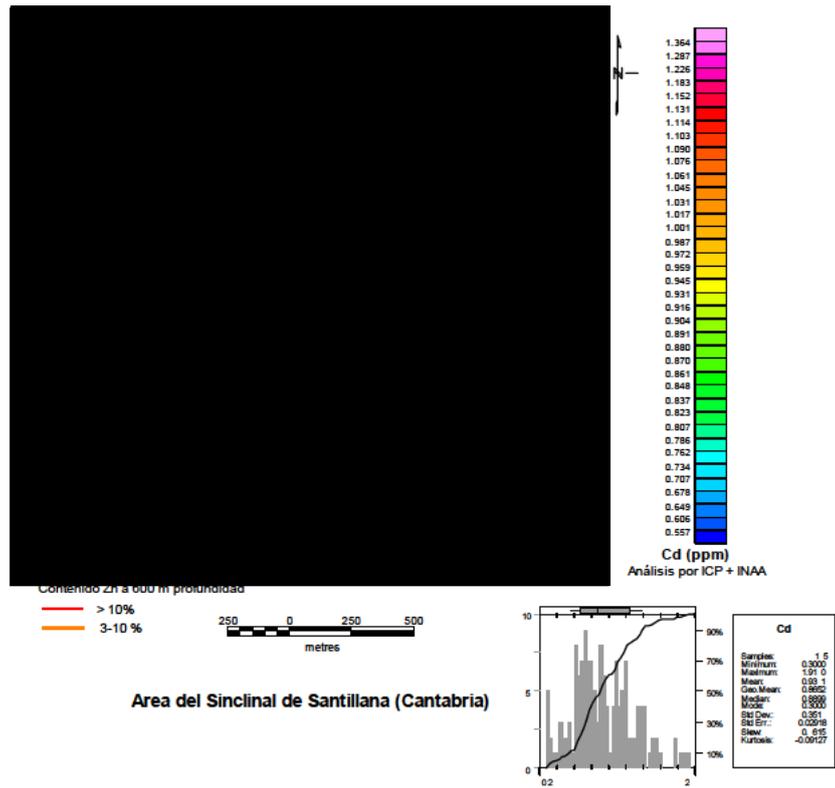


Figura 2.57.- Mapa de contornos por krigeage de Cd analizado por ICP+INAA

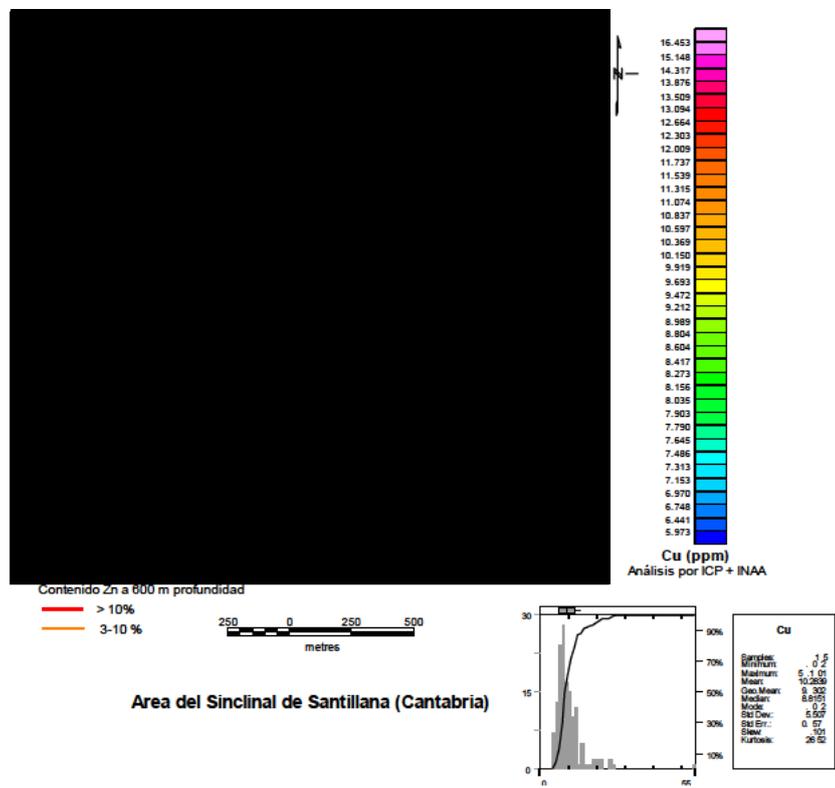


Figura 2.62.- Mapa de contornos por krigeage de Cu analizado por ICP+INAA

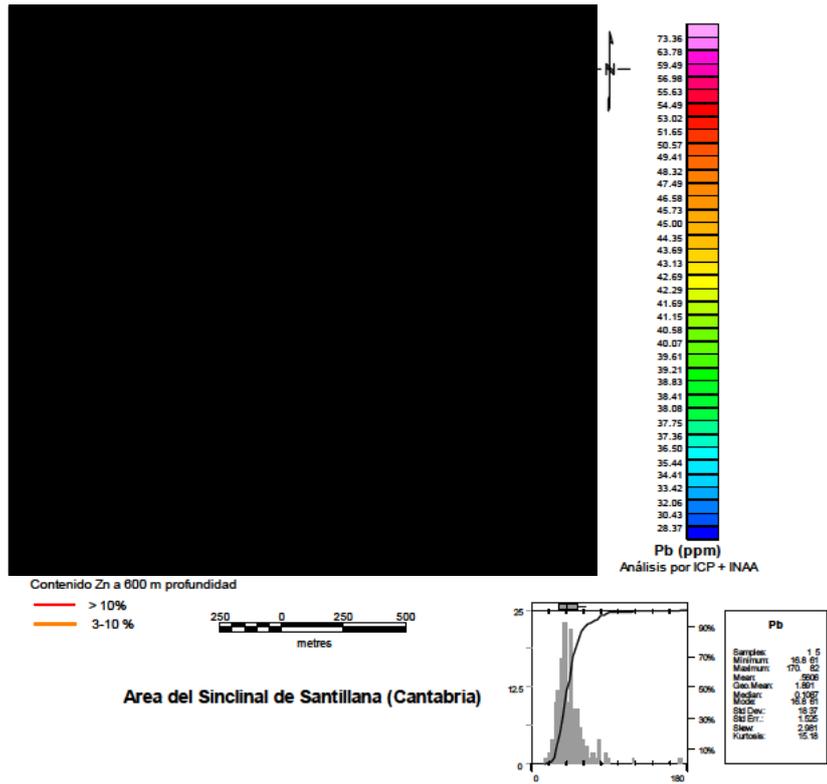


Figura 2.76.- Mapa de contornos por krigeage de Pb analizado por ICP+INAA

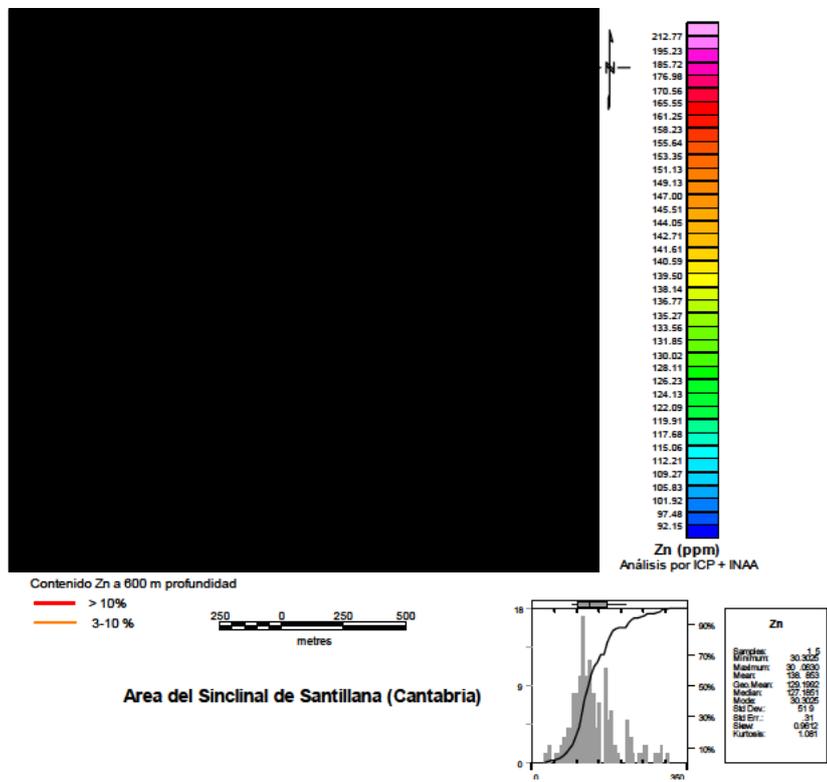


Figura 2.93.- Mapa de contornos por krigeage de Zn analizado por ICP+INAA

