



Instituto Tecnológico
GeoMinero de España

**MODELIZACION METALOGENÉTICA DEL
FILÓN DE Cu-(Au-Bi) DE MINA SULTANA
(SANTA OLALLA DE CALA, HUELVA)**

***Estudio financiado por el proyecto I+D de la
CYCIT núm. AMB92-918-CO2-02***

114/4



1 INTRODUCCIÓN

La Mina Sultana ha sido considerada como uno de las minas más ricas en oro de la Península Ibérica, con leyes de hasta 100 g/t. A pesar de su importancia, no hay ningún trabajo metalogénico de detalle y las referencias existentes se centran en estudios mineros de cuando la mina estaba en explotación (Palacios y Prieto, 1921; Fernández Balbuena, 1922) o citas en trabajos metalogénicos más amplios (Velasco, 1976; ITGE, 1994). También hay alguna información en la síntesis de Domergue (1987) sobre la arqueología minera de la Península Ibérica.

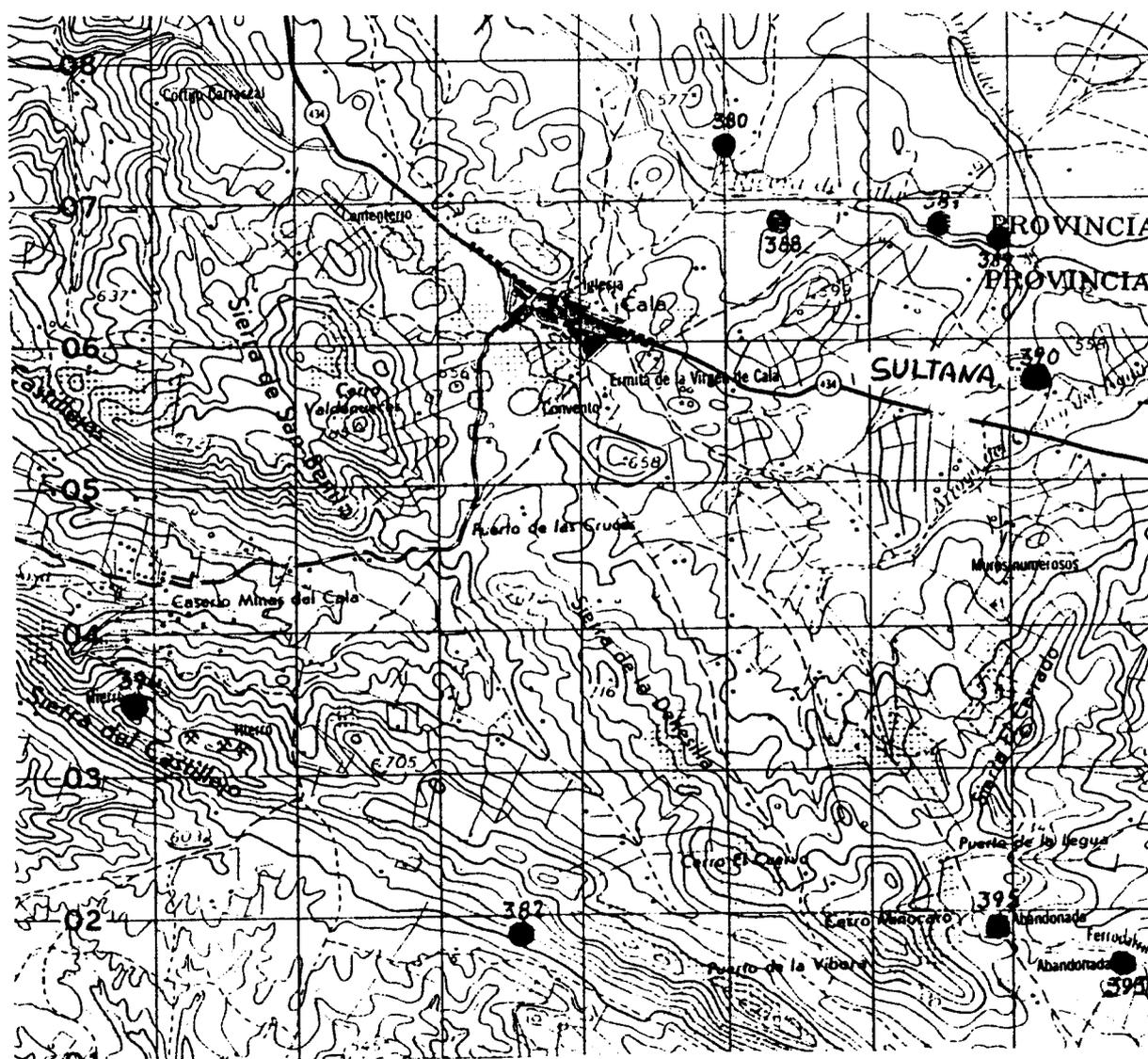


Figura 1. Situación geográfica de la Mina Sultana e indicios asociados (Hoja 918. Mapa Geográfico Nacional a escala 1/50.000).

La mina se encuentra situada en el término municipal de Cala (Huelva). Se accede a las labores principales por un carril en buen estado que sale hacia el N a unos 3-4 km al Este de Cala, en el km 6 de la carretera entre Cala y la carretera general Madrid-Sevilla. Se encuentran situadas a unos 500 m de la carretera (Figura 1).

La única hipótesis genética propuesta es la de Velasco (1976), que relaciona esta mineralización con una actividad hidrotermal sincrónica con la etapa tardía, rica en Cu-Au, que se observa en los skarns cálcicos con magnetita cercanos (Filón El Portugués, Mina de Cala). En el Mapa Metalogenético (ITGE, 1994) se citan en el área seis indicios de pequeña entidad en las cercanías de la mina Sultana, definiendo una banda discontinua de unos 15 km de longitud y dirección 120° que es desplazada por fallas NNE-SSO.

1.1 HISTORIA MINERA

Las labores más antiguas que se conocen son probablemente de la Edad de Bronce, aunque parece que fueron muy pequeñas. La minería romana fue mucho más importante y consistía en labores a cielo abierto y de interior, hoy totalmente desaparecidas. Palacios y Prieto (1921) citan que durante la explotación de la mina se encontraron monedas romanas de la época de Augusto y Tiberio así como utensilios de cobre y barro, candiles y pesas. En la mayor parte de las minas del área hay labores y grandes y extensos escoriales romanos de hasta 0.5 m de potencia. En la cercana zona de San Rafael se conserva una corta romana de unos 100 x 50 x 15 m.

En 1903, el Sr. Rödiger, ingeniero alemán que trabajaba en el ferrocarril Zafra-Huelva, encontró las labores y escoriales romanos e invirtió 40000 ptas en la puesta a punto de la mina. A partir de entonces entra en un período de actividad irregular que dura hasta, aproximadamente, 1931. Hay una primera época de explotación, entre Abril de 1903 y 1908, que finalizó por la caída del precio del cobre, aunque se continúa recuperando mineral hasta 1909 (Tabla 1) y con labores de mantenimiento hasta Agosto de 1911. Entre esta fecha y Mayo de 1912 un Sindicato Francés realiza trabajos de preparación e investigación, pero no llega a comenzar la explotación por problemas entre los socios, falta de capital y circunstancias políticas. Entre Diciembre de 1912 y Septiembre de 1914 la mina vuelve a tener actividad, al igual que entre Junio de 1915 y Octubre de 1920. Durante esta última época hay una oferta de compra por parte de Frankfurter Metallgesellschaft (1919). Las labores de desagüe y mantenimiento se realizan hasta Agosto de 1922, cuando cierra una vez más. Se desconocen las causas por las que la mina se paralizó, pero fue probablemente debido a problemas familiares de los explotadores, pues el estudio económico de Fernández Balbuena (1922) cita que la mineralización no se había agotado. En 1924 se realiza una prospección eléctrica en las concesiones Sultana y San Rafael por parte de Schlumberger (París) con resultados prometedores. En Febrero de 1928 la mina vuelve a ser trabajada por la Compañía Rödiger - Balbuena - Urruty Ltda., cerrando en Diciembre de ese año. En 1927 hay una opción de compra, con investigación y realización de trabajos mineros (plano inclinado) a cargo del Ingeniero Francisco Wiese, de Río Tinto Minera Ltda. Finalmente, los planes de labores indican una cierta actividad en 1930 y 1931.

Posteriormente, la mina no parece tener más actividad, aunque hay varios intentos de investigación. En 1940 el IGME realiza un estudio previo con desagüe hasta la planta 32 e investigación de las zonas auríferas, pero no se poseen datos sobre este trabajo. En fechas

cercanas parece que realizó cuatro sondeos, que no llegan a cortar el filón. Entre 1948 y 1950 es trabajada la mina "La Extremeña", situada en la prolongación norte del filón, con leyes de hasta 30%Cu en bocamina. En 1970 la Compañía de Azufre y Cobre de Tharsis Ltda. realiza un estudio previo de viabilidad (Gray y Madel, 1970) que no llega a realizarse por problemas sobre el dominio minero. Posteriormente el IGME realiza el proyecto "Estudio Geofísico por métodos eléctricos en Cala (Huelva)" (IGME, 1973) con aplicación de una polarización inducida modalidad Turam con separación entre bobinas de 10, 20 y 40 m y frecuencias de 220 y 660 c/s. Con separación de 10 y 20 m se detectan con dificultad algunas fracturas y el filón; los malos resultados se interpretan como debidos al pequeño contraste en resistividad. Lo que sí se detectan son fracturas de dirección 90 y 130° que desplazan la mineralización. También se tienen noticias de campañas de sondeos realizadas por Minera de Andévalo S.A. y Río Ibex S.A. (4 sondeos), que no llegaron a cortarlo. Actualmente el dominio minero pertenece a la familia Fernández Balbuena que pagan el canon y mantiene las concesiones. En las figuras 2 y 3 se muestran los planes de labores que se han podido recopilar, así como una distribución de leyes en las galerías de la mina.

Tabla 1.- Producción de cobre de la Mina Sultana

Intervalo explotación	Producción (tm)	Ley Cu (%)
1903-1909	2987 concentrados 5500 residuos	21 2
1908-1909	95618 concentrados 1000 residuos	21 2
1911	43800 todo uno	
1912	159100 "	
1913	46700 " 523 conc	21
1914	473600 "	
1915	391600 "	
1915-1920	5121 concentrados 11500 residuos	21 2
1928	1014 concentrados 2431 residuos	20 2
Suma...	9740 concentrados 20431 residuos 30171 bocamina	≈21 2% 8.2%

Pinedo (1963) cita una antigua mina no localizada, La O, cerca de Cala y explotada a principios de siglo, de la se extrajeron unas 12000 tm de escorias con un 0.9%Cu que fueron beneficiadas por el Sr.Ibarrola, químico de la mina de Cala.

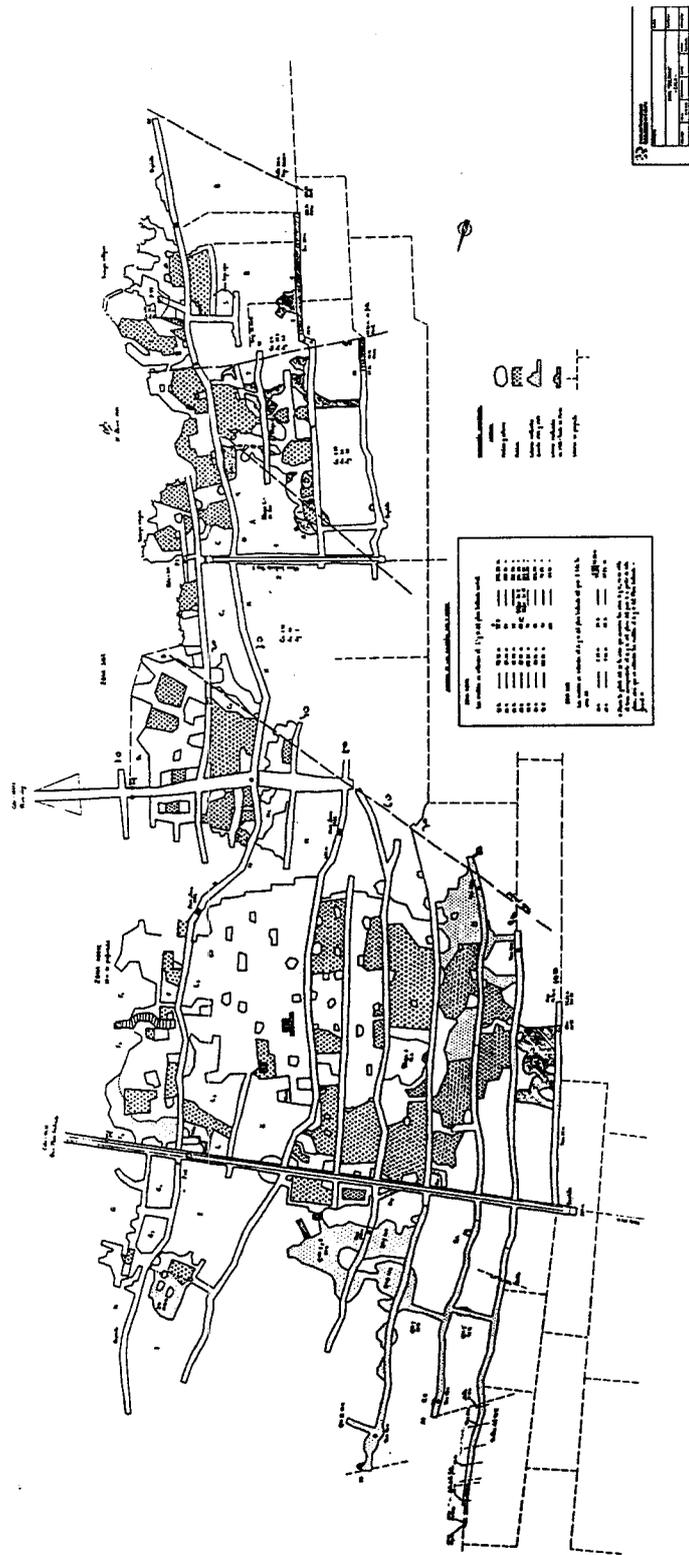


Figura 2. Plano de labores de la Mina Sultana (1929)

94042

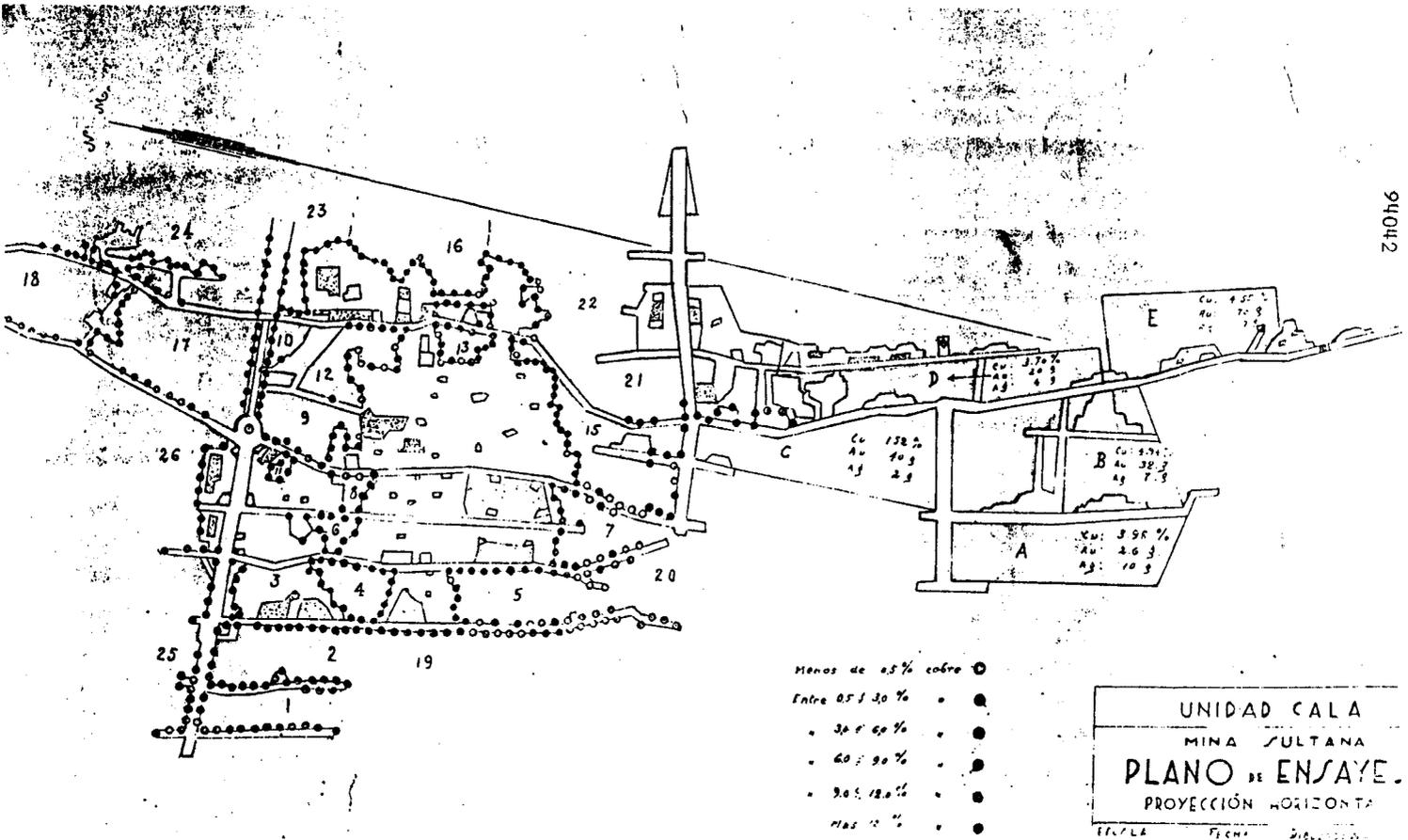


Figura 3. Plano esquemático de labores de la Mina Sultana con estimación de las leyes en Cu y Au (Fecha desconocida)

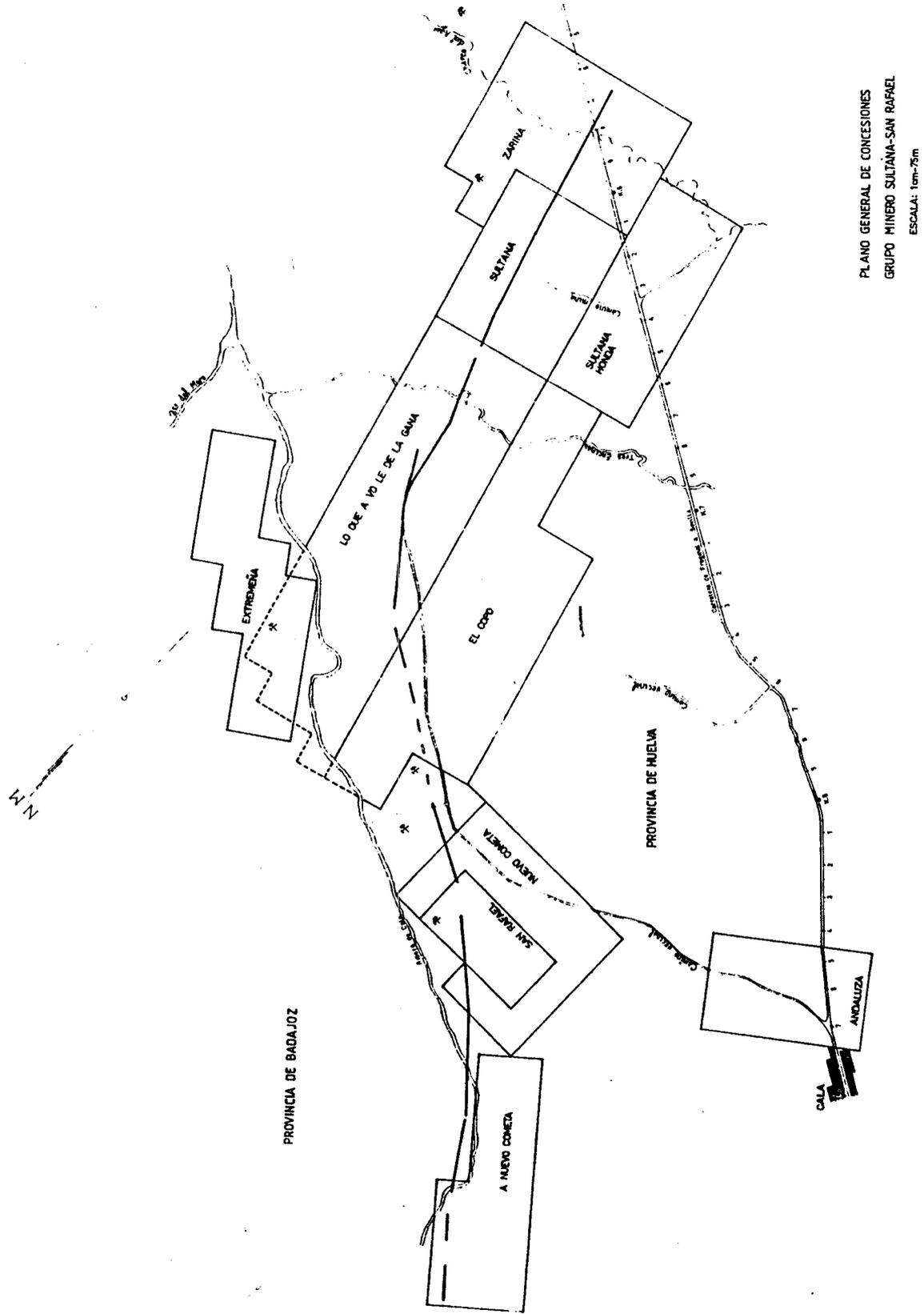


Figura 4. Mapa de superficie y concesiones mineras en los alrededores de la Mina Sultana mostrando la situación propuesta del filón.

1.2 DESCRIPCIÓN DE LABORES

Las descripciones históricas indican la existencia de dos filones, el filón Sultana de dirección N160-165°E y cubierto por las concesiones Zarina, Sultana, Lo que a Vd le de la gana y Extremeña, y el filón Este, de trazado más irregular y con dirección media 140°. Está cubierto por las concesiones El Copo, Nuevo Cometa, San Rafael y Ampliación a Nuevo Cometa (Figura 4). De este último no se dispone de más información. Las abundantes labores de exploración, hoy desmanteladas, que existían en la zona parece que se realizaron sobre varios filones asociados y no uno único, como se ha propuesto.

Tal como se ha indicado anteriormente hay importantes labores romanas, cortas y socavones, en la mina San Rafael. Las existentes en la mina Sultana han desaparecido, pero consistían en rafas a cielo abierto y labores de interior hasta los 25-30 m de profundidad (Domergue, 1986). También hay constancia de antiguas calicatas y pocillos de edad desconocida. La Mina Sultana probablemente comenzó en el plano inclinado denominado "antiguo". Posteriormente (≈ 1916) se añadieron tres pozos (1, 3 y 7) que llegaban hasta los 60 m. En las etapas posteriores la mina se replantea y en 1931 hay un segundo plano inclinado (denominado principal), otro en preparación (Sur) y varios pozos (ver Palacios y Prieto, 1921, para las labores en esa época). En resumen, la explotación en 1931 consistía en un plano inclinado principal, otro secundario ("antiguo") y otro en preparación (Sur) realizados sobre el filón Sultana. También había ocho pozos. En el plano principal se alcanzó una profundidad de 107 m, con niveles cada 10 m a partir del nivel 20. El plano antiguo sólo llega hasta los 50 m. Se explotaba por realces, siempre buscando las zonas donde el filón se engrosaba. En conjunto, la explotación se realizó sobre una longitud total de unos 500 m. Tanto en el extremo norte como en el sur el plan de labores muestra abundantes fallas de dirección 70-90 y 110-20° que desplazan la mineralización. En su mitad se encuentra también la Falla Principal (120°), que divide la mina en Sultana N y Sultana S (Figura 3). En general, la zona norte era más rica que la sur y parece que la potencia y ley se mantenían en profundidad.

Durante la primera época de explotación el mineral que se encontraba en bolsadas era llevado directamente al almacén, mientras que el que estaba mezclado con cuarzo se trituraba y separaba por estrío manual. Lo triturado por debajo de 2 mm se concentraba en *Round buddle* en concentrados de 30, 14 y 10%Cu. En 1930 estaba planeada la construcción de un lavadero, que nunca se llegó a realizar.

Actualmente sólo quedan restos de dos planos inclinados y los cimientos de varios edificios. El plano principal está totalmente inundado, mientras que por el antiguo se ha podido acceder a una parte muy restringida de los dos primeros niveles, único punto donde se ha observado el filón *in situ*.

Siguiendo la estructura se realizaron 16 calicatas entre las minas Sultana y San Rafael, que Palacios y Prieto (1921) describen en detalle. Los planes de labores de la mina citan otros muchos pocillos y calicatas, actualmente cubiertos.

1.3 LEYES Y TONELAJES

Entre 1903 y 1920 se produjeron y vendieron 8.714 tm de concentrado con una ley media de 21,284% Cu y 27 a 105 g/tm de oro, por un importe total de 3.165.557 ptas y se produjeron más de 15.000 tm de residuos con el 2% Cu. En esta época los costes totales de explotación fueron de 2.607.755 ptas, que incluyen las inversiones de los dueños en la zona y costes de mantenimiento durante la inactividad. Las leyes de oro son siempre elevadas. Así, hasta Agosto de 1914 se habían vendido 1.556 tm de concentrado con una ley media de 26,89 g/tm Au. De unas partidas vendidas en 1910, 49 tm dieron 72,35 g/tm Au y 15 tm 105,7 g/tm Au. Las leyes en oro de lo extraído a partir de 1910 son parciales, ya que las fundiciones compradoras (Cueva de la Mora y Cerro Muriano) no lo bonificaban. Ocasionalmente, Río Tinto compraba el residuo de cuarzo, con una ley media total de 7 g/tm Au y 40 g/tm Ag. De la mina también se extrajeron dos partidas de mineral de bismuto con un contenido medio de 39%Bi y 770 g/tm Au y otra de 55,6%Bi y 801,53 gr/tm Au. También hay citas de la venta de una partida de mineral de cobalto. La relación Au/Ag en la escombrera varía entre 0,01 y 0,17, pero el muestro realizado por RTM entre los planos 32 y 60 muestra una relación Au/Ag de 0,19. En general, parece que la plata va ligada a la mineralización de cobre, mientras que el oro se encuentra asociado al bismuto.

El informe de Fernández Balbuena (1922) calcula que hay unas 3.267 tm de filón a la vista y 37.650 tm probables hasta los 150 m de profundidad. Esta cifra es similar a la estimada por Palacios y Prieto (1921), que calculan unas 33.750 tm. Sobre una potencia reducida de 0,18 m, la ley en bocamina era del 8,5% Cu desde el comienzo de explotación, pero había bolsadas con hasta el 20% Cu. En 1931, quedaban en superficie unas 20.500 tm de residuos con una ley de entre 0,97 y 4,05% Cu, 1,3 y 15,2 g/tm Au y 45 a 95 g/tm Ag (?). Los planos de labores consultados (1930) indican que en la mina quedaban preparadas unas 60.000 tm de reservas seguras con una ley media de 3,13% Cu, 28,1 g/tm Au y 6,6 g/tm Ag. En total, se estima que el volumen explotado + reservas seguras es de 91.000 tm. Posteriormente, Gray y Madel (1970) estiman una ley media entre 8 y 8,5% Cu, 20 g/tm Au y 40 g/tm Ag. Para ellos, quedan 3.265 tm a la vista, 3.400 tm de reservas probables y 10.000 tm de reservas posibles, sin considerar las extensiones laterales del filón. Para el conjunto, estiman unas reservas posibles de 1.800.000 tm de todo uno. Un reparto de las leyes de Cu y Au en las labores antiguas (de fecha indeterminada) se muestra en la Figura 3.

Existen pocos datos sobre la prolongación de los filones, aunque son muy frecuentes las citas sobre elevados contenidos en oro. Así, en San Rafael hay referencias de frecuentes muestras con 4-5 g/tm.

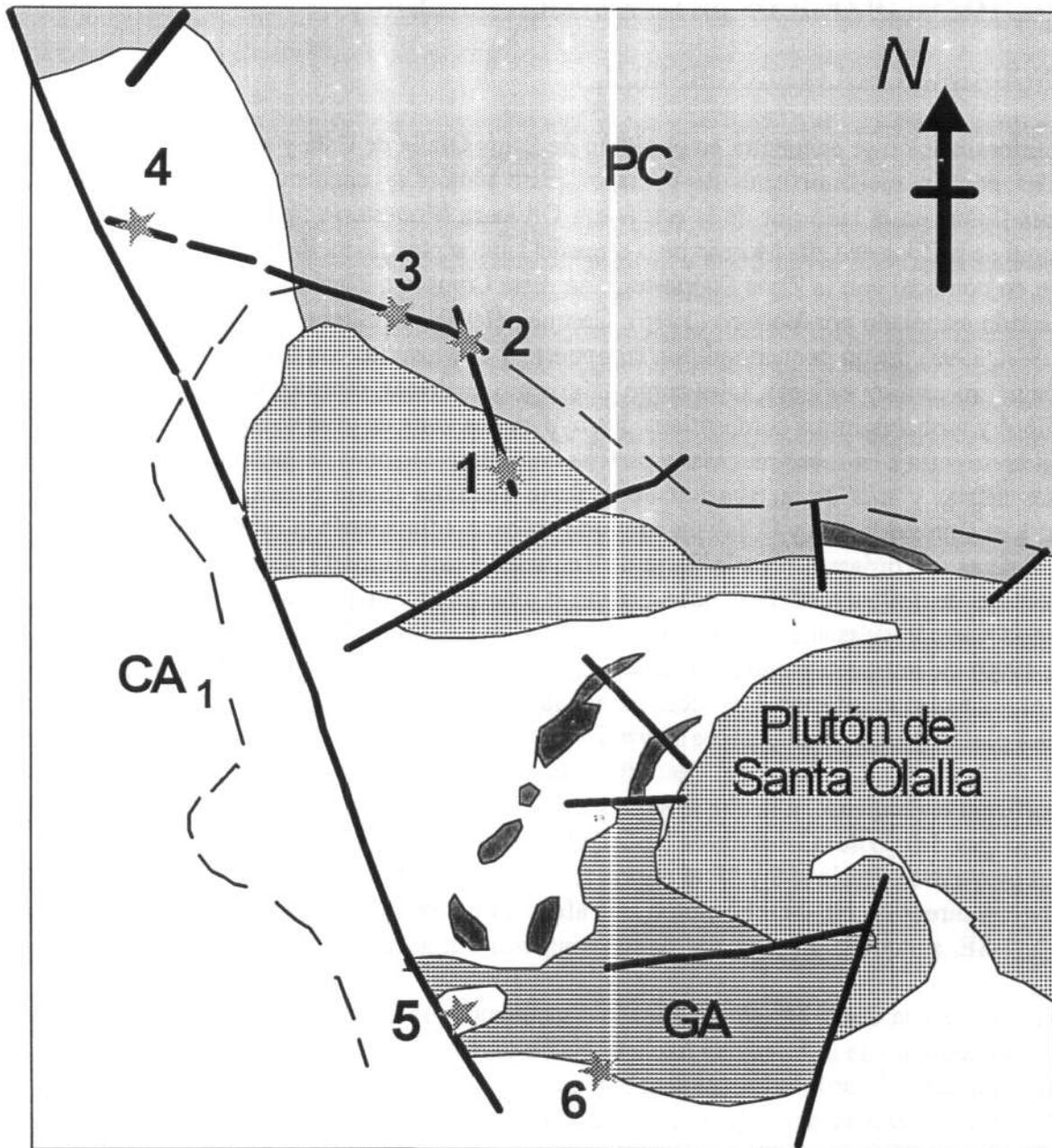
2 ASPECTOS GEOLÓGICOS DE LA MINERALIZACION

2.1 ENCUADRE GEOLÓGICO GENERAL

La mineralización se encuentra en el plutón de Santa Olalla de Cala y sus rocas encajantes afectadas por un metamorfismo de contacto. Este plutón se encuentra en la Unidad de Arroyomolinos, en el lado Sur de la estructura Olivenza Monesterio, dentro de la parte más meridional de la Zona de Ossa Morena pero cerca del labio septentrional de la falla de Zufre, que la pone en contacto con la Zona Sudportuguesa. Este Complejo Plutónico de Santa Olalla de Cala ha sido estudiado por Velasco (1976), Casquet, (1980), Eguíluz *et al.* (1989) y Bateman *et al.* (1994, 1995). Es un pequeño plutón compuesto y circunscrito con forma de champiñón y formado por rocas muy variadas, tales como gabros piroxeníticos, dioritas, tonalitas con biotita y/o anfíbol y monzogranitos cordieríticos. Intruye en una zona de gran complejidad tectónica. Hacia el norte corta a las metagrauvas y pizarras con intercalaciones de metavulcanitas ácidas, cuarcitas negras y *sills* de metabasitas de la Serie Tentudía (Serie Negra, Rifeense Medio-Superior), mientras que al E y O hay un conjunto volcanosedimentario (Complejo de Bodonal-Cala). Este es discordante sobre la Serie de Tentudía y está formado por lavas e intrusiones subvolcánicas de riolitas porfídicas, tobas, pizarras cineríticas y pequeños lentejones de calizas y dolomías marmorizadas situados directamente bajo las calizas masivas del Cámbrico Inferior (ITGE, 1990). Se interpreta como un complejo calcoalcalino sinorogénico de edad Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior. Las rocas carbonatadas forman localmente *roof pendants* en el techo del plutón y están casi siempre *skarnificadas*; en las rocas ígneas adyacentes se llegan a formar *endoskarns*. La Serie de Tentudía está afectada por una fase de deformación y metamorfismo cadomiense, a la que se superpone la deformación y metamorfismo regional de grado bajo (por debajo de la isograda de biotita[+]; Casquet, 1980) Variscos, que afectan a todas las rocas prevariscas. Hacia el S y SE el plutón termina contra el desgarramiento senestro tardivariscos de Zufre con dirección NE-SO. El plutón está afectado por otras fallas rectilíneas de dirección E-O y NO-SE, aunque la mayor parte de sus contactos son intrusivos.

El plutón de Santa Olalla muestra un zonado discontinuo, que Casquet (1980) interpreta como normal con aumento de la basicidad hacia el N. En la parte sur dominan los monzogranitos y granodioritas, hacia el borde hay tonalíticas biotítico-anfibólicas y en algunas zonas de borde hay cuarzodioritas y dioritas anfibólico-biotíticas. En su parte norte se encuentra el macizo de Aguablanca, que Casquet (1980) interpreta como una intrusión independiente. Eguíluz *et al.* (1989) plantean una morfología distinta, con una zonación inversa, en la que el plutón sería un cuerpo extravasado hacia el SO y el macizo de Aguablanca sería el núcleo, con una zonación de gabros, dioritas y tonalitas en la parte externa. Igualmente sostienen que las adamellitas y granodioritas sólo dominan en los bordes o cerca de los *roof pendants*. Hay pequeñas masas y diques de aplitas y microgranitos dispersos. En general estas rocas tienen pocos enclaves, que definen una cierta estructuración (ITGE, 1990). Son generalmente gabarros y enclaves *surmicaceos*, aunque también hay enclaves de carácter peraluminico en las tonalitas.

Este plutón reúne muchas de las características de los tipos "I" desarrollados en los márgenes continentales activos. Tiene características de la serie calcoalcalina (Casquet, 1980), pero



Basado en cartografía MAGNA (ITGE, 1990)

2 km

\\ Límite metamorfismo de contacto

PC: Pizarras y grauvacas Serie Negra (Precámbrico)

CA1: Pizarras y rocas volcanosedimentarias con calizas y RSC (Cámbrico Inf.)

GA: Granito alcalino de grano fino

- 1. Mina Sultana (Cu-Au)
- 2. Mina Extremeña (Cu-Au)
- 3. Mina California (Cu-Au)
- 4. Mina S.Rafael (Cu-Au)
- 5. Mina Teuler (Fe)
- 6. Mina Petronila (Fe)

Figura 5. Esquema de situación geológica. Del Mapa Geológico de España a e:1/50.000 hoja núm.918, Santa Olalla de Cala.

Eguiluz *et al.* (1989) indican que es posible que derive a partir de un magma toleítico. Bateman *et al.* (1995) lo interpretan como de origen híbrido, en el que la mezcla de dos magmas cuyos actuales representantes son los gabros piroxénicos y las cuarzomonzonitas daría lugar a un magma de composición tonalítica. Esta mezcla parece que tuvo lugar a unos 870°C y menos de 3 kb de presión. La intrusión es de carácter claramente postectónico, pues no está deformado y corta a las estructuras regionales. Ha sido datado en 363±23 Ma (Rb-Sr, Galindo y Casquet, com.pers.).

Desarrolla una aureola de metamorfismo de contacto de unos 2 km de extensión. En la zona más interna llega hasta el grado alto con desarrollo de anatexia parcial y formación de nebulitas y migmatitas bandeadas. La sucesión de zonas es clorita (regional) - biotita(±cordierita) - feldespato potásico (+andalucita -> sillimanita -> ortopiroxeno). Las dos últimas zonas son muy estrechas y difícilmente observables. Esto indica condiciones de formación de 700-750°C, aunque Casquet (1980) eleva la temperatura de intrusión a 925°. La profundidad de emplazamiento fue somera (0.5-1 kb) y la temperatura de la mayor parte de la aureola cercana a los 400°C.

En relación con este plutón y sus intrusiones satélites hay abundantes skarns estudiados por Velasco (1976), Casquet (1980), Casquet y Velasco (1978) y Velasco *et al.* (1981). Entre ellos, destaca el importante yacimiento de hierro y cobre de Cala, situado unos 12 km al SSE o el skarn magnésico rico en magnetita de Teuler, 7 km al S. Recientemente, y dentro de este Complejo Plutónico se ha descubierto una mineralización de Cu-Ni ligada a las facies más básicas del *stock* de Aguablanca. Es de destacar que en los alrededores del plutón de Santa Olalla no hay otras mineralizaciones filonianas conocidas que las del Grupo Sultana.

2.2 ENCUADRE GEOLÓGICO LOCAL

La mina Sultana se localiza en una pequeña apófisis (apófisis del Puerto de la Mina) del Complejo Plutónico de Santa Olalla de Cala que está situada al NO del mismo y donde dominan las tonalitas. Estas son rocas granudas de grano medio-grueso (5-10 mm), equigranulares, aunque localmente porfídicas, y muy poco estructuradas, aunque Eguiluz *et al.* (1989) citan la presencia local de una foliación cerca de los bordes. Tienen una textura hipidiomorfa y están compuestas por plagioclasa, biotita, clinoanfíbol y cuarzo intersertal; éste último raramente sobrepasa el 10% de la roca. La plagioclasa, muy idiomorfa, es el primer mineral en cristalizar como cristales euhedrales o subeuhedrales de andesina con zonado continuo normal de An₄₃ a An₃₄. Hay una generación más tardía de cristales más pequeños con An₃₄-An₃₇. Los máficos son intersertales en la plagioclasa siendo la biotita (Figura 6; Anexo 1) posterior a los anfíboles, a los que localmente reemplaza. Los anfíboles son mayoritariamente cálcicos, de color verdepardo, y corresponden a hornblenda-actinolita (Figura 7; Anexo 1). Localmente puede haber augita residual (Anexo 1) incluida en los anfíboles, así como microclina tardía, posterior al cuarzo y de origen tardimagmático. Como accesorios hay gruesos cristales de apatito, magnetita idiomorfa incluida en los máficos, ilmenita, rutilo y circón. Hay también titanita aunque su origen es dudoso. El orden de cristalización encontrado es Cpx-Plag-Hb-Bt-Q-(Fk), similar al citado por Casquet (1980) pero distinto al de Eguiluz *et al.* (1989) (Plag-Cpx-Hb-Bt-Q-(Fk)). La mineralización se sitúa cerca del contacto con la serie de Tentudía, de la que hay abundantes enclaves corneanizados cerca del filón (Figura 5).

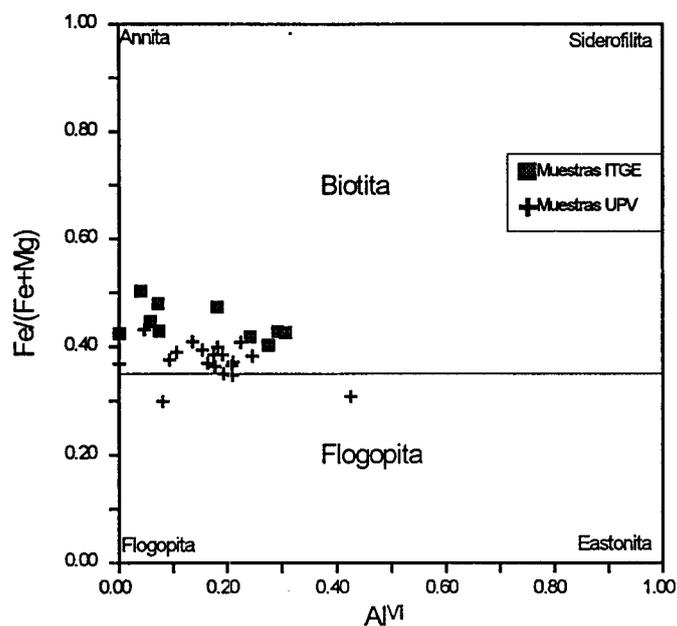


Figura 6. Composición de biotitas de la tonalita de Santa Olalla en las inmediaciones de la Mina Sultana.

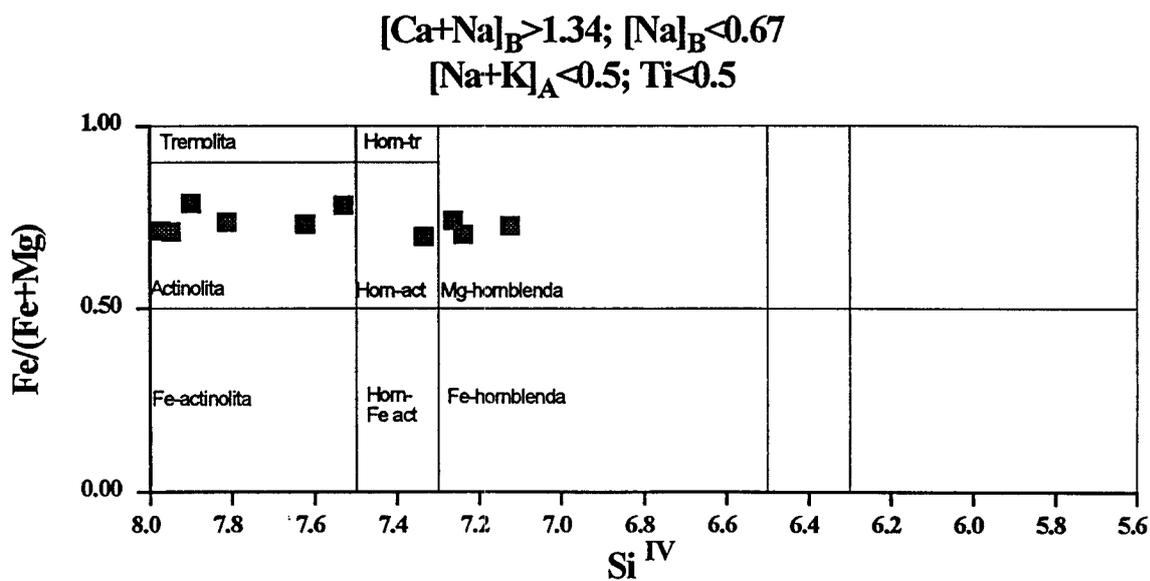


Figura 7. Composición de anfíboles de la tonalita de Santa Olalla en las inmediaciones de la Mina Sultana.

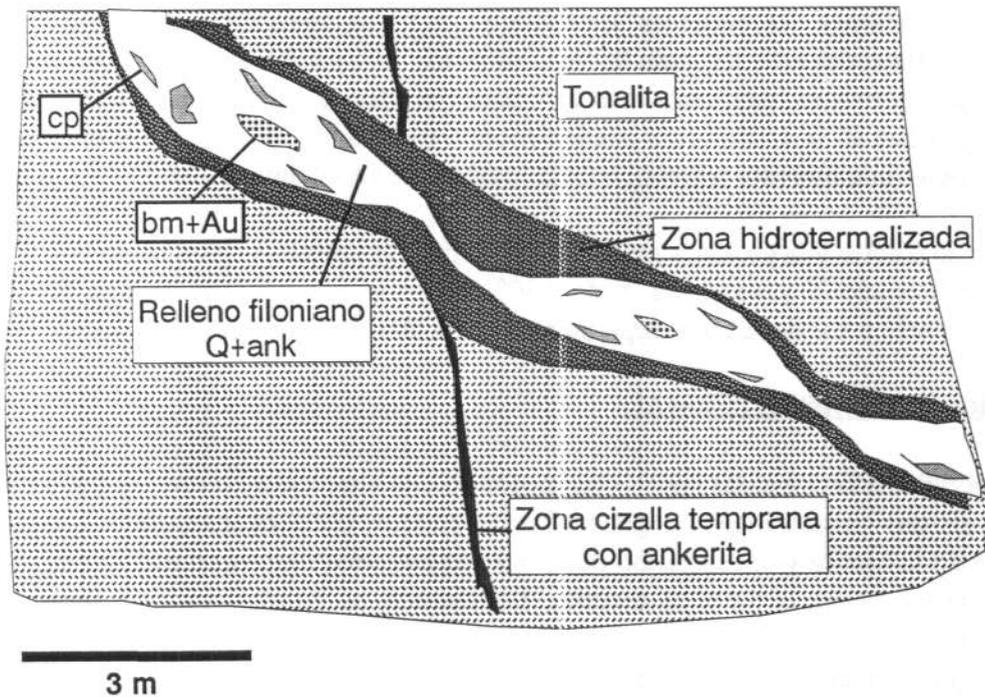


Figura 8. Esquema de la disposición de la alteración hidrotermal y filones en la Mina Sultana.

2.3 DESCRIPCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES

La mineralización es de morfología filoniana, con una dirección media de 160° en la zona de la Mina Sultana. El buzamiento es variable entre 20 y 60°O , siendo la media de unos 30°O . La potencia también es poco constante, con una moda de entre $0,18$ y $0,35$ m. El poco buzamiento hace que el filón muestre un trazado irregular entre 120 y 180° . Hacia el sur se desconoce la continuación de la estructura, mientras que hacia el Norte parece prolongarse hasta cerca de la Ribera de Cala, en la Mina La Extremeña (Figuras 4 y 5). Sin embargo, en los planos de labores se muestra que las abundantes calicatas existentes indican que el filón gira hasta disponerse con una dirección cercana a los 120° (Figura 4) cuando sale de las tonalitas y encaja en rocas metamórficas. De ser todo ello un único filón, su traza seguida mediante calicatas y pocillos es de unos 4 km, aunque la zona explotada no sobrepasa los 500 m. Ha sido reconocido hasta una profundidad de 100 m. Actualmente no es posible observar la mineralización en superficie, aunque Palacios y Prieto (1921) y Fernández Balbuena (1922) citan que se observa en trabajos antiguos y en el cauce de un arroyo. Describen la existencia de un conjunto de filoncillos de entre 1 y 5 cm, que a los 30 m de profundidad se juntan en uno de hasta $1,5$ m de potencia. En profundidad esta morfología en bolsadas parece continuarse. Así, las observaciones realizadas en las plantas más superiores del plano inclinado "antiguo" indican que el relleno filoniano es muy irregular. En dirección parece formar estructuras en relevo, mientras que en sección se ha observado que alternan una o más venillas subverticales de cuarzo de potencia cm a dm con unas bolsadas, ricas en metálicos, de potencia métrica y menor buzamiento (10 - 30°O) y con una morfología sigmoidal de tipo *pinch and swell*. Sin embargo, los informes mineros indican que dentro de la zona explotada estas bolsadas alternaban con un filón "normal". Junto con este filón

principal hay frecuentes ramificaciones o filones satélites de pequeñas dimensiones pero orientación y relaciones desconocidas. Es posible que los sondeos de exploración realizados hayan cortado estas zonas estériles, pues las venillas en los testigos estudiados son muy similares a las que se encuentran en los tramos más verticales del filón. La mayor parte del filón encaja en tonalitas, aunque en la escombrera pueden encontrarse fragmentos de corneanas con restos de filón, lo que indica que éste también encaja localmente en enclaves.

Los planes de labores y la geofísica muestran que el filón es cortado y desplazado por fracturas posteriores de dirección 90 y, en menor grado, 130°, que es la dirección del filón de San Rafael. Los extremos norte y sur de la zona explotada parecen terminar contra un haz de fracturas.