2.6.3 Conclusiones

Con los análisis por lixiviación enzimática se ha podido resaltar valores anómalos de Zinc y Plomo, que tienen un contraste de 17 sobre el fondo de los valores, lo que con los análisis convencionales de suelos en superficie se obtiene un contraste de 2 y 4 respectivamente.

La cartografía de valores indica unas distribuciones altas en los flancos del sinclinal dentro de la zona de estudio, lo que aconsejaría una ampliación del estudio en las zonas norte y sur del área muestreada, así como la comprobación de la respuesta negativa en una zona cercana donde los sondeos indiquen la inexistencia de yacimientos profundos.

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.

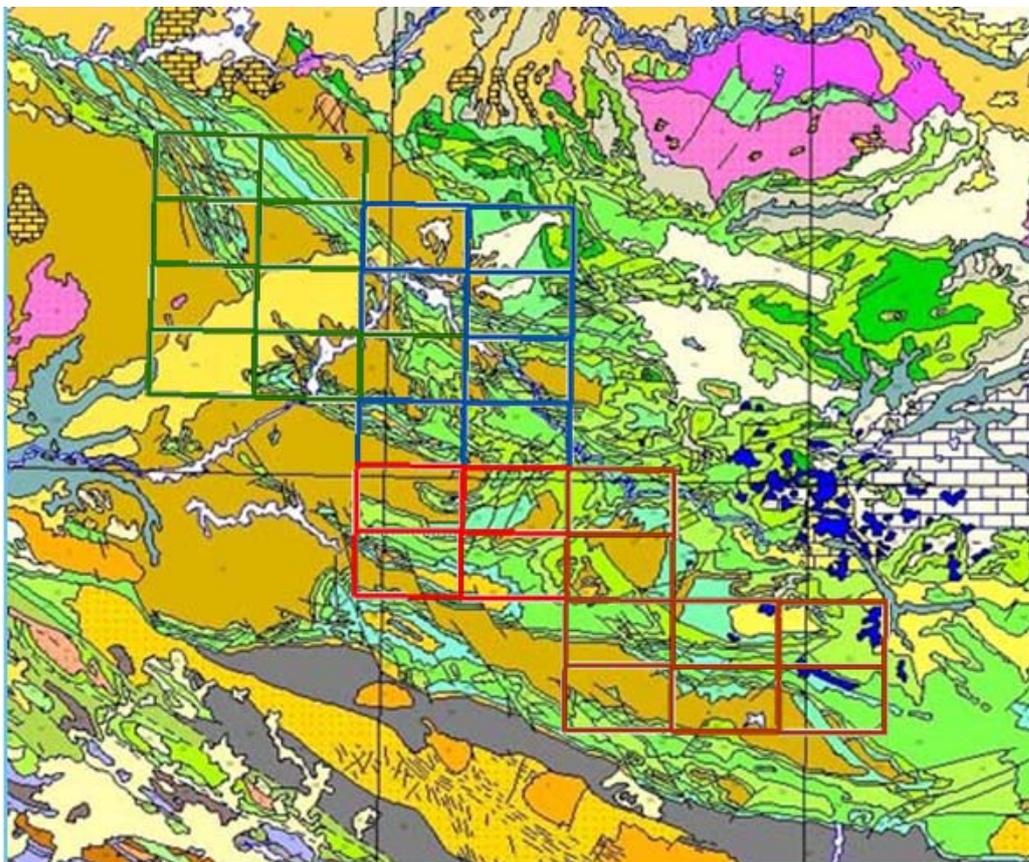


Figura 5.1.- Reservas de la zona de estudio

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.

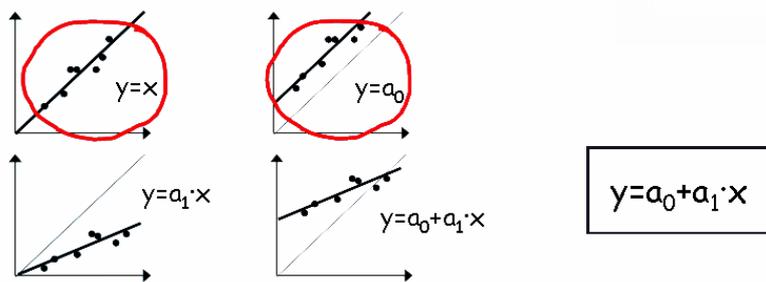
Primeramente hay que decidir cuál de las pruebas estadísticas es la más adecuada para analizar un conjunto de datos (Glass, G.V. y Stanley, J.C., 1974). Esta selección depende de varios factores.

Las escalas para medir un conjunto de datos pueden ser:

- Nominal: 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.
- De razón: 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).

Estadística paramétrica



Estadística no paramétrica

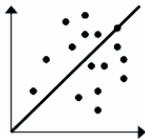


Figura 5.2.- Tipos de estadística

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 representado 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 armónica en la zona de Fuencaliente, terciario y cuaternario y en menor proporción rocas endógenas caracterizadas por granitos y basaltos.