2.4 ALTERACIÓN HIDROTHERMAL

En la Mina Sultana las tonalitas encajantes muestran una alteración hidrotermal generalizada consistente en una saussuritización generalizada, aunque poco intensa, de la plagioclasa, cloritización de la biotita y uralitización débil del anfíbol; sincrónico con esta alteración debe ser la retrogradación de la ilmenita a rutilo. Localmente se ha observado la formación de agregados fibrosorradiados de ripidolita con cantidades accesorias de epidota, titanita, albita y/o biotita verde que forman masas cm o venillas dentro de la tonalita. Con ellos hay agregados hasta cm de sulfuros consistentes en cristales subidiomorfos de pirita algo fracturados con inclusiones en gotas de calcopirita y/o pirrotita ($N_{FeS}=0.92-0.93$), a veces formando granos mixtos. La magnetita magmática suele ser el núcleo de estos cristales. La pirita es, a su vez, reemplazada por gruesos granos de calcopirita y millerita que están en desequilibrio con la magnetita. La paragénesis metálica es similar a la que se encuentra en la aureola externa de los filones, por lo que se puede considerar como sincrónica. El hecho de que se encuentren sulfuros de Cu-Ni sugiere una cierta relación con concentraciones de sulfuros relacionadas con las rocas ígneas, similares a las existentes en el cercano plutón de Aguablanca. De hecho, en este sitio parte de la mineralización está ligada a la removilización hidrotermal de la paragénesis magmática.

Cerca de las mineralizaciones, y en un halo irregular de considerable potencia aunque de dimensiones desconocidas, las tonalitas encajantes están reemplazadas por una asociación hidrotermal que fosiliza la textura original. La plagioclasa es el mineral más rápido en alterarse, generalmente a una masa afieltrada y desorientada de fengita de grano fino que parece ser posterior a una albitización muy local. Esta albitización consiste en el reemplazamiento de la plagioclasa original por albita y cuarzo. La sericitización casi siempre está acompañada de la precipitación de proporciones muy variables de clorita, cuarzo, calcita, epidota en gruesos cristales, biotita verde, titanita, apatito y/o opacos. La paragénesis resultante de la alteración de la plagioclasa no sólo varía de unas muestras a otras, sino que a escala cm coexisten granos reemplazados por carbonatos y fengita. La biotita está alterada a biotita verde y posteriormente a una clorita verdosa (brunsvigita) (Figura 9) con colores de anisotropía grisáceos e inclusiones de rutilo. Los anfíboles magmáticos son reemplazados por ripidolita con algo de cuarzo. El mineral metálico más abundante es la pirita en cristales subidio a alotriomorfos con inclusiones en forma de gota de pirrotita ($N_{FeS}=0.92$ a 0.93) y calcopirita, y a veces rodeada por una aureola de pirita anisótropa rica en As. Como minerales más tardíos hay calcopirita reemplazando a la pirita y cantidades muy accesorias de bismutinita y millerita. El cuarzo magmático permanece en la roca. Finalmente esta roca está cortada por venas tardías y

desorientadas de clorita, carbonatos, cuarzo, adularia y pirita.

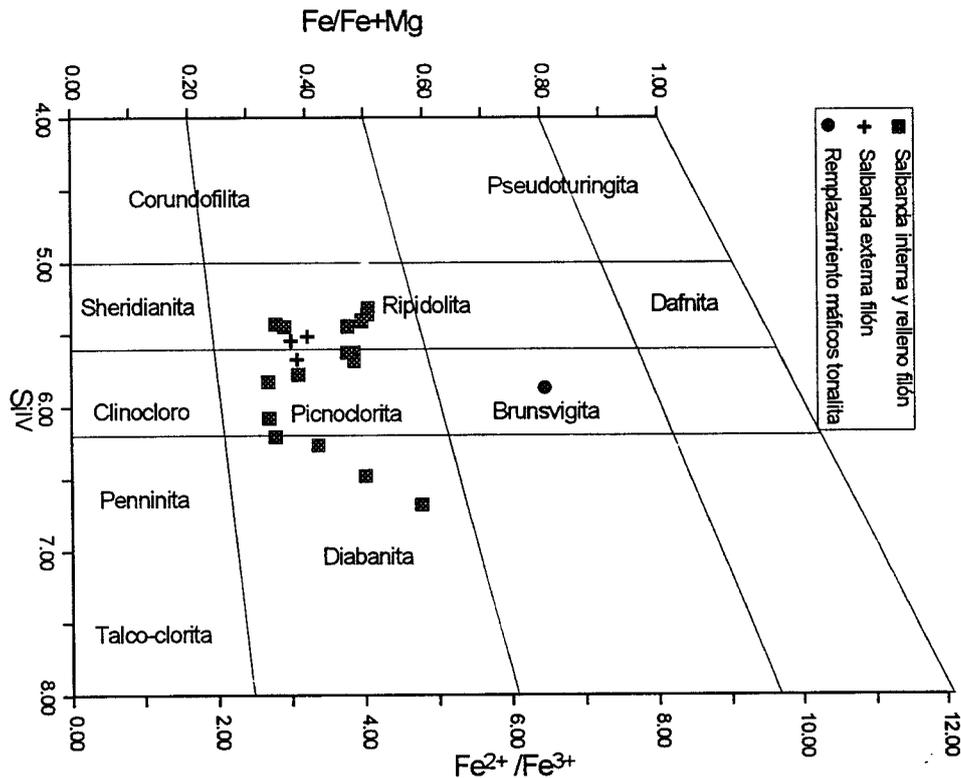


Figura 9. Composición de cloritas hidrotermales.

En relación directa con los filones siempre hay una zona interna de alteración hidrotermal que produce una decoloración gradual, pero rápida, de la tonalita alterada. La amplitud de esta alteración es muy variable, desde algunos mm a más de 20 cm, aunque no parece existir una relación directa entre la anchura de la vena y la de la zona de alteración ya que proporcionalmente, las venas más pequeñas llevan asociada una mayor alteración hidrotermal. En general, esta alteración está ligada a un incremento modal de la proporción de cuarzo, que silicifica la roca anterior a partir de los granos de cuarzo primario. Inicialmente, la roca conserva su textura original, pero la asociación hidrotermal estable es de cuarzo, fengita, clorita, ankerita y turmalina con pequeños granos gruesos y dispersos de apatito. La pirita en pequeños cristales subido a alotriomorfos es el único mineral metálico. Los antiguos cristales de plagioclasa son reemplazados por cuarzo, fengita, ripidolita-picnoclorita, biotita verde, calcita, turmalina y epidota. La textura original se pierde a medida que la silicificación avanza, dando lugar a una roca desorientada y poco deformada de cuarzo y fengita de grano fino con cantidades muy variables, aunque localmente importantes, de clorita, calcita y turmalina. En los estadios más avanzados de esta alteración la roca está formada por una agregado policristalino de cuarzo de

grano grueso en el que hay masas mm de filosilicatos, apatito en gruesos cristales y turmalina; ésta puede llegar a formar masas de hasta 40-60 mm de diámetro. Es posible observar grandes granos de cuarzo con inclusiones orientadas de fengita y, más accesoriamente, clorita. Los minerales metálicos son similares a los del relleno filoniano, aunque de grano muy fino. Hay cantidades significativas de piritita y calcopiritita, así como algo de bismutinita reemplazada por bismuto, millerita y marcasita. En esta roca hay venas tardías de cuarzo con clorita, carbonatos y minerales metálicos.

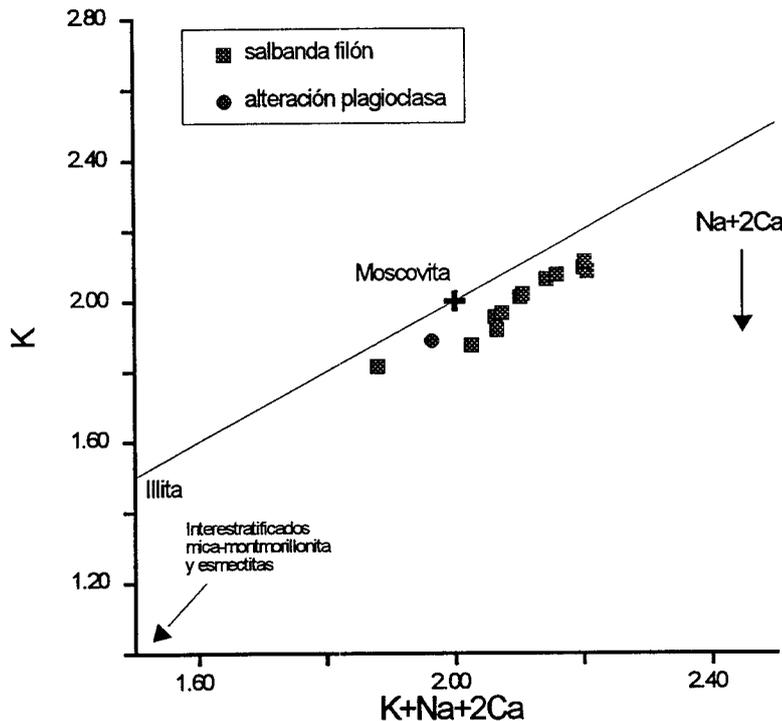


Figura 10. Composición de micas blancas hidrotermales.

Estas rocas hidrotermales muestran una tectonización irregular. Cerca del filón se reconocen rocas de falla tales como protocataclasitas y cataclasitas con fragmentos deformados de cuarzo de 0.1-0.3 mm con maclado tectónico y extinción ondulante cementados por ankerita de grano muy fino, cuarzo, clorita y fengita. Localmente se han llegado a observar auténticas milonitas con un bandeo cm definido por la alternancia de granos de cuarzo reemplazado por ankerita en un agregado de grano fino formado por fengita, clorita, carbonatos, ankerita, piritita con inclusiones de calcopiritita y cuarzo. Aquí es posible reconocer algunas estructuras de tipo C-S.

En algunas muestras se ha observado una alteración potásica, consistente en el reemplazamiento de la plagioclasa por adularia y fengita y de los máficos por clorita, actinolita, adularia y epidota. Esta alteración está siempre ligada a una brechificación de la roca, con formación de fragmentos angulosos de 0.5-1 cm de roca alterada cementada por clorita, carbonatos, cuarzo y adularia con titanita, apatito y piritita como accesorios. Esta alteración está asociada a la formación de venillas mm desorientadas y zonadas con feldespato K, actinolita y biotita verde.

Las características del contacto con el filón dependen de la alteración hidrotermal de la roca de caja. En rocas poco silicificadas el contacto es brusco, con la formación de una pequeña zona de cuarzo y fengita y una salbanda mm de fengita y/o clorita en cristales perpendiculares a la vena o en agregados fibrosorradiados. En rocas intensamente silicificadas el tránsito es más gradual y sólo se distingue una salbanda discontinua de filosilicatos. Localmente se llegan a desarrollar masas zonadas de ankerita rodeados de clorita fibrosorradiada y turmalina.

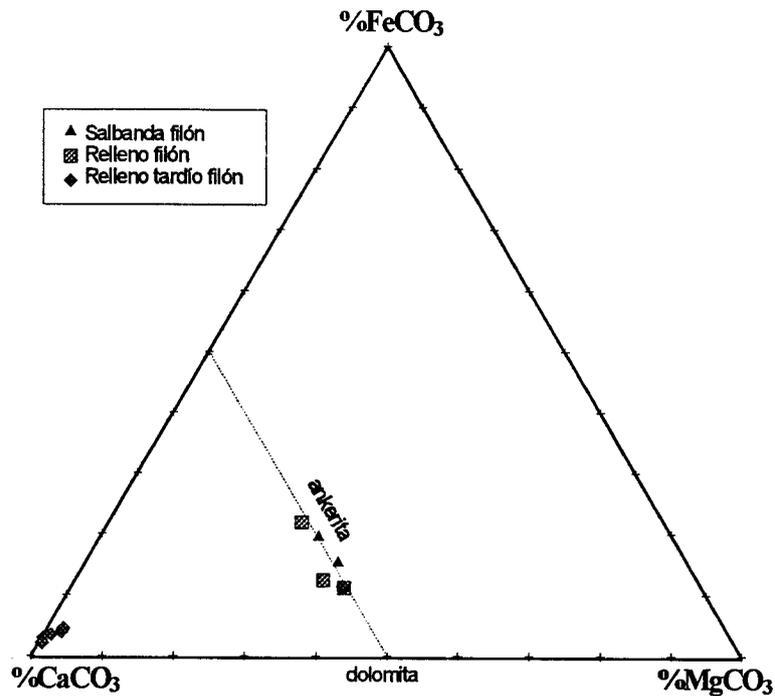


Figura 11. Composición de carbonatos hidrotermales.

En la figura 12 se muestran las asociaciones minerales presentes en las distintas zonas de alteración hidrotermal, sin sentido cronológico. Aparentemente, la alteración parece corresponder a un único evento posiblemente sincrónico con las etapas de relleno filoniano más tempranas, I y más posiblemente principio II, que tienen asociaciones minerales similares a las de la alteración (apdo. 1.5). Es probable que durante el relleno filoniano principal la roca de caja estuviera aislada químicamente de los fluidos por las salbandas del filón o el relleno más temprano.

2.5 EL RELLENO FILONIANO

El relleno filoniano está formado casi exclusivamente por cuarzo lechoso con ankerita y minerales metálicos. Las observaciones de campo y petrográficas indican que hay, al menos, tres eventos hidrotermales separados por etapas de deformación (Figura 13). Las asociaciones más temprana y tardía son anecdóticas, mientras que la segunda es la dominante y constituye la mayor parte del relleno filoniano. En general, el cuarzo es masivo, aunque hay múltiples evidencias que indican que el relleno es de carácter extensional, con formación de bandeados cm

Alteración hidrotermal en roca encajante

Tonalita: plag/ act / bt / Q / fk / (aug)

	Alteración regional	Halo externo T. heredada	Halo interno Perdida text.
Cuarzo		plag plag	
Fengita	plag,anf	plag	
Clorita	bt,anf	bt verde,anf	
Ankerita		plag,maficos	
Turmalina			
Albita		plag	
Adularia			
Actinolita		anf	
Biotita verde		bt	
Epidota		maficos	
Titanita			
Apatito			
Rutilo	ilm		
Magnetita			
Pirita		->As	
Pirrotita			
Calcopirita	py	py	
Millerita	py	py	
Bismutinita			
Bismuto			
Marcasita			

Figura 12. Paragénesis mineral en los distintos tipos de alteración hidrotermal.

cuarzo/ankerita o crecimiento en peine o rellenando geodas. Estos filones cortan a unas estructuras verticales de cizalla extensional que muestran una alteración hidrotermal parecida a la del filón (silicificación y ankeritización) y un relleno con ankerita en el borde y cuarzo en el núcleo.

La primera asociación hidrotermal (Etapa I) está formada por cuarzo lechoso de grano fino a medio y de tamaño de grano entre 0.01 y 3 cm, con lustre vítreo y frecuente deformación intragranular, extinción ondulante, bandas de deformación o maclado tectónico. Localmente hay recuperación y recristalización posttectónica con formación de subgranos elongados (cuarzo I). La ankerita forma bandas cm con un núcleo de gruesos cristales muy deformados englobados por un agregado en mosaico de cristales de grano más fino y que se interpreta como producto de la recristalización posttectónica. Se llegan a formar bandas de cataclasitas o milonitas con cuarzo I cementado por fengita y clorita con texturas locales de tipo C-S.

La asociación metálica está formada por arsenopirita y pirita dominantes. La arsenopirita forma masas muy cataclastizadas con zonado óptico pero no composicional (arsenopirita I). También puede formar estructuras bandeadas alternantes con cuarzo formadas por minúsculos cristales idiomorfos (arsenopirita II). En el núcleo de los granos de arsenopirita suele haber restos de loellingita e inclusiones, más hacia el borde, de pirrotita ($NFeS=0.88-0.89$ y $0.92-0.93$; Anexo 3). Esta arsenopirita tiene una composición media de $Fe_{0.328} S_{0.325} As_{0.332}$ y es más rica en Co y Ni que la más tardía (Anexo 3). La pirita es el mineral dominante y cementa o reemplaza a la arsenopirita. Se presenta en cristales idio a subidiomorfos (0.1-3 mm) algo anisótropos con un zonado definido por inclusiones de calcopirita, pirrotita ($NFeS=0.92-0.93$) o minerales transparentes de entre 30 y 100 μm . Los cristales más grandes de pirita están muy fracturados y cementados por minerales posteriores, principalmente calcopirita. Localmente hay bandas enriquecidas en pirita donde cristales granoblásticos de pirita, probablemente fruto de la recristalización y de entre 0.1 y 5 mm coalescen para dar bandas casi monominerales entre cuarzo y carbonatos muy deformados. A veces, el relleno filoniano engloba algunos fragmentos cm de la roca de caja estirada e intensamente silicificada, sericitizada y cloritizada. Cerca del borde de los filones quedan pocas masas elongadas de fengita, clorita y abundante pirita que se interpretan como los restos de fragmentos de roca de caja totalmente reemplazada. A esta etapa se asocia la brechificación de la roca de caja citada anteriormente.

Los minerales de la segunda etapa precipitan en condiciones claramente extensionales, siempre rellenando huecos o cementando y reemplazando a la anterior. La deformación aquí es poco importante y de carácter siempre frágil. En el cuarzo sólo se observa una extinción ondulante y algunas texturas infracataclásticas. La asociación está formada por cuarzo lechoso masivo en granos medios a muy gruesos (0.1-5 cm) en mosaico y subido a alotriomorfos (cuarzo II) que pasa gradualmente a cristales subido a idiomorfos, localmente zonados y de crecimiento libre, en peine y geoda que crecen perpendicularmente a las paredes del filón (cuarzo III). Junto con el cuarzo hay abundante ankerita de cristalización sincrónica, formando bandeados paralelos a la pared del filón o rellenando cavidades. En general, forma cristales zonados subido a idiomorfos de mm a cm con local extinción ondulante. La ankerita de los rellenos filonianos no se distingue químicamente de la alteración hidrotermal (Figura 11). El cuarzo II tiene frecuentes inclusiones de cristales zonados de turmalina, sobre todo cerca de las salbandas. También hay abundante clorita y fengita en agregados fibrosorradiados o cristales sueltos rellenando fisuras.

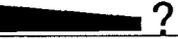
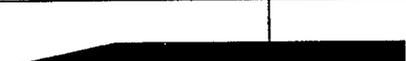
	Relleno I	Relleno II	Relleno III
Cuarzo			 ?
Sericita			
Clorita			
Ankerita			
Turmalina			
Pirita		 ?	
Arsenopirita			
Loellingita			
Pirrotita			
Calcopirita			
Bismutinita			
Bismuto			
Calaverita			
Sulfosales Bi			
Tetraedrita			
Maldonita			
Oro nativo			
Marcasita			
Galena			
Esfalerita			

Figura 13. Paragénesis y cronología de los minerales en el relleno filoniano.

La mayor parte del relleno filoniano corresponde a esta etapa y puede correlacionarse con los procesos de alteración hidrotermal destructiva del encajante, fundamentalmente silicificación, sericitización, ankeritización y turmalinización.

Los minerales metálicos rellenan fisuras o reemplazan al cuarzo II, aunque generalmente ocupan huecos tardíos dentro del cuarzo III, dando lugar a bolsadas dm donde pueden alternar con cuarzo o ankerita. Su precipitación parece seguir una secuencia bien definida. La calcopirita, mineral mayoritario, es el primero en precipitar. Es frecuente observarla cementando granos de pirita I. Tiene frecuentes pero pequeñas inclusiones idiomorfas de pirita, en parte heredadas. También hay inclusiones elongadas de pirrotita (0.5-1 mm; $N_{FeS}=0.88-0.89$) y muy localmente minúsculos granos ($<50 \mu m$) de esfalerita. Esporádicamente hay parkerita. Las inclusiones de pirrotita suelen estar sólo en la calcopirita más temprana y su proporción disminuye hacia el borde de los granos. Sin embargo, la pirita suele ser estable con la calcopirita durante toda su precipitación.

La bismutinina forma masas irregulares policristalinas cm a dm, con una cierta orientación y maclado. Suele reemplazar a la calcopirita mediante una secuencia en la que la proporción de inclusiones lanceoladas de bismutinina en la calcopirita aumenta para luego disminuir las de calcopirita en bismutinina. La bismutinina tiene algunas inclusiones idiomorfas de pirita, pero sólo la más temprana está en equilibrio con pirrotita. Localmente también cementa y reemplaza a la pirita I. Tiene algunas inclusiones minúsculas ($<10-50 \mu m$) de glaucodot y minerales complejos de bismuto que no han podido ser determinados con precisión. Uno de ellos se presenta maclado, de tonos crema violáceos y con fuerte anisotropía y no ha podido ser determinado. Otro es más blanco que la bismutinina, pero muy poco anisótropo. Este es posiblemente tsumoíta ($BiFe$) ya que su fórmula es cercana a $Bi_{0.54}Te_{0.46}$ (Anexo 2). Localmente hay cristales mm blanco-grisáceos y anisótropos de posible hedleyita (Bi_7Te_3) con una composición determinada de $Bi_{0.894}Te_{0.105}Se_{0.001}$ e intercrecida con carbonatos que son anteriores a la bismutinina. También hay algunas inclusiones de oro nativo de color muy amarillo, en formas elipsoidales y con tamaños de grano entre $5 \mu m$ y $100 \mu m$. Localmente, entre la bismutinina y el oro hay una pequeña zona de reacción de calcopirita con una anchura menor a las $20 \mu m$. La bismutinina es muy pura con contenidos inferiores al 0.2%Fe, 0.2%Cu, 0.5%As, 0.5%Pb y entre 0.1 y 0.3%Cu y 0.3-0.5%Sb.

En los bordes de la bismutinina hay agregados simplectíticos redondeados de bismuto y oro con tamaños de entre 100 y $2000 \mu m$; el pequeño tamaño de grano de estos agregados impide su análisis preciso. Son similares a los descritos por Rahmdor (1980) e interpretados como producto de la desestabilización de antigua maldonita. También hay frecuentes granos monominerales de oro nativo asociado a cuarzo. Se encuentra en cristales subidiomorfos planos o granos subredondeados de entre 0.1 y 5 mm, aunque localmente pueden llegar a ser de un cm. Su composición es muy pura, $Au_{0.84-0.97}Ag_{0.03-0.16}Bi_{0-0.03}$ y sólo los términos más ricos en Ag podrían considerarse electrum; el oro exsuelto de la maldonita suele ser más puro que el de los granos sin bismuto. En estos últimos se puede observar un núcleo amarillo rodeado de una zona de borde anaranjada que parece corresponder a un enriquecimiento en plata y bismuto hacia el borde. Dentro del oro hay inclusiones minúsculas de gersdorffita, isótropas y de color violáceo. Muy esporádicamente, entre el oro y la bismutinina se han reconocido pequeños granos de maldonita ($Au_{67}Bi_{33}$) que no se ha desestabilizado. La bismutinina está irregularmente

reemplazada por bismuto nativo a lo largo de bordes de grano, fisuras o en el contacto entre la calcopirita y bismutinita. Es frecuente observar la presencia de inclusiones de bismutinita en calcopirita totalmente reemplazada por bismuto nativo o bismuto nativo reemplazando a bismutinita desde el núcleo. Parte del bismuto está como granos independientes que no se sabe si son de precipitación directa o producto de la desestabilización de bismutinita. El hecho de que haya oro asociado a ellos parece indicar que muchos son de origen secundaria, ya que la asociación bismuto-oro sólo es estable a temperaturas muy bajas (ver apdo.3.3).

La tercera etapa es de carácter local y está caracterizada por la precipitación de esfalerita y galena. Aparecen en gruesos granos alotriomorfos reemplazando a la calcopirita y bismutinita pero asociadas entre sí como granos alotriomorfos centimétricos intercrecidos y que engloban muy pocos minerales. La esfalerita tiene inclusiones redondeadas mixtas de cobres grises y calcopirita, de piritita idiomorfa y gotas de calcopirita. Estas disminuyen de centro a borde de los granos de esfalerita, sugiriendo que su origen es debido a la cristalización conjunta de ambos minerales y no a un reemplazamiento tardío de esfalerita por calcopirita. Es pobre en hierro (2.5-3%; $MFeS=0.04-0.09$) y cobre (0.06%) pero tiene algo de Cd ($\approx 0-8\%$). La galena tiene minúsculas inclusiones ($<10 \mu m$) de un mineral muy reflectivo que no ha podido ser determinado. Tiene una proporción de plata muy baja ($\approx 0.01\%$).

En pequeñas fracturas cortando a la calcopirita, esfalerita y bismutinita hay una tercera generación de arsenopirita formada por pequeños cristales (30-100 μm) idiomorfos que tapizan el borde de los granos junto con cuarzo. En el núcleo de estos cristales se ha reconocido siempre loellingita que es reemplazada, de una manera muy irregular por la arsenopirita. Esta arsenopirita es muy rica en arsénico ($Fe_{0.304} S_{0.331} As_{0.362}$) y nunca parece estar en equilibrio con pirrotita o calcopirita. Esta arsenopirita está generalmente reemplazada por marcasita hipogénica e idiomorfa pero tardía, que también crece sobre la piritita o en cristales idiomorfos asociados a carbonatos. Finalmente, y cortando a todas estas paragénesis hay venas tardías de cuarzo y calcita.