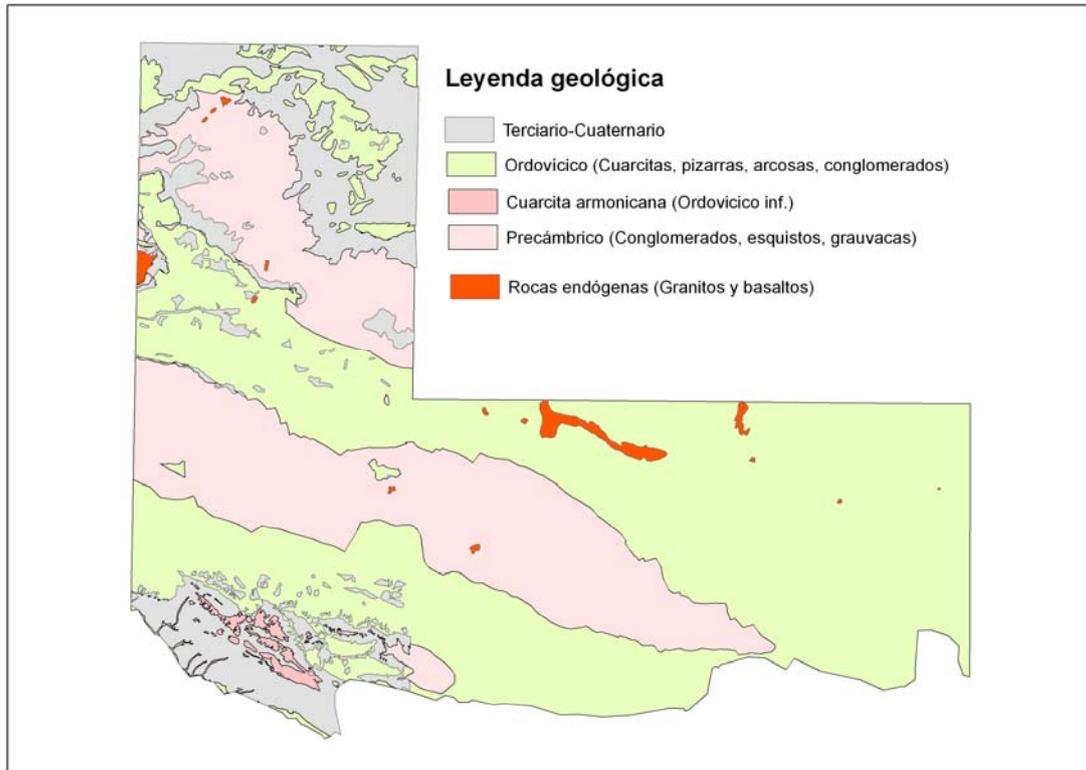


Figura 5.3.- Esquema geológico de la reserva de Alcudia

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_0 .
- c) Los datos se sitúan en una recta con ordenada en el origen y pendiente a_1 .
- d) Los datos se sitúan en una recta con ordenada a_0 y pendiente a_1 .

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 \longrightarrow abarca todas las hojas

Hipótesis compleja \longrightarrow 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 ΔCME y CME_1 . 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_0 y si no es así, se realiza iteraciones hasta conseguirlo.