Una muestra tomada en escombrera (SU-11) es una brecha de fragmentos angulosos de pizarra cementada por cuarzo, calcita, esfalerita y galena. La muestra parece pertenecer a la misma mineralización, ya que es muy similar a las otras muestras y tiene una secuencia paragenética parecida. Aunque la esfalerita y galena son químicamente similares, (esfalerita: 0.2%Cd; 0.1-0.6%Fe [$MFeS < 0.002$ a 0.011]; galena muy pobre en plata), su composición isotópica es muy distinta a la de las otras muestras (ver apdo.3.2.1). Palacios y Prieto (1921) citan la presencia de cobres grises como minerales localmente dominantes y la existencia de bolsadas con minerales de cobalto, que no han sido localizados; en nuestro muestreo las proporciones de cobres grises y minerales de cobalto parecen muy accesorias.

Como minerales supergénicos hay hematites reemplazando a la magnetita e ilmenita magmáticas, así reemplazando a la pirrotita, bismutita al bismuto nativo y bismutinita y calcosina, covellina y goethita a la calcopirita y piritita. También hay eritrina, producto de la alteración supergénica de minerales de níquel.

3 ESTUDIO GEOQUIMICO

Con el fin de precisar el mecanismo y condiciones de formación de la mineralización y el origen de los metales se ha realizado un estudio geoquímico de detalle que ha consistido en el estudio de inclusiones fluidas y una geoquímica de isótopos estables (O, C, S) y radiogénicos (Sr).

3.1 ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS

3.1.1 Muestreo y metodología de estudio

El estudio de inclusiones fluidas ha sido realizado en cuarzo de distintas rocas hidrotermales. Tras un estudio preliminar en lámina delgada para determinar las mejores muestras se han realizado láminas pulidas para estudio microtermométrico con un grosor de 0.3-0.5 mm cortadas perpendicularmente al filón. Se han tomado una muestra de la roca de caja hidrotermalizada adyacente al filón, cuarzo deformado I y cuarzo masivo II con algo de calcopirita (SU-50 y SUL-11) y cuarzo III en contacto directo con el oro (SUL-X). Excepto en las muestras SUL-11 y SU-50 no se puede establecer una relación directa de las inclusiones fluidas con la etapa de precipitación de los sulfuros. Sin embargo, la similitud de los datos microtermométricos entre todas ellas permite suponer que no hay diferencias significativas en el cuarzo mineralizado y estéril.

El estudio microtermométrico ha sido realizado por el equipo de la Universidad del País Vasco en una platina Chaixmeca instalada sobre un microscopio de luz transmitida Nikon Optiphot usando objetivos de 60x (Nikon) y 80x (Olympus). El error estimado es entre ± 0.2 y $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ durante el enfriamiento y de $\pm 2-3^{\circ}\text{C}$ a altas temperaturas.

Tal como se discute posteriormente, las inclusiones fluidas son muy complejas. La estimación de su composición y densidad ha sido realizada en base a los datos ópticos y resultados microtermométricos. La interpretación de estos últimos es difícil, ya que las inclusiones son polisalinas y con proporciones apreciables de CO_2 y CH_4 . La mayor parte de los resultados microtermométricos han sido tratados mediante una Hoja de Cálculo que incorpora las ecuaciones de Nicholls y Crawford (1985), cuya metodología es la utilizada salvo que se indique lo contrario. En las inclusiones sin cristales hijos el contenido en CaCl_2 ha sido estimado a partir de la regresión de la curva de la fusión de la hidrohalita en presencia de halita para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ de Davis *et al.* (1990). Conocida ésta es posible calcular la cantidad de NaCl en la disolución a lo largo de la curva hielo-hidrohalita (e.g., Vanko *et al.*, 1988; Oakes *et al.*, 1992). El contenido en CaCl_2 es sólo estimado a grandes rasgos si la inclusión no está saturada en halita, mientras que el % NaCl es un valor máximo en las inclusiones subsaturadas y mínimo en las que tienen cristales hijos de halita. En las que los poseen, el % CaCl_2 ha sido calculado a partir de la temperatura de fusión de la hidrohalita y el % NaCl gráficamente a partir de las curvas de solubilidad de la halita en el diagrama $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ (Shepherd *et al.*, 1985). Las curvas de la salinidad en base a las temperaturas de fusión del clatrato y hielo son de Darling (1991) y Bodnar (1993), respectivamente. La densidad del fluido acuoso ha sido calculada siguiendo el método de Nicholls y Crawford

(1985) excepto en algunos casos que ha sido posible según las ecuaciones de Zhang y Frantz (1987), ya que la molalidad máxima a la que pueden extrapolarse estas ecuaciones es de 4 m. En el caso de las inclusiones con líquidos inmiscibles, una de las fuentes de error más importantes es la estimación del volumen de las burbujas, que puede llegar al 50% (Brown y Lamb, 1989). En este caso se usa la estimación visual cuando el CO_2 ha homogeneizado ($\approx 1^\circ\text{C}$ por encima de la ThCO_2) combinada, cuando ha sido posible, con el método de Schwartz (1989) basado en la temperatura de homogeneización del CO_2 y la total. La composición molar de la fase inmiscible ($\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$) ha sido estimada a partir de la temperatura de fusión y/o homogeneización de CO_2 usando una regresión sobre los datos de Swanenberg (1979). Para el cálculo de las densidad e isocoras del sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ la mejor estimación es la de Kerrick y Jacobs (1981) y para el sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl-KCl-CaCl}_2$ la de Zhang y Frantz (1987), pero sólo hay datos para salinidades inferiores a 2 m. En el sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$, la solubilidad del CO_2 en la fase acuosa ha sido determinada siguiendo a Barton y Chou (1993). La mejor estimación de las isocoras es la de Bowers y Helgeson (1983), que es la que se utiliza ya que, tal como se discute, la mayor parte de las inclusiones fluidas con CO_2 pueden ser tratadas como pertenecientes a este sistema; sin embargo, las inclusiones más salinas (> 6 m) están fuera del rango de aplicación. La mayor desviación se produce a presiones superiores a las aquí estimadas (< 1.5 kb), por lo que la aproximación realizada se asume como válida. El modelo desarrollado posteriormente por Brown y Lamb (1989) con mezcla geométrica ideal entre el CO_2 y NaCl da presiones demasiado elevadas y por ello no se ha utilizado.

Un trozo de la lámina SUL-11 ha sido analizado mediante SEM-Cryo-EDS por el Dr. Javier García Veigas de los Servicios Comunes de la Universidad de Barcelona siguiendo la metodología de congelación de inclusiones fluidas y posterior análisis del hielo tal como ha sido descrito por Ayora y Fontarnau (1990) y Ayora et al. (1994). Esta muestra junto con otras varias han sido trituradas a tamaños entre 0.5 y 1 mm para análisis global de gases y solutos. El análisis de gases ha sido llevado a cabo en el BGS mediante espectrometría de masas siguiendo la metodología de Shepherd y Miller (1988) sobre 1 gr de muestra lavado en HCl y agua bidestilada, con separación manual de impurezas bajo la lupa binocular.

3.1.2 Características ópticas generales de las inclusiones fluidas

Todas las muestras estudiadas contienen abundantes inclusiones fluidas de buen tamaño, pero el cuarzo es bastante opaco y los complejos cambios de fase son difíciles de observar. El estudio microscópico a temperatura ambiente ha permitido clasificarlas en los siguientes grupos (Figura 14):

- **Tipo I:** Son inclusiones fluidas acuosas con un líquido que ocupa la mayor parte de inclusión y una única burbuja ($f=0.7\text{-}0.95$, media 0.9). No hay evidencias de que tengan cantidades significativas de CO_2 . Suelen tener uno o dos cristales hijos (Subtipos I.1 y I.2, respectivamente).
- **Tipo II:** Son inclusiones con dos fluidos inmiscibles (CO_2 , líquido y un fluido salino) y una burbuja de gas (CO_2 , vapor). Las relaciones vapor/líquido+vapor (Rel) son generalmente inferiores a 0.5 y la relación líquido-vapor del CO_2 ($\text{CO}_2\text{l,v}$) es muy variable entre 0.1 y 0.95. Muy frecuentemente tienen un mineral hijo (Tipo II.1) y, más raramente, dos (Tipo II.2) o incluso tres (II.3).
- **Tipo III:** Son similares a las de tipo II, pero las relaciones líquido/líquido+vapor son

superiores a 0.5. A pesar de la poca proporción de fase acuosa casi siempre tienen cristales hijos similares a los de las inclusiones de Tipo I y II. A veces parece que no tienen fracción líquida, pero los estudios mediante SEM-EDS (apdo.3.1.5) muestran que siempre hay una delgada película de líquido alrededor del borde de la inclusión.

Tipos		Sistema dominante
Tipo 1 	1.1  1.2 	H ₂ O-NaCl
Tipo 2 	2.1  2.2 	H ₂ O-CO ₂ -NaCl-KCl
Tipo 3 	3.1 	CO ₂ -H ₂ O-NaCl

Figura 14. Aspecto petrográfico de los tipos de inclusiones fluidas.

La mayoría de las inclusiones son de Tipo II (84%), predominando las de Tipo II.1 (50%) y siendo menos importantes las de Tipo II.0 (18%) y II.2 (15%). Las inclusiones de Tipo I y III son mucho menos frecuentes (11 y 5%, respectivamente) (Tabla 2). Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante el muestro se tiende a analizar más inclusiones de Tipo I y II, por lo que la proporción relativa de las de Tipo III debe estar subestimada.

Todas las muestras contienen los tres tipos de inclusión, pero estas no muestran una distribución homogénea. Las inclusiones de Tipo I son mucho más frecuentes en la zona central del filón, donde llegan a ser casi un 20% del total, que en las zonas de salbanda y roca de caja alterada; en esta última zona es donde las de Tipo III son más frecuentes. En el cuarzo más temprano (QI), las inclusiones son siempre secundarias, alineadas a lo largo de planos de fractura intergranulares; no se han localizado inclusiones primarias. En el cuarzo de tipo II y III suelen rellenar cristales negativos o huecos subredondeados con tamaños entre las 5 y 50 μm . Se distribuyen de una forma muy irregular, unas veces a lo largo de líneas de crecimiento del cuarzo y otras aisladas o siguiendo planos de fractura limitados. Tienen muchas las características de las inclusiones fluidas primarias o pseudosecundarias (Roedder, 1984; Shepherd *et al.*, 1985) y muchas de ellas parecen tener una relación directa con los minerales metálicos, por lo que se asumen como sincrónicas con ellos. En este cuarzo II y III hay algunas inclusiones secundarias a lo largo de fracturas y generalmente de menor tamaño (<5

μm) Son bifásicas, sin CO_2 apreciable y de cronología indeterminada, por lo que no son estudiadas sistemáticamente. En las zonas más deformadas hay evidencias de modificaciones postatrapamiento de las inclusiones, pero que parecen mínimas en la mayor parte de las muestras estudiadas. Las relativamente constantes relaciones entre las distintas fases y la homogeneidad de los datos microtermométricos apoyan que no haya habido modificaciones significativas de tipo *necking-down* o *leackage*.

Tabla 2.- Tipos y abundancia de las inclusiones fluidas

	Clasificación	Total	%	%
Tipo I	Bifásicas L > V	3	2.0	11.1
Tipo I.1	Multifásicas 1 sólido	11	7.2	
Tipo I.2	Multifásicas 2 sólidos	3	2.0	
Tipo II	Líquidos inmiscibles	27	17.6	84.3
Tipo II.1	Líquidos inmiscibles 1 sólido	76	49.7	
Tipo II.2	Líquidos inmiscibles 2 sólidos	23	15.0	
Tipo II.3	Líquidos inmiscibles 3 sólidos	3	2.0	
Tipo III.1	Líquidos inmiscibles $V_g > V_l$ 1 sol.	5	3.3	4.6
Tipo III.2	Líquidos inmiscibles $V_g > V_l + 2$ sol.	2	1.3	
		153		

La morfología cúbica y el carácter isótropo de la mayor parte de las inclusiones sólidas sugiere que son halita y/o silvita. La halita se presenta en cristales cúbicos, a veces de buen tamaño, mientras que la silvita lo hace en cristales algo menores y con las aristas redondeadas. También se han localizado otros minerales hijos de pequeño tamaño y composición desconocida, así como algunos granos de mica y opacos que se interpretan como minerales atrapados durante el crecimiento de la inclusión. En general, ocupan entre el 5 y 30% del volumen total. El hecho de que tengan relaciones sólido/sólido+fluido y salinidades muy variables (apdo.3.1.6) y, sobre todo, la presencia de inclusiones sólidas en las inclusiones más ricas en gas parecen indicar que, al menos en parte, pueden ser cristales atrapados y no cristales hijos propiamente dichos.

3.1.3 Estudio microtermométrico

El equipo de la Universidad del País Vasco ha estudiado un total de 153 inclusiones fluidas. Tal como se ha indicado anteriormente, las muestras son bastante turbias y los cambios de fase graduales y difíciles de cuantificar sobre todo cuando la cantidad de fluido generado es pequeña, por lo que su observación precisa ha sido difícil; esto parece ser un comportamiento común en fluidos hipersalinos muy viscosos (Roedder, 1984). Además, muchas han decrepitado durante la rutina de calentamiento. Todo ello hace que los datos microtermométricos sean relativamente incompletos. El estudio microtermométrico confirma la clasificación en tres grandes grupos, pero con límites poco definidos. Sus características

Tabla 3. Cuadro resumen de los resultados microtermométricos de las inclusiones fluidas

		μ	Rel.	CO ₂ l,v	TfCO ₂	T1°F	Tfhh	Tfcl	ThCO ₂	Tds	Tdh	Th	Fase	%CaCl ₂ ²	%NaCl ²	%sal ²	XCO ₂	XCH ₄	XH ₂ O	Ph	dens
TIPO I																					
I.0	Media	37	0.95			-43.1	-12.6					334	L	14.13	12.96	27.09			0.930	109.5	0.93
	Max	60	0.95			-30.7	-4.6							19.16	16.65	35.81			0.925		0.94
	Min	25	0.95			-49.5	-23.3							9.60	9.02	18.62			0.933		0.92
I.1	Media	39	0.87			-40.9	-11.2		174	340	230	L	13.82	29.65	43.47			0.964	42.1	0.90	
	Max	96	0.95			-30.7	-4.6		226		300		17.54	29.65	47.19			0.853	78.8	1.12	
	Min	24	0.70			-53.1	-18.9		140		159		9.60	29.65	39.25			0.983	5.5	0.82	
I.2	Media	52	0.73			-39.0	-9.8		245		330	L	13.32	13.47	26.79			0.976	112.7	0.82	(1)
	Max	80	0.80			-35.7	-7.2		355				15.66	11.60	27.26			0.971		0.85	(1)
	Min	25	0.70			-41.3	-14.6		134				11.99	14.58	26.57			0.978		0.80	(1)
TIPO II																					
II.0	Media	33	0.70	0.42	-58.5	-51.2	-14.5	5.4	21.7			337	L-(G)	15.57	12.21	27.79	0.071	0.003	0.879		0.98
	Max	65	0.95	0.90	-56.2	-48.7	-7.1	5.4	29.3			360		18.49	25.69	44.18	0.224	0.007	0.939		1.12
	Min	10	0.30	0.10	-63.1	-52.8	-21.2	5.4	5.0			313		11.91	9.49	21.40	0.010	0.001	0.733		0.79
II.1	Media	40	0.73	0.41	-59.2	-42.4	-12.8	8.4	22.4			365	L-(G)	14.85	32.66	47.51	0.051	0.002	0.906		0.99
	Max	80	0.95	0.60	-56.5	-27.0	-7.0	16.5	31.8	421	450	450		19.16	41.00	60.16	0.271	0.011	0.967		1.16
	Min	15	0.20	0.10	-72.0	-52.8	-23.3	5.0	6.3	85	172	290		11.84	14.60	26.44	0.005	0.000	0.585		0.66
II.2	Media	44	0.78	0.41	-59.0	-41.2	-12.6	8.5	21.9	199	327	401	L-(G)	14.76	36.77	51.52	0.040	0.002	0.883		1.03
	Max	80	0.95	0.95	-57.1	-28.9	-8.6	9.6	29.0	383	450	450		18.05	50.00	68.05	0.089	0.008	0.961		1.24
	Min	20	0.60	0.10	-62.2	-54.1	-20.1	6.5	10.2	107	250	312		12.88	32.00	44.88	0.012	0.001	0.717		0.87
II.3	Media	61	0.83		-57.7		-11.2	9.2	26.3			326	L-(G)	14.20	30.50	44.70	0.039	0.001	0.897		1.04
	Max	90	0.85		-55.6		-10.4	11.1	30.1				14.59		14.59	0.050	0.003	0.948		1.12	(1)
	Min	44	0.80		-58.8		-12.1	7.1	20.9				13.82		13.82	0.027	0.000	0.808		0.99	(1)
TIPO III																					
III.1	Media	40	0.52	0.10	-59.3	-47.3	-14.5		16.0	137		G	15.58	11.70	27.28	0.273	0.034	0.645		0.66	
	Max	56	0.80	0.10	-58.3	-42.5	-9.7		24.1				18.30	13.34	27.93	0.517	0.062	0.855		0.96	
	Min	24	0.20	0.10	-61.5	-52.0	-20.7		5.0				13.48	9.63	26.82	0.070	0.014	0.416		0.39	
III.2	Media	35	0.25	0.80	-57.9	-56.0	-16.1	9.6	22.4	350		348	G-(L)	16.27	15.25	31.52	0.403	0.023	0.520		0.61
	Max	45	0.40		-57.7		-10.5		24.1				18.67	21.13	39.80	0.689	0.042	0.788		0.93	
	Min	25	0.10		-58.0		-21.7		20.7				13.87	9.36	23.23	0.118	0.005	0.252		0.30	

Análisis F.Velasco. UPV. (1) Salinidades mínimas estimadas a partir fusión hidrohalita. XH₂O y densidad mínimas. (2) Salinidades referidas a la fase acuosa. La Th excluye los valores anormalmente bajos y los superiores a 450 °C. μ : Tamaño en micras; Rel: relación L/L+V; CO₂l,v: relación líquido/vapor de la burbuja de CO₂. TfCO₂: temperatura de fusión del CO₂; T1°F: temperatura de comienzo de fusión del hielo; Tfhh: temperatura de fusión final de la hidrohalita; Tfcl: temperatura de fusión final del clatrato; ThCO₂: temperatura de homogeneización final del CO₂. Tds: temperatura de disolución de la silvita; Tdh: temperatura de disolución de la halita; Th: temperatura de homogeneización final; Fase: fase de homogeneización final; Ph: presión de homogeneización; dens: densidad.

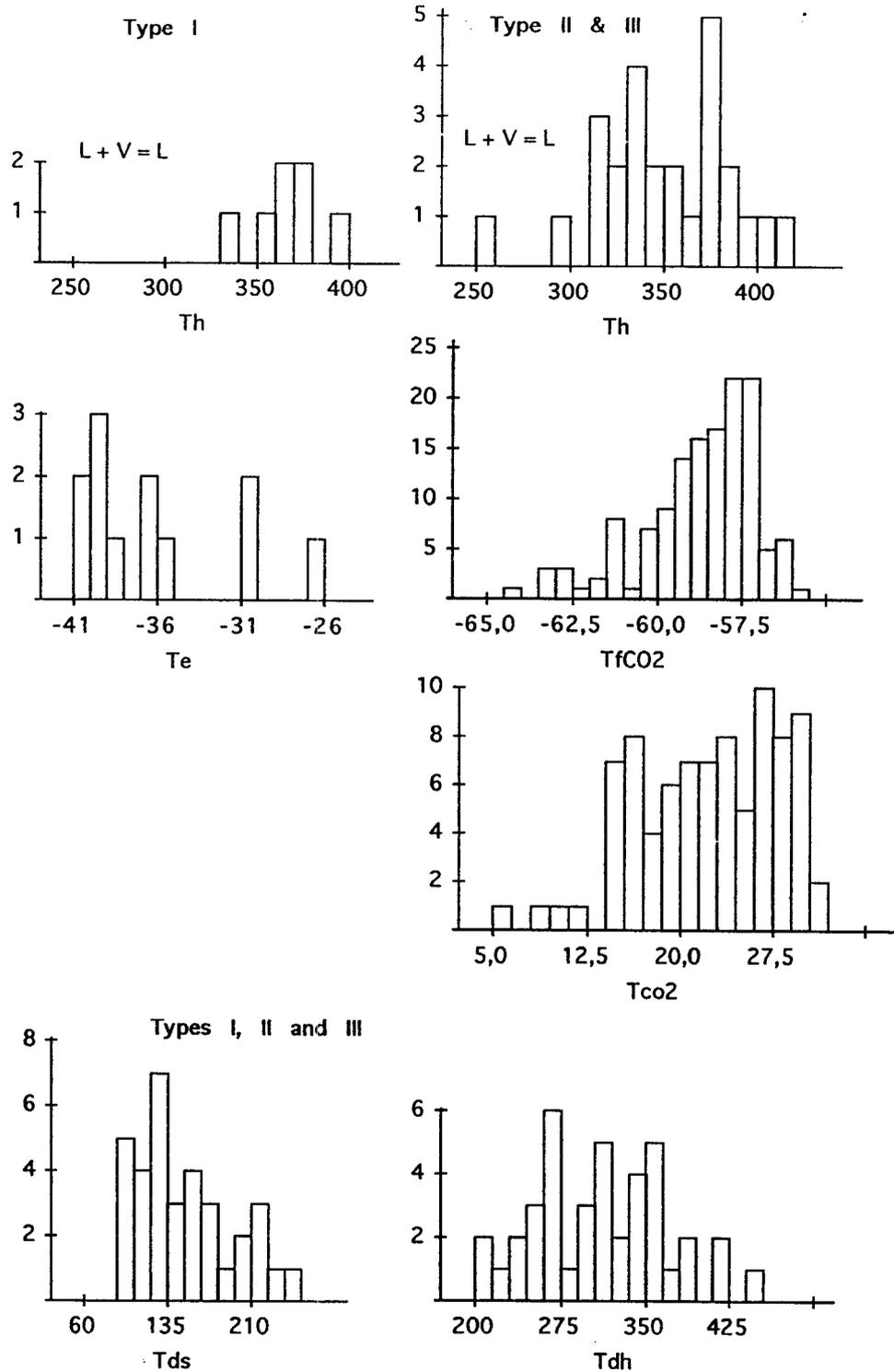


Figura 15. Histogramas de temperaturas de homogeneización final (Th), de temperatura de primera fusión del hielo (Te), de fusión del CO₂ (TfCO₂), de homogeneización del CO₂ (Tco₂), de disolución de silvita (Tds) y de disolución de halita (Tdh). Los histogramas están agrupados para las inclusiones de Tipo I y II-III.

principales se resumen en la Tabla 3 y Figura 15.