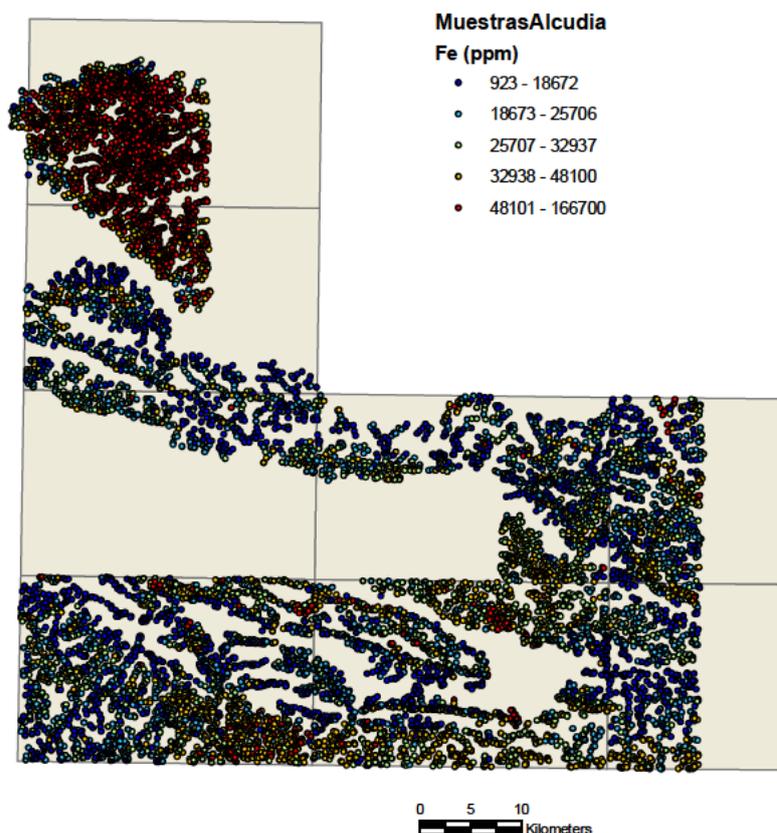


Figura 5.14.- Mapa de distribución del Fe

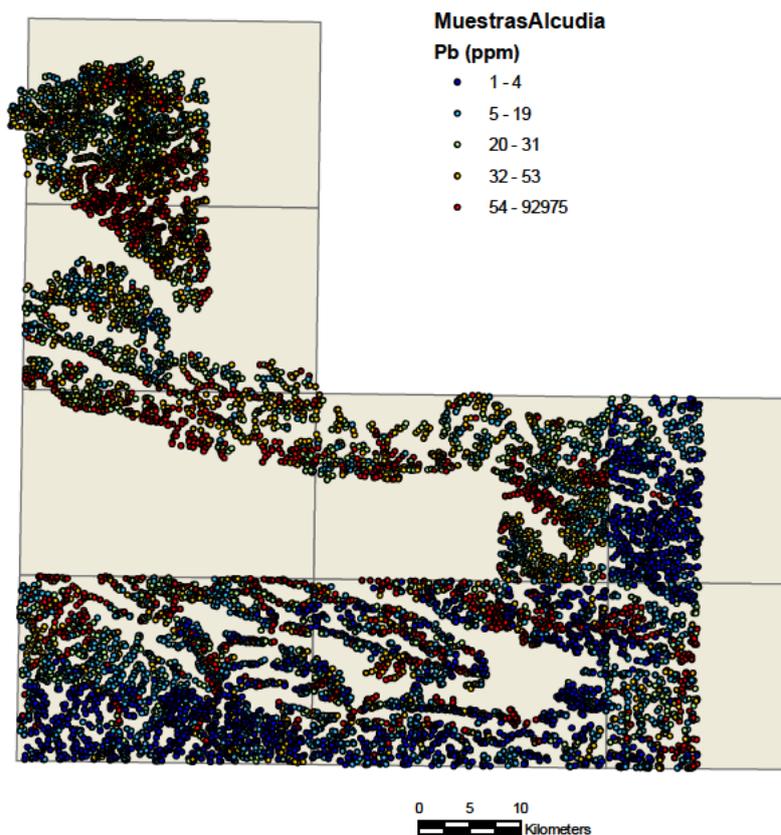


Figura 5.22.- Mapa de distribución del Pb

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)

Se 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.