- **Tipo I:** Se aprecia un comienzo de fusión ($T1^{af}$), detectable por un aumento de la transparencia, entre -49 y -31°C , con la media alrededor de -40°C . La siguiente modificación que se observa es entre -23.3 y -4.6°C y consiste en el final de fusión de una fase sólida. No hay diferencias en las temperaturas de fusión entre las inclusiones con y sin cristales hijos. A pesar de la poca definición, estas temperaturas de fusión son bajas para ser de clatrato, que es detectado en las inclusiones de Tipo II. Por otro lado, la presencia de halita en muchas muestras indica que no se trata de hielo, por lo que pensamos que es hidrohilita (Tf_{hh}). Muchas de las inclusiones fluidas decrepitan sobre los 250°C (T_d), antes de su temperatura de homogeneización. Los pocos datos medidos indican que la silvita se disuelve en presencia de vapor entre los 34 y 355°C (T_{ds}) y una única medida de temperatura de disolución de la halita es de 340°C . El comportamiento de los sólidos durante el calentamiento es muy irregular. Hay cristales que se disuelven lentamente con una disminución de tamaño y redondeo de aristas, pero otros desaparecen casi instantáneamente. Localmente, pueden dejar un resto polvoriento insoluble. La temperatura de homogeneización total (T_h), siempre a fase acuosa, es entre 159 y 370°C . La no detección de burbuja de CO_2 ni de clatrato durante la rutina indica que la XCO_2 en este grupo de inclusiones era bajo. Durante el estudio microtermométrico parece haberse detectado dos tipos de inclusiones. En las inclusiones de Tipo 1.0 la fase estable es el hielo, caracterizado por formar gruesos cristales de bajo relieve e isótopos que funden entre -13 y -14°C . En las inclusiones con cristales hijos se forma hidrohilita caracterizada por un aspecto granuloso, alto relieve y carácter anisótropo. Los datos preliminares indican que funde entre -1 y 0°C . El poco número de muestras estudiadas no permite establecer si hay diferencias significativas entre unas y otras, aunque las menos salinas homogeneizan a menores temperaturas ($<300^{\circ}\text{C}$) que las hipersalinas (310 - 375°C).
- **Tipo II y III:** El comportamiento de la fase acuosa de estas inclusiones es similar a las de Tipo I. Las temperaturas de primera fusión de la fase acuosa son equivalentes a las de las de tipo I, entre -54.1 y -28.9°C . Posteriormente tiene lugar la fusión de la hidrohilita entre -23.3 y -7.1°C ; esto parece sugerir que los gases inmiscibles no tienen influencia en su comportamiento. Sin embargo, durante la secuencia de calentamiento se observan múltiples evidencias de la existencia de una fase gaseosa rica en CO_2 . Así, sobreenfriando a -120°C se forma CO_2 sólido que luego al calentar funde (Tf_{CO_2}) entre -72 y -55.6°C . Este último valor es algo superior al máximo posible, -56.6°C , y posiblemente debido a pequeños errores en el control de la temperatura. Unas pocas medidas poco precisas de fusión de clatrato (Tf_{cl}) indican que éste funde entre 5.4 y 16.5°C , pero hay que tener en cuenta que los clatratos de CH_4 tienen mayor temperatura de fusión que los de CO_2 , por lo que su utilidad es limitada. La burbuja de CO_2 homogeneiza entre 5 y 31.8°C ($T_{h\text{CO}_2}$). En las de Tipo II homogeneizan generalmente a líquido mientras que en las de Tipo III las pocas inclusiones estudiadas suelen homogeneizar a gas. A mayores temperaturas funde la silvita (85 - 421°C) y posteriormente la halita (172 a más de 450°C). Al igual que ocurre con las inclusiones de Tipo I, sólo una pequeña proporción de las inclusiones llega a homogeneizar, ya que lo habitual es que decrepiten antes de ello. Cuando lo hace suele ser a líquido entre 186 y más de 450°C , aunque la mayor parte de las temperaturas son en el rango más elevado, 310 - 420°C . El comportamiento durante la homogeneización es muy irregular. En la mayor parte de los casos hay una desaparición gradual de la burbuja hasta que la inclusión homogeneiza a líquido. Sin embargo, en algunas inclusiones hay un incremento brusco del

tamaño de la burbuja o una homogeneización en condiciones críticas, que es lo frecuente en las de Tipo III.

3.1.4 Estudio de la fracción gaseosa en muestra total

El estudio de la fracción gaseosa mediante decrepitación y espectrometría de masas aporta datos bastante precisos sobre la composición de la fase gaseosa de la muestra en su conjunto. Esto indica que en muestras con inclusiones de composición muy variable, tal como es el caso, los análisis globales dan valores medios para el total de las inclusiones. Los resultados obtenidos (Tabla 4) indican que hay proporciones significativas de CO₂ (3-5.7% molar), algo de CH₄ (0.4-0.7%) y muy poco N₂ (<0.2%). Las cantidades de CO y H₂ pueden llegar a ser importantes, 0.3 a 1.2 y 0.1 a 0.4% respectivamente.

Tabla 4. Composición de la fracción volátil de las inclusiones fluidas.

Ref.	XH ₂ O	XCO ₂	XN ₂	XCH ₄	XAr	XH ₂	XCO
SU-2	94,839	2.986	0.201	0.465	0.0023	0.317	1,190
SU-10	94,913	4.217	0.000	0.425	0.0017	0.092	0,352
SU-10b	94,869	4.251	0.000	0.418	0.0028	0.095	0,362
SU-13	96,036	2.686	0.000	0.593	0.0015	0.353	0,331
SUL-11	92,411	5.756	0.000	0.729	0.0021	0.148	0,951
Media	94,613	3,979	0,040	0,526	0,0021	0,201	0,637

Análisis mediante espectrometría de masas en muestra total. British Geological Survey

Tabla 5. Composición química del hielo de las inclusiones fluidas de la muestra SUL-11

	Na	K	Ca	Cl	Sal%	%				balance
						NaCl	KCl	CaCl ₂	H ₂ O	
Tipo A	8,54	0,75	0,81	16,67	25,38	21,71	1,43	2,24	74,62	1,09
	8,64	0,42	0,46	15,99	24,04	21,96	0,80	1,27	75,96	1,10
	7,71	0,62	0,22	13,91	21,39	19,60	1,18	0,61	78,61	1,08
media	8,30	0,60	0,50	15,52	23,60	21,09	1,14	1,38	76,40	
Tipo B	2,23	0,00	2,43	8,24	12,40	5,67	0,00	6,73	87,60	1,07
	2,22	0,00	3,47	10,95	15,25	5,64	0,00	9,61	84,75	1,15
	2,14	0,00	1,23	5,97	8,85	5,44	0,00	3,41	91,15	1,09
	2,18	0,00	1,29	5,86	9,11	5,54	0,00	3,57	90,89	1,04
media	2,19	0,00	2,11	7,76	11,40	5,57	0,00	5,83	88,60	1,04
Tipo C	1,56	0,00	0,00	2,42	3,97	3,97	0,00	0,00	96,03	1,04

Análisis mediante Cryo-SEM-EDS. Servicios Técnicos de la Universidad de Barcelona

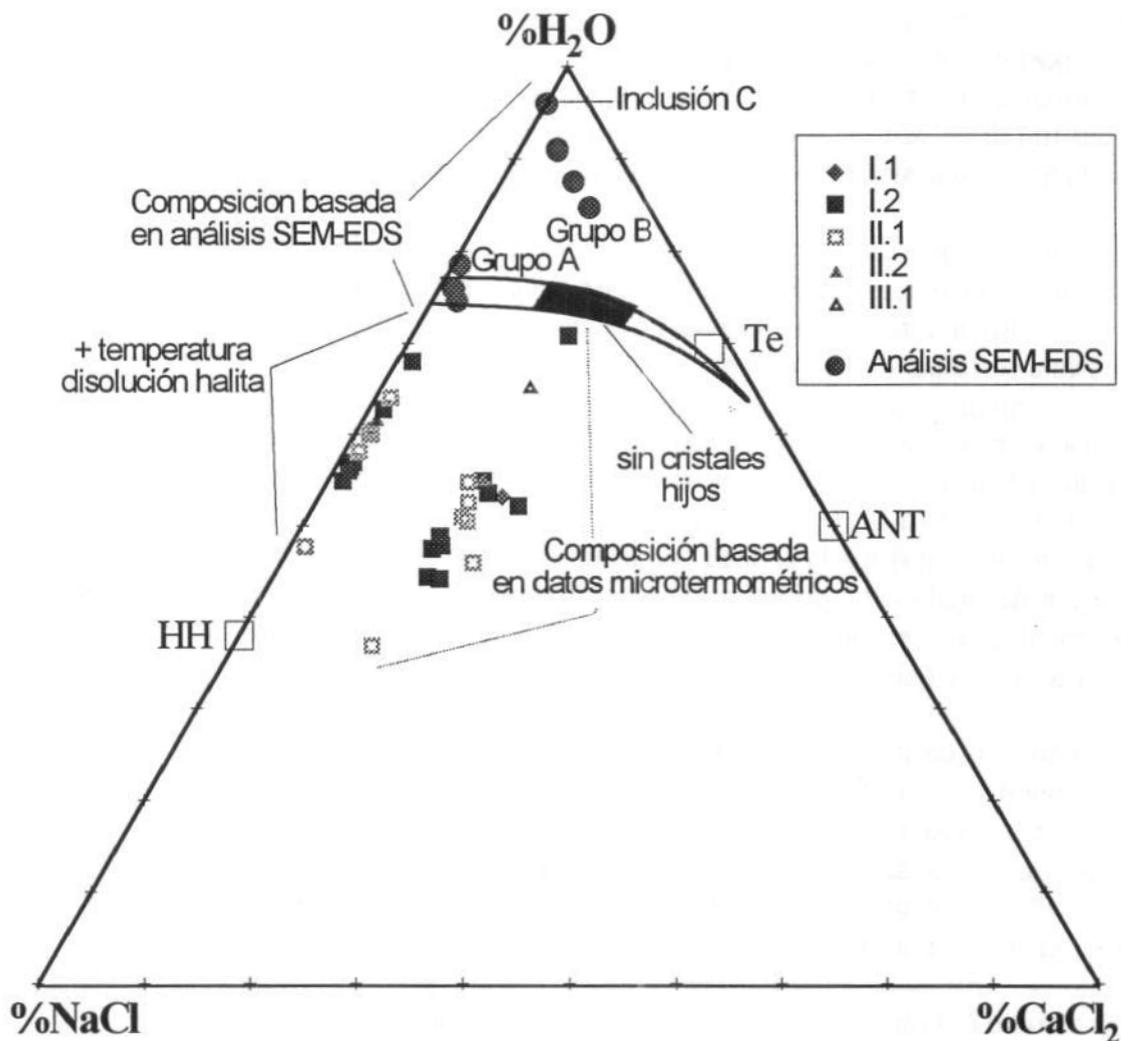


Figura 16. Diagrama triangular $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ mostrando los campos de estabilidad de las distintas fases en este sistema (Ant: antarctita; Hh: Hidrohalita). El campo sombreado es el de estabilidad de hidrohalita y el más cercano al polo H_2O el de estabilidad del hielo. Se muestra la proyección de las inclusiones fluidas según su composición sea calculada a partir de datos microtermométricos, de análisis SEM-EDS (los análisis de las inclusiones sobresaturadas no tienen en cuenta los cristales hijos) y de análisis SEM-EDS con la temperatura de homogeneización de cristales hijos

3.1.5 Estudio de la fase salina

El estudio mediante Cryo-SEM-EDS de ocho inclusiones fluidas de la muestra SUL-11 se muestra en la Tabla 5. Las inclusiones analizadas tienen un buen corte y tamaños entre las 10 y 15 μm . Debido a que el corte es aleatorio, no se puede precisar con exactitud la relación entre las inclusiones estudiadas por este método y por microtermometría. Por otro lado, este

método de análisis sólo permite analizar los solutos en la fase acuosa y no los gases lo que hace imposible distinguir a que tipo de inclusión pertenecen. Es de destacar que los análisis tienen un buen balance de cargas (aniones/cationes ≈ 1), aunque los valores siempre positivos sugieren la posible presencia de pequeñas cantidades de alguna otra sal, quizás MgCl_2 , que es muy difícilmente detectable en bajas proporciones. La proporción de FeCl_2 también está por debajo del límite de detección ($\approx < 1\%$). Una inclusión ocupada mayoritariamente por una burbuja (Tipo III) muestra una delgadísima película de un fluido salino.

Los análisis distinguen tres grupos de inclusiones (Figura 16). El primero de ellos (Grupo A) está formado por tres inclusiones con una fase acuosa perteneciente al sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{KCl}$. El tamaño de la burbuja no supera el 50%, por lo que estas inclusiones probablemente correspondan a los tipos I o II. Dos de las inclusiones tienen cristales hijos de NaCl que ocupan hasta un 20% de la inclusión. En la tercera no se ha observado ningún cristal pero, ya que la inclusión es partida en dos para su análisis, es posible que también tuviera un cristal hijo. El hielo de estas inclusiones tiene salinidades de entre 22.5 a 26.8%. En el diagrama $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ (Figura 16) su composición se sitúa cerca del equilibrio halita-hidrohalita, lo que confirma la calidad del análisis, ya que en sistemas saturados en NaCl la composición del hielo debe proyectarse cerca de esta línea. Si no hay halita (Tipos n.0) la salinidad medida correspondería a la de la inclusión. Si hay halita y/o silvita en la inclusión (Tipos n.1 a 3), hay que añadir las sales presentes en los cristales hijos.

El segundo tipo de inclusiones (Grupo B) se caracteriza por salinidades más bajas (9.3-16.6%) e irregulares, con proporciones similares de Ca y Na, pero sin potasio detectable. Su proyección en el diagrama triangular y la ausencia de minerales hijos indican que estas inclusiones son subsaturadas y se sitúan dentro del campo del hielo. Estas inclusiones, a pesar de ser el 50% de las analizadas, no parecen haberse detectado con precisión en el estudio microtermométrico, pero estarían englobadas en el Tipo I.0.

El tercer grupo (C) está formado por una única inclusión poco salina (3.98%) perteneciente al sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ y cuya composición se corresponde con las inclusiones fluidas secundarias más tardías.

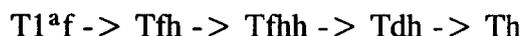
3.1.6 Interpretación del estudio de inclusiones fluidas

El estudio microtermométrico ha mostrado que las inclusiones, a pesar de su variabilidad, tienen un comportamiento bastante coherente. Su estudio se puede basar en el de dos subsistemas. El primero agrupa a las inclusiones de Tipo I, sin cantidades apreciables de CO_2 , y a la fase acuosa de las de Tipo II y III. El segundo incluiría a la fase gaseosa inmiscible a temperatura ambiente (CO_2 , CH_4 y otros gases) presente en las inclusiones de Tipo II y III. Mientras que la solubilidad del agua y especies polares en esta fase gaseosa es despreciable, el CO_2 es bastante soluble en el agua (e.g., Barton y Chou, 1993) y puede producir modificaciones detectables durante la microtermometría.

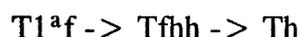
Estudio de la fase salina

Para las inclusiones pertenecientes al Tipo I podemos tener tres secuencias de

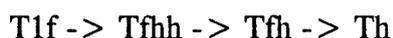
comportamiento distintas. En las inclusiones saturadas en halita (Tipo I.1 y I.2), la secuencia teórica para el sistema $H_2O-NaCl-CaCl_2$ es:



Teóricamente, la cristalización de hidrohilita cuando el hielo funde conlleva la disolución de los cristales hijos de halita; la halita vuelve a recrystalizar posteriormente a mayores temperaturas durante la fusión de la hidrohilita. Esto no ha sido observado, probablemente debido al carácter metaestable de estas inclusiones (Davis *et al.*, 1990) a y las características ópticas. En las inclusiones subsaturadas (Tipo I.0) la secuencia puede ser



cuando la salinidad es elevada o



para bajas salinidades.

Temperaturas de primera fusión

En la secuencia de enfriamiento se observan temperaturas de primera fusión bajas y muy variables. La temperatura más alta es -27 y la mínima observada es $-54.1^\circ C$. Sin embargo, éstas son difíciles de medir debido a la pequeña cantidad de fluido generado. El comienzo de la fusión o temperatura de primera fusión es tradicionalmente interpretado como un valor máximo para el punto eutéctico de la fase salina. Las temperaturas observadas indican que los fluidos atrapados pertenecen a un sistema polisalino complejo, ya que estos puntos eutécticos son inferiores a los del sistema $NaCl-KCl-H_2O$ ($-23.5^\circ C$), cuya presencia se muestra además por la presencia de halita y silvita como minerales hijos. Los valores mínimos son cercanos al eutéctico del sistema $H_2O-CaCl_2-NaCl$, que es $-52^\circ C$ (Crawford, 1981) o $-55^\circ C$ (Borisenko, 1977, en Shepherd *et al.*, 1985). Estos resultados son consistentes con los de los análisis por SEM-EDS.

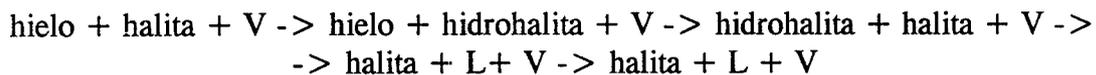
Estimación de la salinidad

La temperatura de primera fusión y la presencia de cristales hijos de halita y silvita indican que el sistema al que pertenece la fase acuosa es el $H_2O-NaCl-CaCl_2-KCl$. Existen pocos trabajos teóricos o experimentales referidos al sistema en su conjunto (Zhang y Frantz, 1987). El potasio parece comportarse de una manera similar al $NaCl$, por lo que ha de tener poco efecto en el conjunto (e.g., Shepherd *et al.*, 1985; Bussell *et al.*, 1990). Por lo tanto, la modelización semicuantitativa se hace en base al sistema $NaCl-CaCl_2-H_2O$. Recientemente se han publicado varios trabajos dedicados a su comportamiento (e.g., Vanko *et al.*, 1990; Davis *et al.*, 1990; Oakes *et al.*, 1990, 1992; Schiffries, 1990) que muestran el alto grado de complejidad existente y la existencia generalizada de un comportamiento metaestable, sobre todo si el $CaCl_2$ se presenta en concentraciones importantes.

En sistemas simples tipo $H_2O-NaCl \pm KCl$ la temperatura de fusión del hielo o de los cristales hijos depende de la salinidad total. En los sistemas con $CaCl_2$ se produce un efecto de *salting-*

out, esto es, que el CaCl_2 disuelto en el fluido sobresatura la halita y silvita a salinidades inferiores a las del sistema $\text{H}_2\text{O} \pm \text{NaCl} \pm \text{KCl}$, que son 23.6% NaCl y 37% KCl. Proporcionalmente a la cantidad de CaCl_2 hay una desviación importante respecto a estas curvas, que llega a dar errores de más del 10% en la salinidad (Shepherd *et al.*, 1985). Los experimentos de Davis *et al.* (1990) en un sistema saturado en NaCl muestran que a la temperatura eutéctica el sistema está saturado en NaCl sólo con una concentración 0.39 m (2.37%) si la $m\text{CaCl}_2$ es 4.36. Para el KCl este efecto parece ser más importante. En cualquier caso, el hecho de que la silvita siempre se disuelva antes que la halita indica que el NaCl domina sobre el KCl y las inclusiones pueden adscribirse al tipo VI de Bodnar *et al.* (1989). Por lo tanto, las salinidades entre 24 y 50.9% NaCl y 35-60% KCl estimadas a partir de la fusión de la halita y silvita según una regresión de los datos de Shepherd *et al.* (1985) son siempre valores máximos en exceso.

En condiciones saturadas en halita, Davis *et al.* (1990) definen una secuencia teórica de calentamiento



aunque muchos de estos cambios son difíciles de observar. En el sistema H_2O -NaCl la hidrohalita funde a 0.1°C , pero los datos experimentales indican que temperaturas de fusión inferiores son debidas a la proporción de CaCl_2 (Davis *et al.*, 1990; Vanko *et al.*, 1990), llegando la hidrohalita a fundir a -25°C . Teóricamente, los resultados del trabajo experimental de Vanko *et al.* (1990) permite estimar la salinidad y la relación $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{CaCl}_2)$ mínimas a partir de la T_{fhh} de las inclusiones con cristales hijos. Antes de ésta tendría que detectarse la fusión del hielo entre -24.5 y, aproximadamente, -50°C (Davis *et al.*, 1990), dependiendo de la proporción de CaCl_2 .

La hidrohalita de todas las inclusiones, independientemente de su tipología, funde en el mismo rango de entre -23.3 y -4.6°C , con modas entre -16.1 y -9.8°C (Tabla 3 y Figura 15). La regresión en condiciones estrictamente saturadas en halita permite hacer una primera estimación del contenido en CaCl_2 (9.6-19.2%), NaCl (5.8-16.7%) y la relación $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{CaCl}_2)$, entre 0.30 y 0.65. Estos resultados son consistentes con la ausencia de antarctita en lugar de hidrohalita, que aparece para concentraciones superiores al 30% CaCl_2 (≈ 4 m) (Schiffries, 1990). En estos cálculos no se ha tenido en cuenta el error existente debido a la presencia de CO_2 en el fluido acuoso, que modifica de una manera desconocida estos resultados. Sin embargo, la mayor incertidumbre viene derivada de la poca pendiente de la curva $\text{L} + \text{HH} - \text{L} + \text{NaCl}$ en el diagrama $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ y de la poca precisión existente sobre el trazado de la curva $\text{hh} + \text{L} - \text{L} + \text{NaCl}$ en el espacio $\text{T} - m\text{CaCl}_2$ a valores de $m\text{CaCl}_2$ por encima de 1.8 (Figura 16). La ausencia de datos de T_{fhh} impide la proyección sistemática de los datos microtermométricos en el diagrama $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ siguiendo la metodología de Shepherd *et al.* (1985). Únicamente, en la inclusión A-25, de tipo I.2 se ha observado un punto de fusión (hielo?) a -23.3 y de la hidrohalita a -14.6°C , lo que indicaría relaciones $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ elevadas, del orden 2-3. Únicamente se ha encontrado un estudio de inclusiones hipersalinas ricas en CO_2 similares a éstas y relacionadas con mineralizaciones de oro (Ettner *et al.*, 1994). En su estudio microtermométrico observan bien las temperaturas de fusión de clatrato, pero

nunca llegan a observar las temperaturas de fusión de hielo o hidrohalita.

La salinidad estimada por este método es la mínima en el caso de inclusiones fluidas con cristales de halita y máxima en las de Tipo n.0. En el primer caso, la temperatura de fusión de la halita permitiría estimar la salinidad real en base a la extrapolación gráfica de los cálculos experimentales de Vanko *et al.* (1990) y Oakes *et al.* (1992) (Figura 16). Hay que hacer notar que la pendiente de las curvas de Tdh calculadas por estos últimos autores son superiores a las estimadas por Shepherd *et al.* (1985) y, por lo tanto, la desviación con respecto al sistema H₂O-NaCl mayor. Las temperaturas de disolución de la halita de Oakes *et al.* (1992) permiten calcular las salinidades que se muestran en la Tabla 3 y que van hasta el 68% peso, extraordinariamente elevadas. Casi se podrían considerar fundidos hidrosalinos (Roedder, 1984).

Es difícil explicar porqué, según estos resultados, los contenidos estimados de CaCl₂ son relativamente constantes, mientras que el contenido en NaCl parece variar entre menos de 5.8% (el valor máximo en las inclusiones subsaturadas) y el 36.8%. Quizás sea debido a la precipitación de halita sincrónica con la formación de las inclusiones fluidas, que produciría desde fluidos muy enriquecidos en NaCl cuando la inclusión atrapa cristales de halita a inclusiones con composiciones cercanas a la saturación cuando no atrapa ningún cristal de halita. Sin embargo, esta hipótesis es poco probable y nos inclinamos a pensar que lo más posible es que sea debido a un comportamiento irregular de las inclusiones.

En el caso de las inclusiones sin inclusiones sólidas, la situación es menos clara. Si se asume que están estrictamente saturadas (atrapadas en la línea hidrohalita-hielo; Figura 16) entonces lo que funde en último lugar es hidrohalita y las salinidades son cercanas a las estimadas anteriormente (13.8-35.8%), pero esto parece también poco probable. Si, tal como indican las determinaciones con SEM-EDS, el contenido en CaCl₂ es muy bajo, entonces la Tfhh en ausencia de halita tendría una pendiente muy elevada e indicaría salinidades entre 23.3 y 26.3%NaCl. Esto parece indicar que en muchas de las inclusiones de Tipo 1.0, sin cristales hijos, el último sólido en fundir es el hielo y son subsaturadas. Esto es plenamente consistente con los resultados obtenidos para las inclusiones del Grupo B mediante SEM-EDS.

En las inclusiones de tipo II y III se ha detectado clatrato, que sustituye total o parcialmente al hielo. La formación de clatrato modifica notablemente el comportamiento microtermométrico de estas inclusiones, ya que incrementa de una manera notable la salinidad de la fase fluida residual y produce efectos no cuantificados sobre el comportamiento ya complejo del sistema. En general, las salinidades estimadas son siempre mínimas, ya que el clatrato suele coexistir con hielo o cristales hijos. Los pocos datos que se poseen indican que éste funde entre 5.4 y +16.5°C. En el sistema H₂O-CO₂-NaCl funde entre -10 y +10°C dependiendo de la salinidad, aunque las Tfcl se incrementan hasta 29.5°C por la presencia de hidrocarburos H₂S o CH₄ (Goldfarb *et al.*, 1989; Shepherd *et al.*, 1985) y disminuyen con la de N₂ produciendo errores significativos. En nuestro caso, la presencia de clatrato con Tf superiores a 10°C ha motivado que las pocas temperaturas obtenidas no se hayan usado para el cálculo de la salinidad. Simplemente, conviene indicar que debido a estos factores las salinidades obtenidas por la temperatura de fusión del clatrato son bajas, del orden de 15.6-35.1% peso eq.NaCl.

La importante desviación de los resultados obtenidos con los de SEM-EDS (apdo. 3.1.5) y la variabilidad en las salinidades es probablemente debido, tal como discuten Vanko *et al.* (1990), al carácter metaestable del sistema. Para salinidades superiores a 1.8 molal CaCl_2 la hidrohilita no se forma y a menores salinidades el hielo puede presentarse como metaestable en equilibrio con halita. De ahí que todos estos resultados tengan que tomarse con reservas y que la composición de las inclusiones fluidas esté más basada en datos de SEM-EDS que en los resultados microtermométricos.

Comparación con los análisis de SEM-EDS

Los análisis de las inclusiones por SEM-EDS no parecen ser consistentes con los resultados microtermométricos, indicando importantes discrepancias entre ambos métodos. En contra de lo deducido en el anterior capítulo, muestran que las relaciones Na/K/Ca son muy constantes y que el contenido en CaCl_2 es mucho menor que el estimado por métodos microtermométricos, entre el 0.6 y 9.6% en peso.

Teóricamente, una inclusión fluida del Grupo A con CO_2 tendría una T_{fcl} de -5.8 o -10.3°C , una T_{fhh} cercana a -0.6°C y una T_{fh} de -18.2 o -20.8 según se considere sólo la salinidad debida al NaCl (21.1%) o NaCl eq. ($\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{CaCl}_2$; 23.2%). Si la salinidad es superior a 23.3% (en el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$) la T_{fh} sería difícil de observar la T_{fh} y la última fusión sería la T_{fhh} . Si se añade el NaCl contenido en el cristal, la T_{fhh} debe subir muy poco pero la T_{fh} se mantendría a -20.8°C mientras que la T_{fcl} debe bajar notablemente. La adición al fluido A de la halita presente como cristales hijos produce una disminución de la relación $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{CaCl}_2)$ hasta niveles muy bajos (0.02-0.04) y permite estimar salinidades totales de entre 8 y 51% peso, que parecen más realistas que las estimadas a partir de la fusión de la hidrohilita, hasta un 68% peso. En cualquier caso, la relación K/Na es muy baja (<0.07) e indica que la presencia de silvita es debida a un efecto de *salting out*. Las inclusiones del Grupo B serían acuosas, subsaturadas y tendrían una temperatura de fusión del hielo (T_{fh}) de -3.4 o -7.8°C según se considere la salinidad debida sólo al NaCl (5.6%) o al NaCl eq. (11.4%); de haber CO_2 el clatrato fundiría entre 3.4 y 7.1°C . No se han observado casi inclusiones de estas características, a pesar de que son abundantes en el estudio por SEM-EDS.

En ausencia de una analítica más completa por SEM-EDS, hay dos alternativas:

- El muestreo no es homogéneo y la mayor parte de las inclusiones estudiadas corresponden al Grupo A. El Grupo B sólo ha sido detectado en una inclusión con baja salinidad y sin cristales hijos (A-25). Esto no parece posible debido al elevado número de inclusiones estudiadas y a que la muestra analizada por SEM-EDS había sido estudiada anteriormente por microtermometría.
- La explicación aparentemente más consistente es que las características microtermométricas de los dos Grupos son similares y, por lo tanto, no han sido discriminados por métodos convencionales; en el Grupo A la fase última en fundir sería hidrohilita y en el Grupo B sería el hielo. Un primer fluido pertenecería al sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-(\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{CH}_4)$ y estaría representado por las inclusiones con cristales hijos y/o CO_2 (Tipos I.1, I.2, II y III) y, quizás, por algunas de las de Tipo I.0. El otro sería acuoso, subsaturado (9-13% sal), con proporciones similares pero irregulares de Ca y Na, y correspondería también a las inclusiones de Tipo n.0. Esto, es, las inclusiones distinguidas morfológicamente como de Tipo I engloban dos grupos de inclusiones distintos que no han sido distinguidos

microtermométricamente.

Estudio de la fase gaseosa

Las inclusiones de Tipo II y III tienen un comportamiento más complicado que las de Tipo I, ya que los gases inmiscibles modifican notablemente el comportamiento microtermométrico. El tamaño de la burbuja y las temperaturas de fusión y homogeneización aportan información sobre la composición de la fase gaseosa. La desviación de las $T_f\text{CO}_2$ y $T_h\text{CO}_2$ con respecto a los puntos de fusión y de homogeneización final del CO_2 puro (-56.6 y $+31.1^\circ\text{C}$, respectivamente) sugieren la presencia de otros gases volátiles (CH_4 y/o N_2) (Figura 17). La comparación con el punto de fusión del metano (-180°C) permite estimar la proporción de del CO_2 y CH_4 en la burbuja a partir de los datos de Swanenberg (1980) pero siempre que se asuman proporciones muy pequeñas de N_2 (Tabla 3). Los datos sobre la fracción gaseosa indican que su contenido es muy pequeño ($<0.2\%$). Los resultados indican fracciones molares de CO_2 muy variables, entre 0.01 y 0.27 en las inclusiones de Tipo II y 0.07 y 0.69 en las de Tipo III. Las relaciones $X\text{CH}_4/X\text{CO}_2$ son bajas, entre 0.04 y 0.12, lo que indica fracciones molares de CH_4 entre 0 y 0.06, que son siempre mayores en las inclusiones de Tipo III (0.005-0.06) que en las de Tipo II (0-0.01).

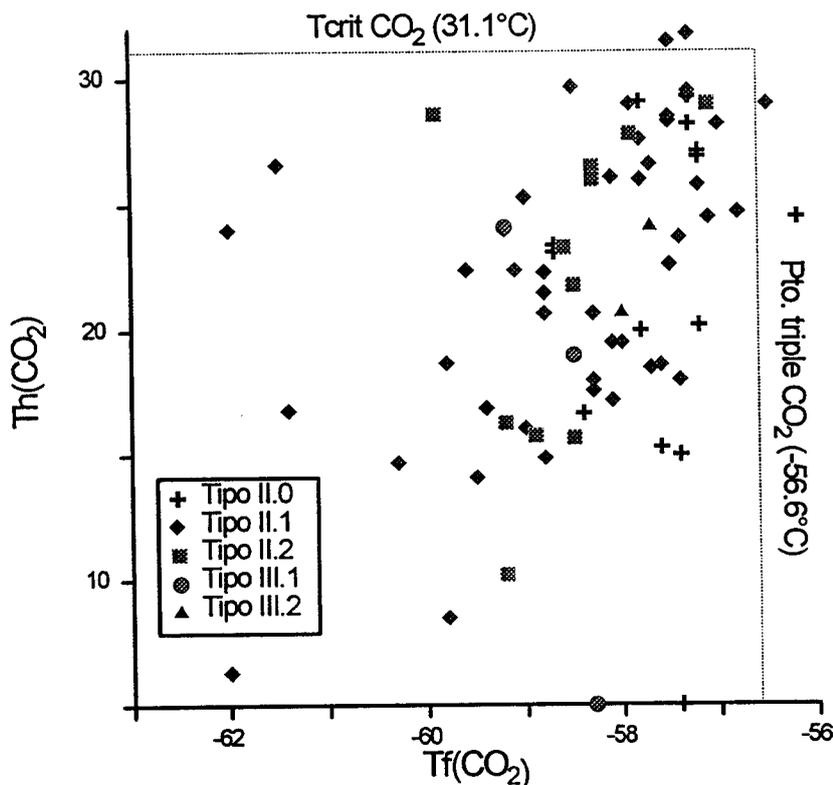


Figura 17. Diagrama binario ThCO_2 - TfCO_2 mostrando la variación entre ambas temperaturas de cambio de fase. Los resultados situados fuera de la temperatura crítica del CO_2 y del punto triple son probablemente erróneos.

Comparación entre los datos microtermométricos y el análisis de gases

Los resultados microtermométricos indican contenidos en CO₂ y CH₄ del orden de diez veces

Tabla 6. Composición química estimada del fluido original

	%CaCl ₂	%NaCl+KCl	%sal	Xsal	XH ₂ O	XCO ₂	XCH ₄	XH ₂	XCO	XN ₂	XAr
Grupo A + Tds ^{1,3}	1,38	30,41	31,78	0,126							
Grupo B ³	5,83	5,57	11,40	0,038							
Análisis gases					0,946	0,040	0,005	0,002	0,006	0,000	0,000
Análisis inc.fluidas					0,782	0,057	0,003				
Anál. inc. flu. recal. ²					0,928	0,068	0,004	0,002	0,005	0,000	0,000
Recalculo total Grupo (A)				0,129	0,841	0,035	0,005	0,002	0,006	0,000	0,000
Recalculo total Grupo (B)				0,043	0,911	0,038	0,005	0,002	0,006	0,000	0,000

¹ Salinidad calculada por temperatura de fusión de la halita. ² Recalculado a fracción volátil. ³ Datos referidos a la fracción acuosa.

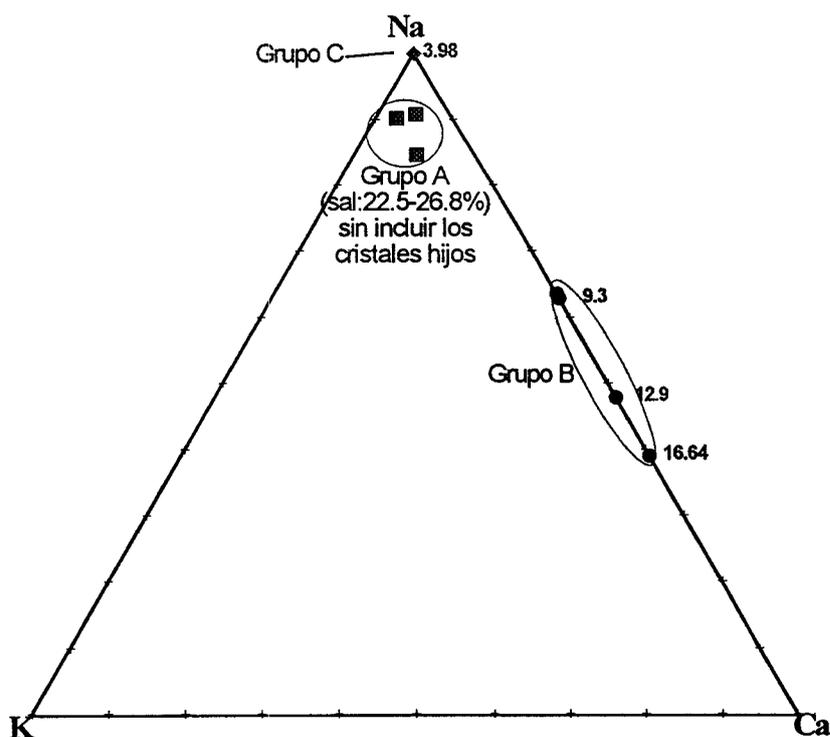


Figura 18. Diagrama triangular Na-K-Ca mostrando las proporciones en peso de los distintos grupos de inclusiones obtenidas mediante SEM-EDS.

superiores a los estimados por análisis de gases (Tablas 3 vs 4). El análisis directo de gases es sobre la muestra total y, por lo tanto, hay que añadir a la fracción gaseosa el contenido en sales en todas las inclusiones; esto produce una disminución de la fracción molar de CO₂. En la Tabla 6 se ha calculado la composición del fluido global (contenido en todas las inclusiones

decrepitadas) integrando la abundancia relativa y el tamaño y composición media de los distintos grupos de inclusiones. En lo que respecta a la fase gaseosa, la conclusión es que si se compara el conjunto estudiado microtermométrico con el análisis global las concentraciones son muy similares, no habiendo desviaciones superiores al 50%, que es un margen de error aceptable para estos análisis. Además, hay que tener en cuenta que en estos análisis de gases las proporciones pueden variar respecto a las originales en cuanto que el H_2 puede difundirse en el mineral huésped y hacer variar las proporciones originales $CH_4-CO_2-CO-H_2$.

Temperaturas de homogeneización final y estimación de la densidad

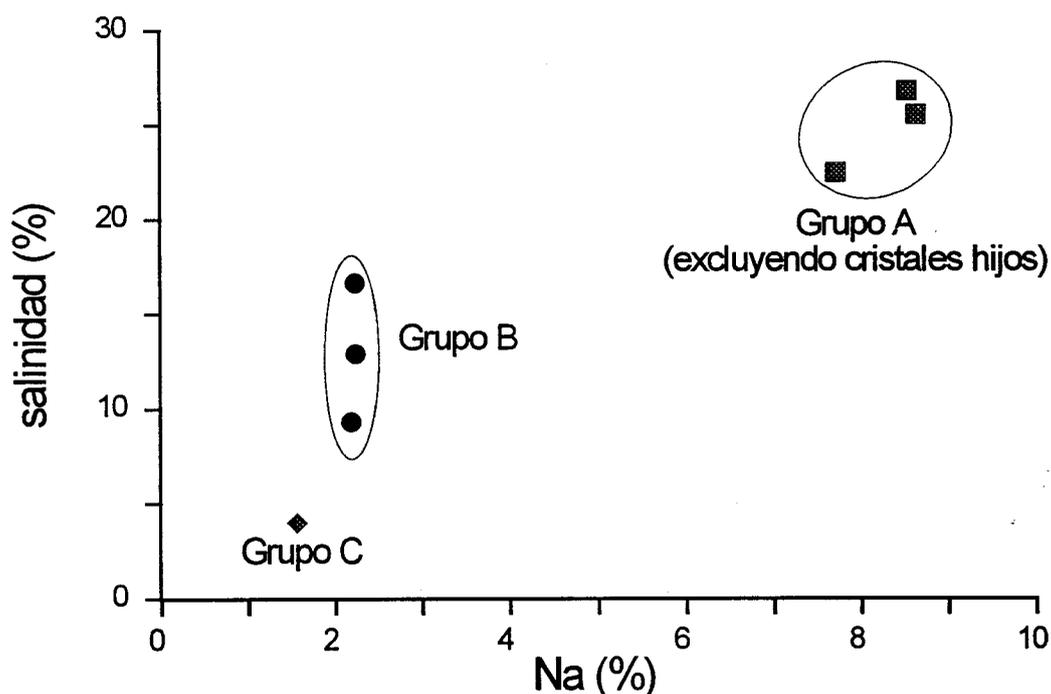


Figura 19. Diagrama binario mostrando la relación entre la salinidad total del hielo en las inclusiones fluidas congeladas (excluye los minerales hijos) y el contenido en Na.

Hay pocos datos de temperatura de homogeneización final, ya que la mayor parte de las inclusiones decrepitan antes de alcanzar esta temperatura. Esto ocurre habitualmente en

inclusiones ricas en CO_2 y/o de alta temperatura de homogeneización. Si se eliminan los valores extremos, las inclusiones homogeneizan entre unos 290 y más de 450°C con una moda a los 330-380°C. Las inclusiones de Tipo I y II homogeneizan a líquido mientras que la única inclusión de Tipo III lo ha hecho a gas.

La estimación de la densidad de estos fluidos es también complicada. En principio se ha hecho referida al sistema H_2O-CO_2-NaCl . Siguiendo los datos microtermométricos la densidad varía entre 0.82 y 1.13 g/cm^3 en las inclusiones de Tipo I, 0.66-1.24 g/cm^3 en las de Tipo II y 0.39 a 0.96 g/cm^3 en las de Tipo III. Estos últimos valores parecen demasiado elevados si se tiene en cuenta que las inclusiones homogeneizan a gas; probablemente reflejan el

atrapamiento heterogéneo de cristales de halita y las densidades reales deben ser cercanas o inferiores al valor mínimo.

3.1.7 Discusión y conclusiones sobre las inclusiones fluidas

El estudio de las inclusiones fluidas pone de manifiesto la existencia de dos fluidos originariamente distintos, pero ambos relacionados con la precipitación del cuarzo. El primero, hipersalino y perteneciente al sistema $H_2O-CO_2-NaCl-(CaCl_2-KCl-CH_4)$, sería el dominante, de circulación más temprana y relacionado con la precipitación de la mayor parte de la paragénesis; es probablemente sincrónico con la Etapa II. De hecho, las inclusiones que lo contienen son siempre dominantes y se encuentran en relación con los minerales metálicos. La inmiscibilidad de este fluido (ver más adelante) daría lugar a las inclusiones acuosas hipersalinas y a las ricas en CO_2 . Posteriormente, y en un evento independiente, tendría lugar la entrada de fluidos subsaturados más fríos y pertenecientes al sistema $H_2O-NaCl-CaCl_2$ que se relacionan tentativamente con la precipitación ligada a la Etapa III (esfalerita-galena y calcita). Este modelo parece consistente con la distribución de las inclusiones. Las de Tipo I dominan en las zonas centrales del filón mientras que las de Tipo II y III son más frecuentes en los bordes del filón y salbandas. Finalmente habría una actividad hidrotermal póstuma con la circulación de aguas poco salinas pertenecientes al sistema $H_2O-NaCl$.

Una circulación coetánea por el sistema daría lugar a una mezcla, que daría lugar a inclusiones con salinidades y composiciones intermedias entre ambos extremos. Los pocos datos existentes parecen indicar composiciones relativamente constantes en los Grupos A y B (Figuras 18 y 19). Una alternativa es que ambos fluidos puedan ser fruto de la desmezcla de un fluido original en uno hipersalino con Ca-Na-(K) y otro menos salino sin potasio. Este mecanismo sería difícil de explicar ya que no hay evidencias de que una inmiscibilidad produzca reparto entre las especies polares. Habría que invocar mecanismos complejos de cristalización de haluros para que esto tuviera lugar. Por lo tanto, la ausencia de mezcla o desmezcla indica que no son coetáneos.

En el caso de las inclusiones hipersalinas, el atrapamiento aparentemente simultáneo de los tres grupos de inclusiones y los límites composicionales poco definidos sugiere un origen común. A pesar de la complejidad del sistema, se puede afirmar que forman un continuo con fuertes variaciones en la salinidad (4-50%) y contenido en CO_2 (X_{CO_2} 0-0.72). La presencia de unas inclusiones hipersalinas y otras muy ricas en CO_2 pero coetáneas, con temperaturas de homogeneización similares pero densidades muy diferentes es coherente con la inmiscibilidad de un fluido homogéneo perteneciente al sistema $H_2O-CO_2-NaCl-(CaCl_2-KCl-CH_4)$.

Los resultados obtenidos son consistentes con los resultados experimentales recogidos en Bowers y Helgeson (1983) que indican que el campo de atrapamiento de estas inclusiones está dentro del de la inmiscibilidad para la composición media del fluido original (ver más adelante). Un enfriamiento, caída de presión o la mezcla con otro fluido más salino o rico en CO_2 puede dar lugar a que se corte la solvus del sistema $H_2O-NaCl-CO_2$ y que el fluido se desmezcle en dos, uno salino y otro rico en CO_2 . La composición de estos dos fluidos extremos depende de la composición original, el punto de corte de la solvus y las condiciones

de ésta. Pequeños grados de desmezcla dan fluidos pobres en CO_2 y sales, pero si el cambio de condiciones es apreciable pueden generarse fluidos hipersalinos y otros muy ricos en CO_2 . Por ejemplo, los modelos numéricos muestran que a bajas presiones (< 1000 b) y por debajo de los 800°C la caída de presión o temperatura produce una inmiscibilidad que da lugar a un fluido acuoso que lleva la mayor parte de los solutos polares y un fluido rico en $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ($> 70\%$) nada salino (Bowers y Helgeson, 1983). Si el proceso es continuo y hay una desmezcla progresiva, el descenso a lo largo de la solvus puede dar fluidos progresivamente más salinos coexistiendo con otros muy ricos en CO_2 . La adición de CH_4 y NaCl al sistema aumenta el campo de inmiscibilidad hacia mayores temperaturas. La influencia del CO y N_2 es desconocida, pero su comportamiento es muy similar al CH_4 (Smith *et al.*, 1984) por lo que se pueden equiparar sin demasiado error.

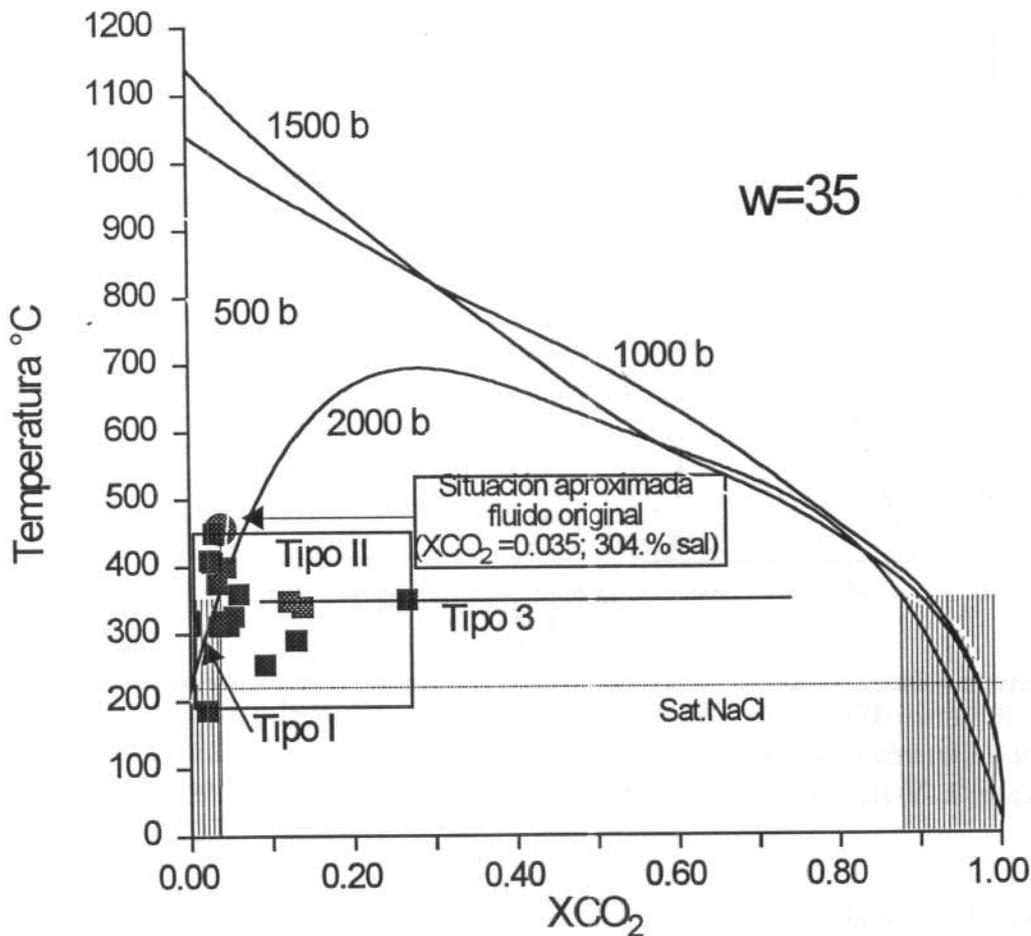


Figura 20. Campos de inmiscibilidad en el sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ para $W=35$ (proporción de NaCl en la fase acuosa) calculados por Bowers y Helgeson (1983) con proyección de la X_{CO_2} y temperatura de homogeneización de las inclusiones fluidas. La curva sat. NaCl es la de saturación de la halita.

Teóricamente, la desmezcla daría lugar a conjuntos de inclusiones con el mismo rango de temperatura de homogeneización pero distinta salinidad y X_{CO_2} (e.g., So *et al.*, 1995). Esto

es intuible en la Figura 20, pero hay varios factores que distorsionan notablemente esta disposición teórica. Por un lado, la propia metodología microtermétrica hace que muchas de las inclusiones decrepiten antes de homogeneizar, lo que disminuye la precisión del muestreo. Por otro lado, aunque la solvus es muy pendiente en el lado rico en H_2O , en el lado rico en CO_2 está muy tendida. Esto hace que pequeñas variaciones en la temperatura de atrape produzcan cambios notables en la fracción inmisible. De hecho, tanto en sistemas naturales como experimentales es fácil que las inclusiones ricas en CO_2 tengan una composición muy variable (Shepherd *et al.*, 1985).