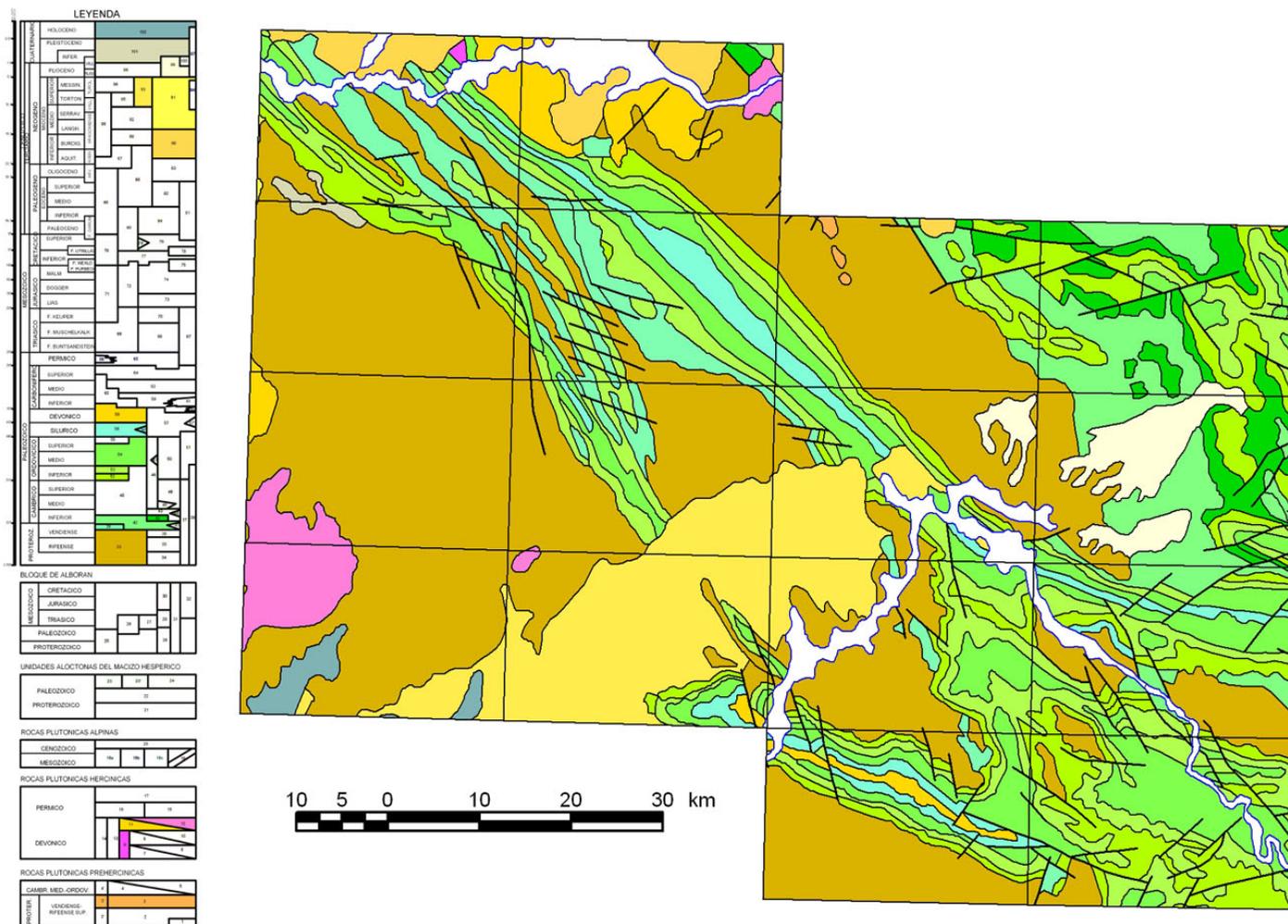


Figura 5.49.- Esquema geológico de las Reservas de Guadalupe y Valdelacasa

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) Enzyme 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. Mining 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 ore-forming 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: methodologies 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 exploration for stratigraphic 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 zinc ore bodies at the Elmwood Mine, Tennessee, 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
Metales Base	Cu	1		Tierras Raras	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	
	Ge	0,05			Eu	0,01	
	Ag	0,1			Gd	0,01	
	In	0,01			Tb	0,01	
	Sn	0,2			Dy	0,01	
	Tl	0,005			Ho	0,01	
	Bi	0,5			Er	0,01	
	Co	0,2			Tm	0,01	
	Ni	1			Yb	0,01	
				Lu	0,01		
Elementos de Oxidación	Cl	1000	SQ	Elementos incompatibles	Ti	10	SQ
	Br	1			Zr	0,1	
	I	1			Nb	0,1	
	V	0,1			Hf	0,01	
	As	0,1			Ta	0,02	
	Se	1			Y	0,05	
	Mo	0,1			Cr	3	SQ
	Sb	0,01					
	Te	0,5		Elementos litófilos	Li	0,5	SQ
	W	0,1			Be	0,1	
	Re	0,005			Sc	10	SQ
	Au	0,005			Mn	0,4	
	Hg	0,1	SQ		Rb	0,1	
Th	0,01		Sr		0,1		
U	0,01		Cs		0,01		
			Ba	0,5			
Platínidos	Ru	0,5					
	Pd	0,5					
	Os	0,5					
	Pt	0,5					

SQ: Análisis semicuantitativo

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

Elemento	Límite detección (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	3
Co	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
Mo	1
Na	0,01%
Nd	5
Ni	1
P	0,00%
Pb	3
Rb	15
S	100
Sb	0,1
Sc	0,1
Se	3
Sm	0,1
Sn	0,01%
Sr	1
Ta	0,5
Tb	0,5
Th	0,2
Ti	0,01%
U	0,5
V	2
W	1
Y	1
Yb	0,2

LISTADO 2.1.1

Estudios de granulometría para las muestras del perfil 4 de Reocín analizado por Lixiviación Enzimática. Elementos metales base.

LISTADO 2.1.2

Estudios de granulometría para las muestras del perfil 4 de Reocín analizado por Lixiviación Enzimática. Elementos de oxidación.

LISTADO 2.1.3

Estudios de granulometría para las muestras del perfil 4 de Reocín analizado por Lixiviación Enzimática. Tierras raras.

LISTADO 2.1.4

Estudios de granulometría para las muestras del perfil 4 de Reocín analizado por Lixiviación Enzimática. Elementos incompatibles, litófilos y platinidos.

LISTADO 2.3.1

**Muestras de Reocín analizadas por Lixiviación Enzimática.
Elementos metales base.**

LISTADO 2.3.3

**Muestras de Reocín analizadas por Lixiviación Enzimática.
Tierras raras.**

LISTADO 2.3.4

**Muestras de Reocín analizadas por Lixiviación Enzimática.
Elementos incompatibles, litófilos y platínidos.**