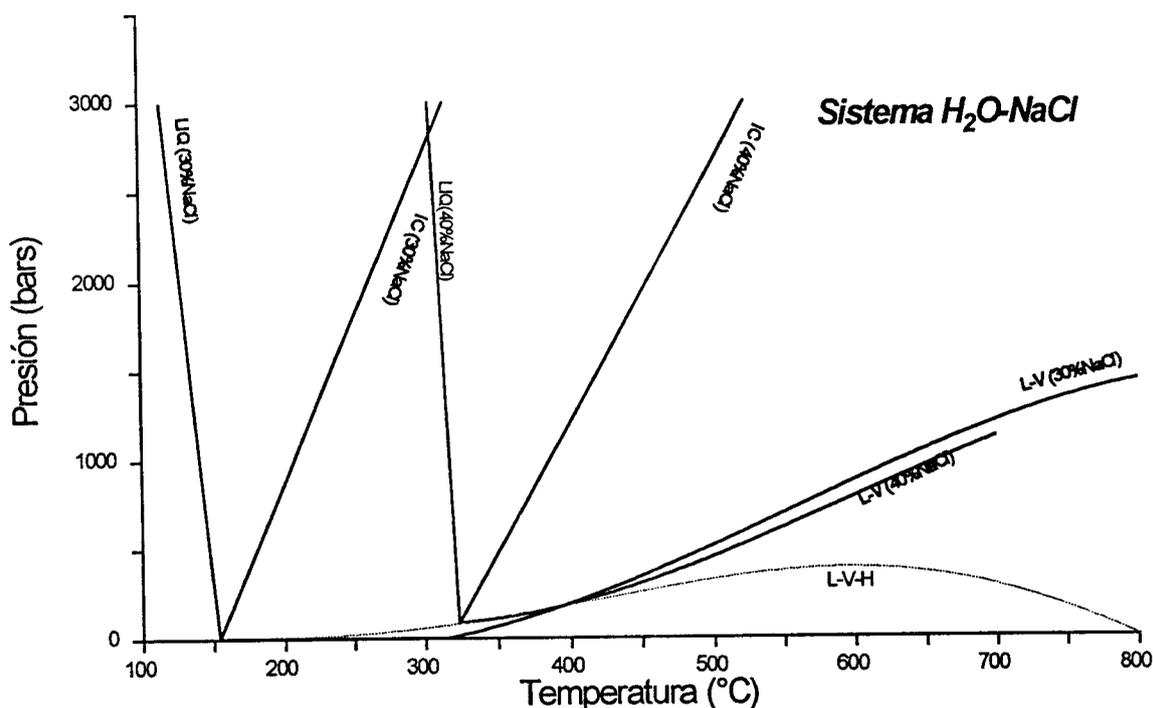


Figura 21. Resumen de los datos teóricos y experimentales para el sistema $H_2O-NaCl$ para las salinidades de interés (30-40%NaCl). IC: isocora crítica; LIQ: curva *liquidus*; L-V: Curva líquido-vapor; L-V-H: Curva líquido-vapor-halita. De Bodnar (1992, 1994) y Bodnar *et al.* (1985).

La presencia de cristales en las inclusiones ricas en CO_2 es incompatible con el atrape de un término extremo del proceso de inmisibleidad. Este hecho es debido probablemente a un atrape heterogéneo, con captura en la misma inclusión de fluidos inmiscibles. Este atrapamiento heterogéneo de los dos fluidos inmiscibles da lugar a inclusiones con características intermedias y temperaturas de homogeneización situadas sobre la superficie de inmisibleidad, pero superiores a las temperaturas de atrape originales. Este atrape simultáneo es relativamente común en sistemas con inmisibleidad (e.g., Robert y Kelly, 1987). Por otro lado, es frecuente que en filones como éstos las inclusiones ricas en CO_2-CH_4 no sean tan abundantes como las otras debido a su menor densidad y viscosidad y mayor facilidad de migración ascendente (Craw *et al.*, 1993), lo que implica que sean más difíciles de atrapar

(e.g, Sterner y Bodnar, 1991; Campbell, 1995). De hecho, en la mina Sultana parece que las inclusiones de Tipo III son más abundantes en la roca de caja que en el relleno filoniano, donde tienen mayor capacidad para migrar. En sistemas con inmiscibilidad las temperaturas de homogeneización son equivalentes a las de atrape, pero su interpretación no es fácil. Las situadas en la parte alta del solvus son difíciles de interpretar, en cuanto que pueden corresponder a un atrape heterogéneo o a fluidos realmente atrapados a mayor temperatura. Las características geológicas y los geotermómetros independientes parecen indicar que el proceso principal ha tenido lugar con un enfriamiento entre los aprox. 400 y 300°C (apdo.3.3), por lo que pueden ser debidas a ambas causas.

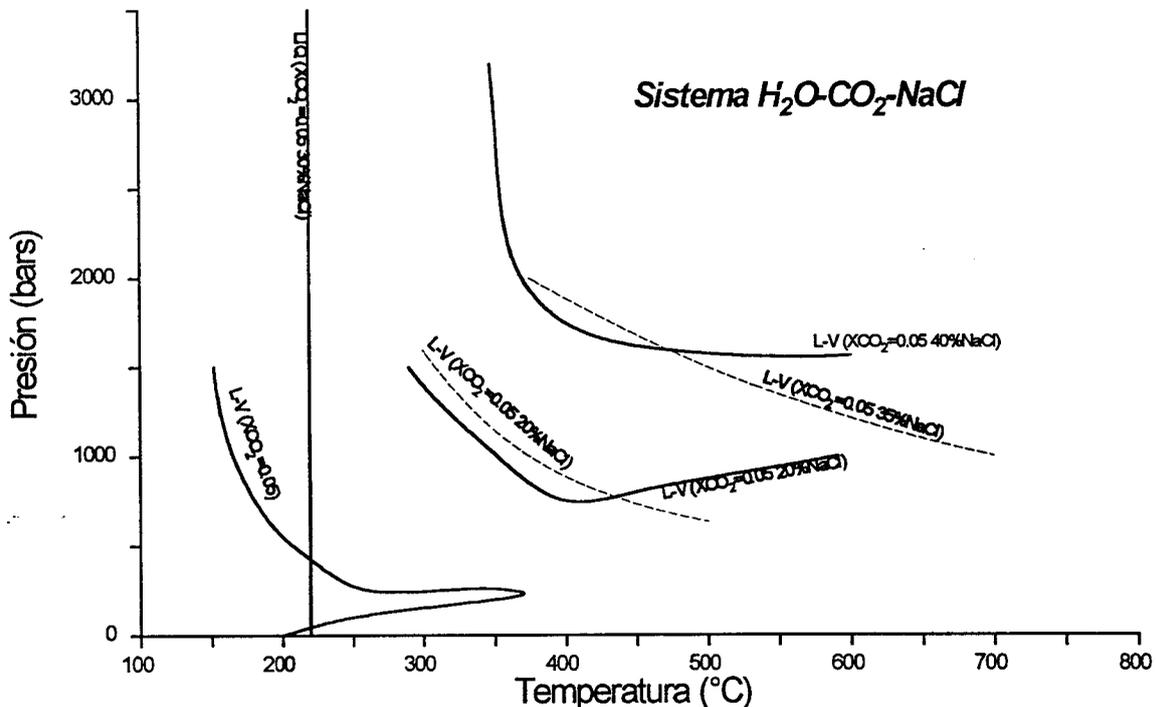


Figura 22. Resumen de los datos teóricos y experimentales en el sistema H_2O-CO_2-NaCl para las salinidades y X_{CO_2} de interés ($X_{CO_2}=0.05$; 20-40% NaCl). LIQ: Curva *liquidus*; L-V: Curva líquido vapor. Las curvas de trazo discontinuo son las estimadas a partir de Bowers y Helgeson (1983) y las de trazo continuo de Schmidt *et al.* (1995).

En la Figuras 21 a 23 hay una síntesis de las curvas de referencia para los sistemas $H_2O-NaCl$ y H_2O-CO_2-NaCl . El sistema $H_2O-NaCl$, incluso para altas salinidades, es suficientemente conocido. La curva Halita (H) + Vapor (V) = H + Líquido (L) + V es de Bodnar (1992) y las *liquidus* (LIQ) y L-V para salinidades de 30 y 40% son de Bodnar *et al.* (1985) y Bodnar (1994). La isocora crítica (IC) para un fluido con el 40% NaCl es de Bodnar (1994) mientras que la del 30% está calculada mediante el programa Flincor. Las isocoras de las inclusiones más salinas han sido también calculadas siguiendo a Brown y Lamb (1989) o, si la salinidad no es muy elevada, con la regresión de Zhang y Frantz (1987) para el sistema polisalino $H_2O-NaCl-KCl-CaCl_2$.

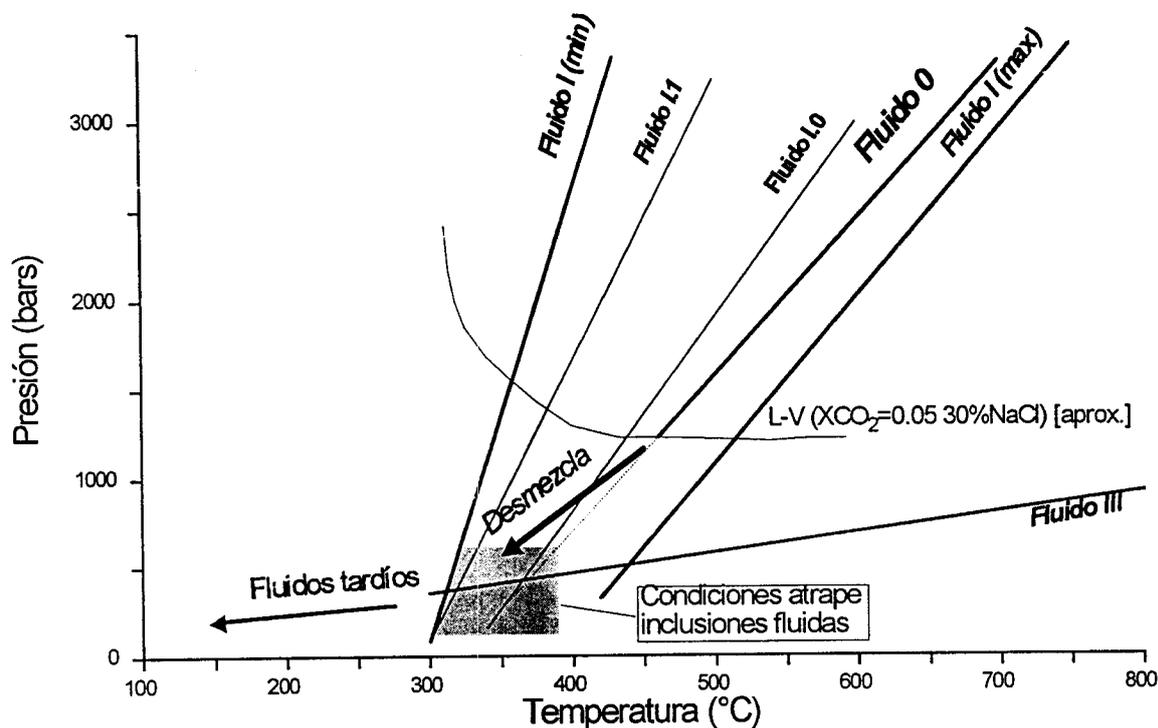


Figura 23. Proyección de las isocoras extremas para los distintos tipos de inclusiones fluidas de la Mina Sultana mostrando la isocora estimada para el fluido original (0) y la solvus aproximada para la composición aproximada de este fluido en base a los datos de Schmidt *et al.* (1995). Se muestra el campo estimado de atrape de las inclusiones fluidas.

Las isocoras del término $H_2O-NaCl$ se han basado en las de las inclusiones de Tipo I.0 y I.1. Conocida la T_h media y la salinidad es posible calcular la densidad y la proyección de la isocora en el espacio P-T. El campo de estabilidad de los fluidos de Tipo I está limitado por dos isocoras, una la de las inclusiones Tipo I.0 con salinidad estimada a partir de los análisis de SEM-EDS ($T_h=340^\circ C$; 21.09%NaCl, 1.44%KCl, 1.38%CaCl₂; $\rho=0.91\text{ g/cm}^3$) y otra la de las inclusiones Tipo I.1 con la salinidad estimada a partir de los análisis de EDS y la T_{dh} ($T_h=300^\circ C$; 29.7%NaCl; 1.44%KCl; 1.38%CaCl₂; $\rho=1.03\text{ g/cm}^3$). Sin embargo, estos valores no deben representar el término más salino (extremo inmisible de atrapamiento homogéneo) ya que en las inclusiones de Tipo II hay inclusiones todavía más salinas. Por lo tanto, se han delimitado las dos isocoras extremas para este fluido. La primera tendría una T_h de $300^\circ C$ y una salinidad muy elevada (50%NaCl; 1.44%KCl; 1.38%CaCl₂; $\rho=1.13\text{ g/cm}^3$), representando a los términos más salinos. La segunda tendría la máxima temperatura de homogeneización ($450^\circ C$), una salinidad equivalente a las de Tipo I.0 y una densidad de 0.95 g/cm^3 . En todas las inclusiones la T_{dh} es inferior a $T_h(L-V)$ lo que limita el campo de estabilidad a la izda de la liquidus (LIQ; Fig.23).

Existen muy pocos datos sobre el sistema H_2O-CO_2-NaCl , sobre todo a altas X_{CO_2} . Las curvas existentes han sido extrapoladas a partir de pocos datos experimentales o teóricos

(Bowers y Helgeson, 1983; Frantz *et al.*, 1992). Para las condiciones de baja X_{CO_2} (≈ 0.05) y salinidades medias a elevadas (20-40%) hay notables discrepancias. Así las *solvi* de Bowers y Helgeson (1983a y b) o de Schmidt *et al.* (1995) discrepan bastante (Figura 22) entre sí o con los datos parciales de Frantz *et al.* (1992) y Zhang y Frantz (1987). Por otro lado, la presencia de $CaCl_2$ y, por supuesto, CH_4 las pueden desplazar significativamente, pero no hay datos al respecto. En este sistema, la densidad se ha estimado a partir de Nicholls y Crawford (1985) con los datos de densidad del CO_2 de Barton y Chou (1993). A partir de ahí se puede calcular la proyección de la isocora siguiendo la metodología de Bowers y Helgeson (1983) siempre que se asuma que las proporciones pequeñas de metano no tienen influencia apreciable.

No se han observado inclusiones que pudieran corresponder al término rico en CO_2 de la inmiscibilidad. Por lo tanto, la máxima aproximación a su composición se ha realizado asumiendo que las inclusiones más ricas en volátiles ($CO_2 + CH_4 = 0.751$) son el término más cercano. Estas inclusiones son de Tipo III.1 e indican que hay atrapamiento heterogéneo de algo de fluido hipersalino. Si se elimina esta fracción salina se tiene que la composición de esta inclusión es $X_{H_2O} = 0.249$ y $X(CO_2 + CH_4) = 0.751$. La $ThCO_2(L)$ ($20.7^\circ C$) permite estimar la densidad, $0.33 g/cm^3$.

La composición de un fluido original, anterior a la desmezcla, se ha modelizado asumiendo que su composición gaseosa es la media de las inclusiones fluidas analizadas y teniendo en cuenta su abundancia relativa y volumen; ya que no hay datos sobre los gases accesorios, sus contenidos se han tomado del análisis global por espectrometría. La salinidad ha sido estimada en base a los análisis de las muestras del Grupo A por SEM-EDS combinada, en el caso de las inclusiones con cristales hijos, con la salinidad calculada a partir de la temperatura de fusión de la halita en sistemas pobres en $CaCl_2$. La composición del fluido se muestra en la Tabla 6, pero hay que tener en cuenta que probablemente hay una infravaloración del contenido en gases insolubles. Su composición (Fluido 0) sería de una salinidad de 30.4%, una X_{CO_2} de 0.035 y una densidad de $0.91 g/cm^3$. El trazado de esta isocora ha sido estimado a partir de Bowers y Helgeson (1983) mediante Flincor. La interpolación de las curvas de inmiscibilidad de Schmidt *et al.* (1995) indican que un fluido miscible de estas características sería estable por encima de unos $400-430^\circ C$ y $980-1300$ bars. Por lo tanto, estas serían las condiciones de estabilidad mínimas del Fluido 0. Estos datos parecen consistentes con la morfología de la solvus establecida por Bowers y Helgeson (1983), que muestra que en sistemas muy salinos ($W=35$) y a bajas presiones (< 1500 b) hay una ventana de miscibilidad en el campo de las bajas $X_{CO_2} < (0.05)$ (Figura 23); su inmiscibilidad daría lugar a dos términos extremos, representados por las inclusiones más salinas ($\approx 50\%$) y las más ricas en CO_2 ($X[CO_2 + CH_4] > 0.70$). Las inclusiones con composiciones intermedias representarían un atrapamiento heterogéneo entre ambos términos inmiscibles o fluidos atrapados en estadios previos de la inmiscibilidad; de ello se derivaría la mayor proporción de las inclusiones de Tipo II.

Las temperaturas y presiones de homogeneización de los distintos grupos de inclusiones fluidas, con modas entre 300 y $420^\circ C$ y $150-500$ bars están por debajo de la solvus del fluido original. La proyección de estas isocoras en la Figura 23 es coherente con el modelo de inmiscibilidad propuesto. Sus variaciones en la temperatura y presión de homogeneización se interpretan como debidas a fluctuaciones locales del sistema. En conjunto, las inclusiones

fluidas indican que por el sistema hubo una circulación repetida de fluidos hidrotermales pertenecientes al sistema $H_2O-CO_2-NaCl-(KCl-CaCl_2-CH_4)$ que, probablemente por cambios de presión, sufrieron complejos procesos de inmiscibilidad dando lugar a fluidos acuosos hipersalinos y otros formados por $CO_2-H_2O-CH_4$. Esta inmiscibilidad tuvo lugar a temperaturas entre los $400-430^\circ C$ y $300^\circ C$ y por cambios de presión entre 980-1300 bars y menos de 500 bars (apdo.3.3). La mayor parte de las inclusiones representan el atrapamiento accidental de los términos intermedios de la solvus. Posteriormente circulan fluidos acuosos y subsaturados ($H_2O-NaCl-CaCl_2$) que no se mezclan con los anteriores.

3.2 GEOQUIMICA DE ISOTOPOS ESTABLES

Se han realizado doce análisis de $\delta^{34}S$ en sulfuros, ocho de C-O en ankeritas, tres de $^{87}Sr/^{86}Sr$ en ankeritas y seis de $\delta^{18}O$ en cuarzo del relleno filoniano. Las muestras, tras su estudio petrográfico, han sido trituradas, tamizadas entre 1 y 3 mm y separadas manualmente bajo la lupa binocular. Cuando la muestra tenía un tamaño de grano muy fino ha sido separada mediante una microbroca. Las muestras para isótopos de azufre han sido tratadas siguiendo el método de Robinson y Kusakabe (1975), las de carbono-oxígeno el de McCrea (1959) y las de cuarzo el de Clayton y Mayeda (1963) y se han analizado en el NIGL. Los isótopos de estroncio se han analizado en la Universidad de Ginebra.

3.2.1 Isótopos de azufre en sulfuros

Los resultados se muestran en la Tabla 7 y la Figura 24. Excepto una muestra (SU-11) los valores se agrupan en un rango muy restringido de entre 10.4 y 14.2‰ independientemente de su posición paragenética. Esto indica que o bien la fuente del azufre es homogénea o éste ha sufrido una homogeneización isotópica durante el transporte, lo que implica una fuente relativamente lejana. Aunque la homogeneidad isotópica del azufre parece ser una característica de los sistemas mesotermiales, los valores aquí obtenidos están muy por encima de los habituales en estos filones (1-6‰; Kerrich, 1987) La composición isotópica del azufre hidrotermal ha sido calculada utilizando los factores de fraccionamiento mineral- H_2S de Ohmoto y Rye (1979). En el caso de la bismutinita se han utilizado los coeficientes de Bente (1982). No ha sido posible realizar una geotermometría precisa debido a que hay poca variedad de sulfuros y éstos no suelen ser claramente paragenéticos. En el caso de la pirita y la calcopirita la $\delta^{34}S_{pirita}$ es siempre inferior a la de la calcopirita (Tabla 6), lo que indica que ambos minerales no están en equilibrio isotópico, tal como suele ser habitual (Ohmoto, 1986). Por lo tanto, para estos estadios se ha asumido una temperatura de unos $350^\circ C$ en base a consideraciones independientes (apdo. 3.3), aunque la temperatura no tiene mucho efecto sobre el fraccionamiento. En el caso de la esfalerita y galena tardías en la secuencia mineral su equilibrio isotópico indica una temperatura de equilibrio de unos $152 \pm 20^\circ C$.

Si se asume una temperatura media de $350^\circ C$ durante la precipitación de la calcopirita y pirita, el azufre hidrotermal ligado a la primera era isotópicamente más ligero (11.3-12.2‰) que el ligado a la precipitación de la calcopirita (13.7-14.3‰). Esta tendencia parece continuarse con los sulfuros más tardíos, que parecen también precipitar a partir de un fluido con $\delta^{34}S$ algo más alta (bismutinita 15.1‰) aunque la esfalerita y galena parecen precipitar a menor temperatura ($\approx 150^\circ C$) y a partir de un fluido más empobrecido en ^{34}S (13.8‰). Una

Tabla 7. Composición isotópica del azufre en los sulfuros

Muestra	Descripción	$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$	T°C	$\delta^{34}\text{S}_\text{fl}\text{‰}$
SU-12-1	Pirita temprana de grano fino con ankerita	13,2	350	12,2
SU-12-2	"	12,3	350	11,3
SU-10	Calcopirita con cuarzo II	13,6	350	13,7
SU-14-1	Calcopirita	14,0	350	14,1
SU-14-2	Calcopirita	14,2	350	14,3
SU-18	Calcopirita con cuarzo II y ankerita	13,7	350	13,8
SU-50-1	Bismutinita	13,2	150-200	16.6-17.4
SU-50-2	Bismutinita	13,2	150-200	16.6-17.4
SU-11	Esfalerita en brecha tardía	-1,4	150	-2,0
SU-21	Esfalerita asociada a bismutinita	14,4	150	13,8
SU-21-1	Galena asociada a bismutinita	10,4	150	13,9
SU-21-2	Galena	10,5	150	14,0

Análisis NIGL vs CDT. Error estimado $\pm 0.1\text{‰}$

zonación como ésta puede ser debida a cambios en el pH y/o $f\text{O}_2$ del sistema y en la relación $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4$ durante la precipitación de los sulfuros (e.g., Ohmoto, 1972). A estas temperaturas el equilibrio $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_4$ parece ser geológicamente instantáneo (Ohmoto y Lasaga, 1982). Una oxidación o alcalinización progresiva del sistema implicaría un empobrecimiento en la $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ con respecto al $\delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}}$ ya que el ^{34}S se fracciona preferentemente en el sulfato. Una evolución inversa, de ambiente oxidado a otro reductor sería más consistente con la evolución isotópica pero totalmente incompatible con la paragenética. Esto indica que la asociación mineral se formó en relaciones $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4$ muy elevadas. Esta evolución tampoco puede ser debida a variaciones en la temperatura, pues el fraccionamiento es inverso al esperado en un sistema que se enfría progresivamente. La precipitación de sulfuros ha sido un mecanismo invocado por varios autores para explicar la precipitación del oro y las variaciones en la $\delta^{34}\text{S}$. Sin embargo, la evolución aquí apuntada es incompatible con este proceso, ya que la precipitación de sulfuros con valores positivos de $\delta^{34}\text{S}$ enriquecería un reservorio cerrado en ^{32}S , dando una tendencia inversa a la aquí observada. El único mecanismo que parece consistente con esta evolución es el del fraccionamiento del H_2S durante la inmiscibilidad del sistema. El gas se enriquecería en ^{32}S dejando un azufre isotópicamente más pesado en el fluido. Una inmiscibilidad progresiva de un reservorio limitado de azufre daría lugar a esta evolución con valores de $\delta^{34}\text{S}$ cada vez más pesados.

El azufre puede ser producto de la mezcla de uno de origen magmático o lavado de las rocas ígneas con otro connato derivado de la reducción abiogénica de sulfatos (25-30‰). Aunque en la mayor parte de las rocas ígneas el azufre tiene composiciones isotópicas cercanas a 0‰ (-2 a +3‰), en los sistemas ligados a granitoides de Tipo I, la $\delta^{34}\text{S}$ puede variar entre -1 y +7‰ (Sasaki e Ishihara, 1979; Matthai *et al.*, 1995). En la cercana mineralización magmática de Aguablanca, una pirrotita tiene un valor de 6‰, consistente con los resultados anteriores.

Esto indica que el azufre no es sólo de origen magmático. En muchas de estas mineralizaciones no hay rocas ígneas y, cuando existen, se comportan como encajante pasivo. La homogeneidad alcanzada y el hecho de que este rango de valores sea similar al de muchas mineralizaciones de oro en rocas detríticas del basamento varisco de la Península Ibérica obliga a plantear un origen derivado casi exclusivamente a partir de las pizarras encajantes. Así, en las mineralizaciones de oro encajadas en areniscas cambro-ordovícicas del sector meridional de la Zona Asturoccidental Leonesa la $\delta^{34}\text{S}$ varía entre 12 y 18‰ (Tornos *et al.*, en prensa), en las localizadas en pizarras de la zona de Aranga (Zona Centroibérica) entre 10.8 y 14.8‰, en las rocas detríticas precámbricas de La Codosera (Zona Centroibérica) entre +7.6 a +14‰ (Spiro, datos no publicados) o en las mineralizaciones en rocas cambro-ordovícicas del Pirineo entre 10.5 y 17.8‰ (Ayora *et al.*, 1992). Los únicos valores que hay sobre las rocas detríticas son los de Arias *et al.* (datos no publicados) que varían entre 19 y 21‰ en la Serie de los Cabos (Cámbrico Medio-Ordovícico Inferior) y entre 8 y 15‰ en las Pizarras de Luarca (Ordovícico Medio). Esto parece indicar que el azufre contenido en las series detríticas precámbricas y del Paleozoico Inferior varía entre aprox. 7 y 21‰. Este amplio rango de valores siempre positivos se interpreta como derivado de la reducción de un sulfato marino por actividad bacteriogénica. El hecho de que los valores se encuentren en la zona más pesada de amplio rango de variación (-5 ± 20 a -15 ± 20 ‰; Ohmoto, 1986) indica que el fraccionamiento incompleto se produjo en un sistema abierto, con exceso de sulfato. En estas condiciones el azufre derivaría de la removilización hidrotermal de sulfuros de origen diagenético

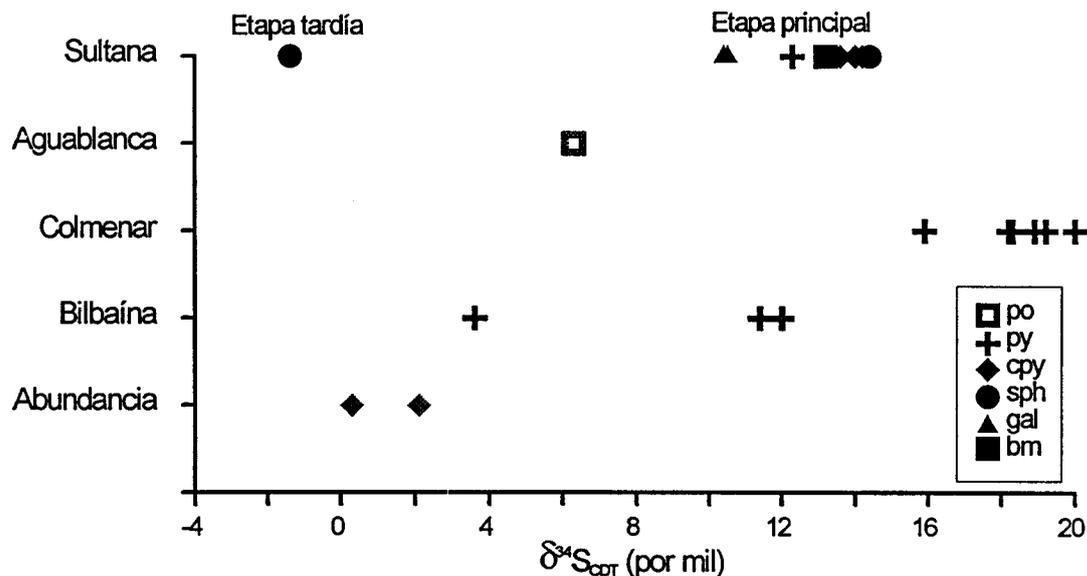


Figura 24. Composición isotópica del azufre en sulfuros de la Mina Sultana. Por comparación se han proyectado los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de sulfuros de la Mina Abundancia (filón con Cu sin Au), Colmenar (skarn cálcico con magnetita), Bilbaína (mineralización volcanosedimentaria de magnetita) y Aguablanca (Cu-Ni en gabros).

diseminados en pizarras y areniscas que habría precipitado anteriormente.

La esfalerita de la muestra SU-11 tiene un valor claramente distinto al resto ($\approx -1.4\text{‰}$). Esta muestra es paragenética y texturalmente muy distinta al resto de la mineralización (apdo. 2.5), por lo que se interpreta como asociada a un evento hidrotermal independiente y tardío, que introdujo un azufre isotópicamente más ligero (≈ -1.8 a -2‰), de posible origen ígneo y quizás derivado del lavado de las tonalitas encajantes.

Si se compara con mineralizaciones cercanas, hay pocos datos al respecto. El filón La Abundancia (Burguillos del Cerro, Badajoz) tiene una paragénesis similar a la de la Mina Sultana, pero sin enriquecimiento tardío en minerales de Bi-Au-Te (ITGE, 1994). La composición isotópica del azufre en dos calcopiritas es de 0.3 y 2.1‰, lo que sugiere que éste sea de origen magmático y derivado del plutón de Burguillos. La pirita de las mineralizaciones volcanosedimentarias de hierro con algo de cobre y contenidos apreciables de oro de edad Cámbrica de la Mina Bilbaína (Jerez de Los Caballeros, Badajoz) tiene valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{pirita}}$ entre 3.6 y 12‰, inferiores a los de los skarns cercanos (15.9 a 20‰; Cuervo *et al.*, 1996). Finalmente, un único dato de $\delta^{34}\text{S}_{\text{pirrotita}}$ de la mineralización intramagmática de Aguablanca ha dado 6‰ (Figura 24).

Tabla 8. Composición isotópica del oxígeno en cuarzo

Muestra	Descripción	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	Tmax	$\delta^{18}\text{O}_f\text{‰}$	Tmin	$\delta^{18}\text{O}_f\text{‰}$
SU-10-1	Cuarzo II	12,4	350	6,8	300	5,4
SU-10-2	Cuarzo II	12,5	350	6,9	300	5,5
SU-10-3	Cuarzo II	11,7	350	6,1	300	4,7
SUL-11	Cuarzo II	13,1	350	7,5	300	6,1
SU-13	Cuarzo II	12,8	350	7,2	300	5,8
SU-9	Cuarzo II	12,5	350	6,9	300	5,5

Análisis NIGL vs SMOW. Error estimado $\pm 0.2\text{‰}$

En conclusión, la composición isotópica del azufre indica que éste es probablemente derivado del lavado de sulfuros contenidos en las rocas detríticas encajantes y ha sido homogeneizado isotópicamente durante el transporte; parece haber un incremento de la $\delta^{34}\text{S}$ a medida que el sistema hidrotermal evoluciona, hecho que se puede asociar a la progresiva inmiscibilidad del fluido. Este azufre tiene una composición algo distinta al de otras mineralizaciones filonianas, volcanosedimentarias o en *skarns* del área, lo que indica que la mineralización está ligada a una fuente o a un sistema hidrotermal distinto.

3.2.2 Isótopos de oxígeno en cuarzo

La composición isotópica del oxígeno en el cuarzo varía entre 11.7 y 13.1‰ (Tabla 8). Este rango es, al igual que en la mayor parte de los sistemas mesotermales, muy monótono, y se

encuentra dentro de la variabilidad mínima para filones de estas características a nivel mundial (Bohlke y Kistler, 1986; Kerrich, 1987; 1989, 1993; Weir y Kerrick, 1987; Nesbitt y Muehelbasch, 1989; Nesbitt *et al.*, 1989) que es entre 12.5 y 15 ‰. Ya que la composición isotópica del cuarzo difícilmente cambia tras su cristalización, estos valores se pueden considerar como representativos del fluido original. El fraccionamiento isotópico cuarzo-H₂O varía mucho con la temperatura, sobre todo cuando ésta es baja; por lo tanto esta uniformidad de valores indica, al igual que los isótopos de azufre, un fluido homogéneo y una precipitación en un intervalo relativamente pequeño de temperaturas. Para una temperatura media de unos 300-350°, la composición isotópica del fluido varía entre 5.4 y 7.5 ‰. Inversamente, para una composición media de $\delta^{18}\text{O}_{\text{fl}}$ de 6.2 ‰ una variación de temperatura de $\pm 25^\circ\text{C}$ puede explicar la variabilidad de la $\delta^{18}\text{O}_{\text{cuarzo}}$. La inmiscibilidad incrementa algo los valores del fluido original debido al fraccionamiento preferente en el CO₂ (≈ 3 ‰ a 300°C), pero este efecto debe considerarse mínimo si se atrapan, tal como es el caso, los dos fluidos inmiscibles. El rango estimado de la $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ se sitúa dentro de los campos de aguas connatas y aguas metamórficas de bajo grado de Sheppard (1986), que están empobrecidas en ¹⁸O con respecto a las aguas magmáticas. También puede ser interpretado como debido a la mezcla entre un agua superficial ($\delta^{18}\text{O}$ menor o igual que 0 ‰) y otra equilibrada isotópicamente con una roca ígnea o incluso al equilibrio de un agua superficial con rocas ígneas (Nesbitt y Muehelbasch, 1989). La composición de las inclusiones fluidas parece excluir la primera posibilidad ya que éstos suelen ser fluidos acuosos muy poco salinos y no se han observado evidencias de mezcla en los isótopos o las inclusiones fluidas. Por otro lado, valores tan pesados de $\delta^{18}\text{O}$ sólo se pueden obtener por intercambio isotópico con una roca ígnea a temperaturas mucho más elevadas que las aquí contempladas. En ausencia de datos de δD , pero en base a las inclusiones fluidas (apdo. 3.1.7) y los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (apdo. 3.2.3) creemos que lo más lógico es que sean fluidos equilibrados con las rocas pelíticas encajantes del plutón.

Respecto a los valores en mineralizaciones cercanas, en la Mina Abundancia el cuarzo parece ser isotópicamente más pesado (18.1 ‰) mientras que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{cuarzo}}$ en la etapa tardía del skarn de Colmenar (11.6-11.7 ‰) se solapan con éstos de la Mina Sultana.

3.2.3 Isótopos de carbono-oxígeno en carbonatos

La ankerita del relleno filoniano tiene una composición isotópica muy constante ($\delta^{18}\text{O}$ entre 10.9 y 11.8 ‰; $\delta^{13}\text{C}$ entre -7.7 y -5.3 ‰; Tabla 9 y Figura 25), que vuelve a estar dentro de los límites habituales de los filones de cuarzo con oro (9.1 a 15.4 ‰ y -8.5 a -1.7 ‰, respectivamente; Kerrich, 1987; 1989; Cox *et al.*, 1995; Ritcey *et al.*, 1995). Sólo una muestra tiene un valor de $\delta^{18}\text{O}$ relativamente elevado (SU-18; 17.7 ‰) y que se excluye del tratamiento; probablemente corresponda a un reequilibrio isotópico a baja temperatura de la ankerita más temprana y tectonizada, que no se manifiesta en el cuarzo ni en las ankeritas menos recrystalizadas. Esta homogeneidad es consistente con los isótopos de azufre y de oxígeno en cuarzo y confirma que no hubo variaciones de temperatura significativas durante el relleno hidrotermal. Esta homogeneidad parece existir en sistemas hidrotermales previos al relleno hidrotermal s.s. ya que bandas de milonitas enriquecidas en ankerita y cortadas por el filón tienen composiciones muy similares, aunque algo empobrecidas en $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{18}\text{O}$ 11.0-11.2 ‰; $\delta^{13}\text{C}$ -5.4 a -5.3 ‰).

Tabla 9. Composición isotópica del carbono y oxígeno en ankeritas

Muestra	Descripción	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	T °C	$\delta^{18}\text{O}_f\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_f\text{‰}$
SU-18	Vena cuarzo II y ankerita	17,3	-7,7	350	12,3	-5,8
SU-9	Vena cuarzo II y ankerita	11,8	-7,7	350	6,7	-5,8
SU-12	Ankerita I ligada a pirita temprana	10,9	-5,7	350	5,9	-3,7
SU-15	Ankerita II tardía con sulfuros	11,1	-6,1	350	6,1	-4,1
SU-19	Vena cuarzo II y ankerita	10,9	-7,9	350	5,9	-6,0
SU-67-1	Milonita con ankerita preminer.	11,0	-5,3	350	6,0	-3,3
SU-67-2	"	11,0	-5,4	350	6,0	-3,4
SU-67-3	"	11,2	-5,4	350	6,2	-3,4

Análisis NIGL vs SMOW ($\delta^{18}\text{O}$) y PDB ($\delta^{13}\text{C}$). Error estimado $\pm 0.1\text{‰}$

Asumiendo otra vez una temperatura de precipitación de unos 350-300°C y los valores de fraccionamiento mineral-fluido de Fisher y Land (1986) para el oxígeno y Friedman y O'Neil (1977) para el carbono, la composición isotópica del fluido varía entre 4.4 y 6.7‰ y -6.3 y -3.7‰, respectivamente. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ son similares a los obtenidos a partir de la composición isotópica del cuarzo, aunque algo más ligeros. Por lo tanto, las conclusiones respecto al origen del fluido es el mismo. No parece haber fraccionamiento significativo $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, ya que el metano es poco abundante en el sistema (apdo. 3.1) y, por lo tanto, se puede asumir que $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluido}} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ (Ohmoto, 1972). Un origen del carbono (y del CO_2 de las inclusiones fluidas) puede ser la decarbonatación de los mármoles cercanos, que han sufrido abundantes procesos de skarnificación (Velasco, 1976; Casquet, 1980). De hecho, a unos 700 m de la mineralización se encuentran abundantes *skarns* en el Cerro de Marina Brava. Sin embargo, la decarbonatación suele producir un aligeramiento isotópico del carbonato y un enriquecimiento en ^{18}O y ^{13}C del fluido. Por otro lado, ésta suele estar totalmente camuflada en los efectos de la entrada de fluidos externos al mármol (Tornos, 1993), que en caso de equilibrarse con éste precipitarían carbonatos con valores dentro del rango de las rocas carbonatadas ($\pm 2\text{‰}$). La composición isotópica es muy poco definitoria y difícil de interpretar por sí sola, ya que es muy cercana a los valores medios de la corteza (-5.5‰; Ohmoto y Rye, 1979). El carbono magmático suele tener valores cercanos a $-4.2 \pm 0.2\text{‰}$, pero parece poco probable que el carbono de estos carbonatos relacionados con fracturas locales sea de origen mantélico. Por otro lado, estos valores son muy superiores a los valores del carbono derivado de la oxidación de la materia orgánica en sedimentos (≈ -35 a -15‰ ; Field y Fifarek, 1985; Ohmoto, 1986; Kontak y Kerrich, 1995). La abundancia de CO_2 en las inclusiones fluidas, la temperatura de formación y la composición isotópica del oxígeno y azufre son más consistentes con un origen derivado mayoritariamente de la termocatálisis de las rocas pelíticas, frecuentemente pizarras negras, del encajante. Sin embargo, estos valores no son tan negativos como en sistemas similares (-25 a -10‰ ; Ohmoto, 1986) y los propios valores del CO_2 equilibrado con las pizarras lo que parece sugerir una mezcla con carbono derivado de las rocas carbonatadas encajantes.

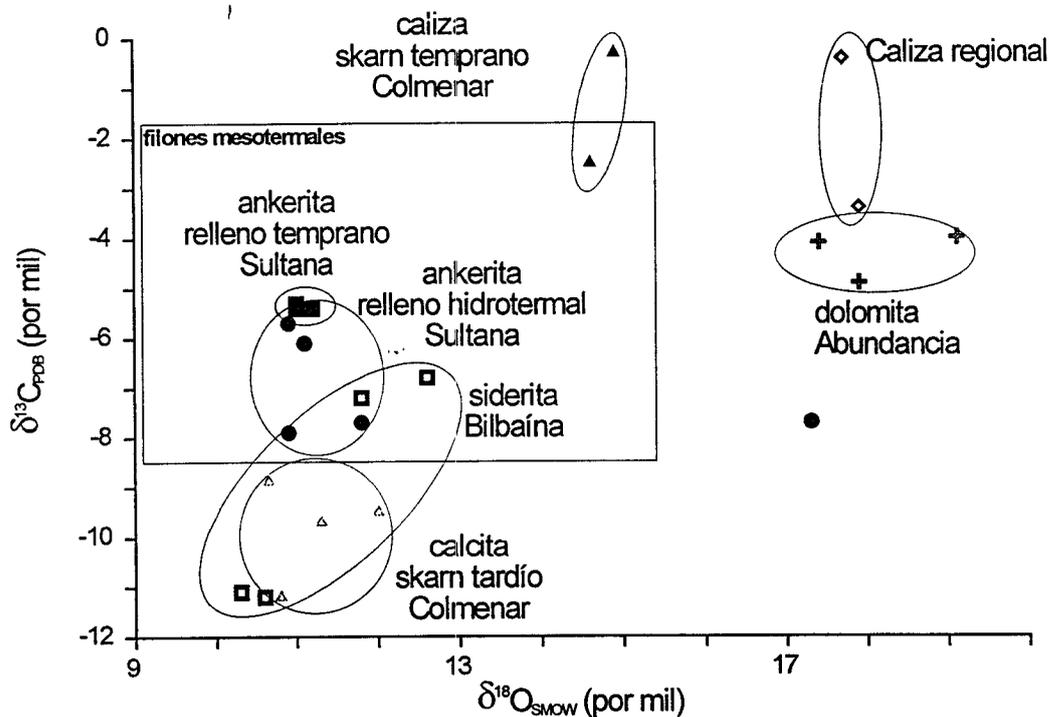


Figura 25. Composición isotópica del oxígeno y carbono en las ankeritas de Mina Sultana comparada con la de las de las sideritas de Mina Bilbaína, calcita cerca del skarn temprano de Colmenar, calcita tardía en este skarn y dolomita en la Mina Abundancia. El campo de los valores típicos para filones mesotermiales es de Kerrich (1989).

La comparación con sistemas cercanos vuelve a mostrar una gran variabilidad regional. En la Mina Abundancia la dolomita tiene valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ más elevados, entre 17.4 y 19.1 ‰ y -4.9 y -4 ‰, respectivamente. En el skarn de Colmenar las calcitas tardías tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 10.7 y 12 ‰ y de $\delta^{13}\text{C}$ entre -8.9 y -11.2 ‰. Las calizas equilibradas isotópicamente con los fluidos hidrotermales tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 14.6 y 14.9 ‰ y de $\delta^{13}\text{C}$ entre -0.7 y -0.4 ‰ (Cuervo *et al.*, 1996).

3.2.4 Isótopos de estroncio en carbonatos

Se ha determinado la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de tres ankeritas del relleno filoniano. Los valores muestran una variabilidad apreciable, entre 0.70927 y 0.71060 (Tabla 10). Estos valores son

Tabla 10. Composición isotópica del Sr en carbonatos.

Muestra	Descripción	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	ppm Sr
SU-12	Ankerita II	0,710602 ±32	133
SU-189a	Ankerita II	0,709970 ±65	42
SU-189b	Ankerita II	0,709268 ±22	42

Análisis A.Canals. U.Ginebra

muy elevados para un origen puramente marino, cuya relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no ha subido de 0.7081 desde el Pérmico hasta la actualidad. Sin embargo, los valores más bajos si podrían tener una significativa componente marina, proveniente del lavado de las calizas de edad Cámbrica, con valores de hasta 0.7090 (Faure, 1986), durante el proceso de skarnificación. Pero valores tan elevados como 0.7106 sólo pueden ser explicados como derivados de una fuente más radiogénica, enriquecida en K como pueden ser las rocas ígneas encajantes o los metasedimentos cercanos. En la figura 29 se han mostrado las curvas de evolución de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las ankeritas (con $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ constante debido a su pequeño contenido en Rb) comparadas con las de las rocas del área. Los pocos datos publicados de rocas sedimentarias son de Nägler (1990) y corresponden a pizarras del Precámbrico-Cámbrico Inferior (PC-CA1) y del Cámbrico Inferior de Ossa Morena (CA1). Según este autor estos valores de sedimentos de grano fino son representativos de amplias áreas y por lo tanto pueden ser considerados valores medios de la Zona de Ossa Morena. También se han proyectado algunos datos correspondientes a las cercanías de Burguillos del Cerro y corresponden a pizarras (MCH) y grauvacas (DC). Estas rocas son menos radiogénicas y están empobrecidas en $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ con respecto a las anteriores. Sin embargo, en ambos casos los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las edades extremas de la mineralización (360-280 Ma; apdo. 3.4) son más elevados que los de las ankeritas y quizás podrían corresponder al extremo más radiogénico de un estroncio derivado de dos fuentes, las calizas cámbricas y los sedimentos detríticos. Los datos relativos al Plutón de Santa Olalla (Casquet y Galindo, datos inéditos) son plenamente coincidentes con los de las ankeritas de la Mina Sultana, lo que indica que la fuente más probable del estroncio es la propia roca ígnea. Este estroncio sería adquirido por destrucción de los feldespatos y micas durante la alteración hidrotermal. Este origen contrasta con el del azufre y carbono que parecen derivados de las rocas encajantes mientras que el oxígeno es de origen incierto.

Los resultados son similares a los de la Mina Abundancia ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) con valores entre 0.70986 y 0.71081, lo que sugiere una fuente del Sr también de origen ígneo, probablemente el cercano plutón de Burguillos.

3.3 CONDICIONES DE FORMACION

Las condiciones de precipitación durante la Etapa I son difíciles de establecer en cuanto que no hay inclusiones fluidas primarias relacionadas con esta etapa. Sin embargo, la presencia de arsenopirita permite hacer algunas estimaciones. el contenido en As de la arsenopirita en equilibrio con otra fase saturada en hierro (loellingita, pirrotita o piritita) es proporcional a la temperatura (Kretschmar y Scott, 1976). En los dos últimos casos tampona la fS_2 y fija la

temperatura mientras que en equilibrio el equilibrio es deslizante (Sharp *et al.*, 1985; Figura 26). La arsenopirita, junto con la esfalerita, es un mineral muy refractario y que reequilibra difícilmente a baja temperatura por lo que es buen indicador de la temperatura de formación. La arsenopirita más temprana (I) situada en el núcleo de los cristales y cerca de loellingita tiene proporciones atómicas de As entre 0.331 y 0.336, lo que implica temperaturas de formación de unos 400-421°C siempre que no se considere el pequeño efecto de la presión, de unos 4°C/kbar (Sharp *et al.*, 1985). Está sobre el límite superior de estabilidad de la pirita + arsenopirita, confirmando que en el núcleo de los cristales de arsenopirita ambos minerales no están en equilibrio. Un análisis de la arsenopirita II de las zonas marginales en contacto con la pirita tiene 0.314 As, indicando una temperatura de 385°C. Finalmente, un conjunto de arsenopiritas con núcleo de loellingita y borde de pirita indican un amplio rango de temperaturas de entre 295 y 433°C (As entre 0.301 y 0.322). Los valores más inferiores, estimados en equilibrio con loellingita, son inferiores a los esperados (ver más adelante) lo que parece indicar que esta arsenopirita está equilibrada con pirita (333-433°C) y probablemente los valores más bajos lo son en exceso. Estos resultados son consistentes con las temperaturas de homogeneización más elevadas y cercanas a las estimadas para la mayor parte de la aureola de metamorfismo de contacto, del orden de 400°C.

Los resultados del estudio de inclusiones fluidas y de los isótopos estables indican que durante la Etapa II el cuarzo y ankerita precipitaron en un rango de temperatura relativamente constante. Si estas inclusiones fluidas representan fluidos atrapados en condiciones de inmiscibilidad entonces la temperatura y presión de homogeneización son las de atrapamiento. Una primera estimación se puede basar en las temperaturas de homogeneización de las inclusiones, que varía entre unos 290°C a más de 420°C, aunque este último valor lo es probablemente en exceso debido a la homogeneización a lo largo de la solvus de inclusiones atrapadas heterogéneamente.

La pirita y calcopirita no parecen estar en equilibrio isotópico (apdo. 3.2.1) y no hay sulfuros sobre los que se puedan realizar estimaciones geotermométricas. La presencia de millerita en las zonas externas de la alteración hidrotermal junto con pirita y calcopirita apoya esta hipótesis, ya que es un mineral estable por debajo de los 390°C. La composición de la pirrotita es muy rica en hierro para este rango de temperaturas y fS_2 (Anexo 2; Toulmin y Barton, 1969) y parece indicar un reequilibrio tardío. El campo térmico de estabilidad de la bismutinita es amplio; sin embargo, la asociación bismutinita-pirrotita tiene un máximo a unos 300°C, que puede ser considerada como la temperatura superior de precipitación de la bismutinita, ya que sólo esporádicamente está paragenética con pirrotita. La maldonita es un mineral poco común que es característico de mineralizaciones de oro de alta temperatura (Rahmdor, 1980; Sheppard *et al.*, 1995) y al que se le supone un campo de estabilidad muy restringido. Sin embargo, los datos termodinámicos sintetizados por Skinner (1979) indican que a fugacidades de azufre bajas, hasta algo superiores al equilibrio bismutinita-bismuto, tiene un amplio campo térmico de estabilidad (Figura 27). A menos de 113°C es estable la asociación bismuto + oro mientras que a 371 ± 2 la maldonita funde. En presencia de bismuto nativo funde aún a menores temperaturas, unos 241°C. Ya que los minerales de Bi-Au son posteriores a la bismutinita y calcopirita, parece razonable suponer que precipitaron a temperaturas cercanas a los 300°C, las menores de las inclusiones fluidas. Sin embargo, esto parece estar en contradicción con los valores de la muestra SUL-X con oro, con temperaturas

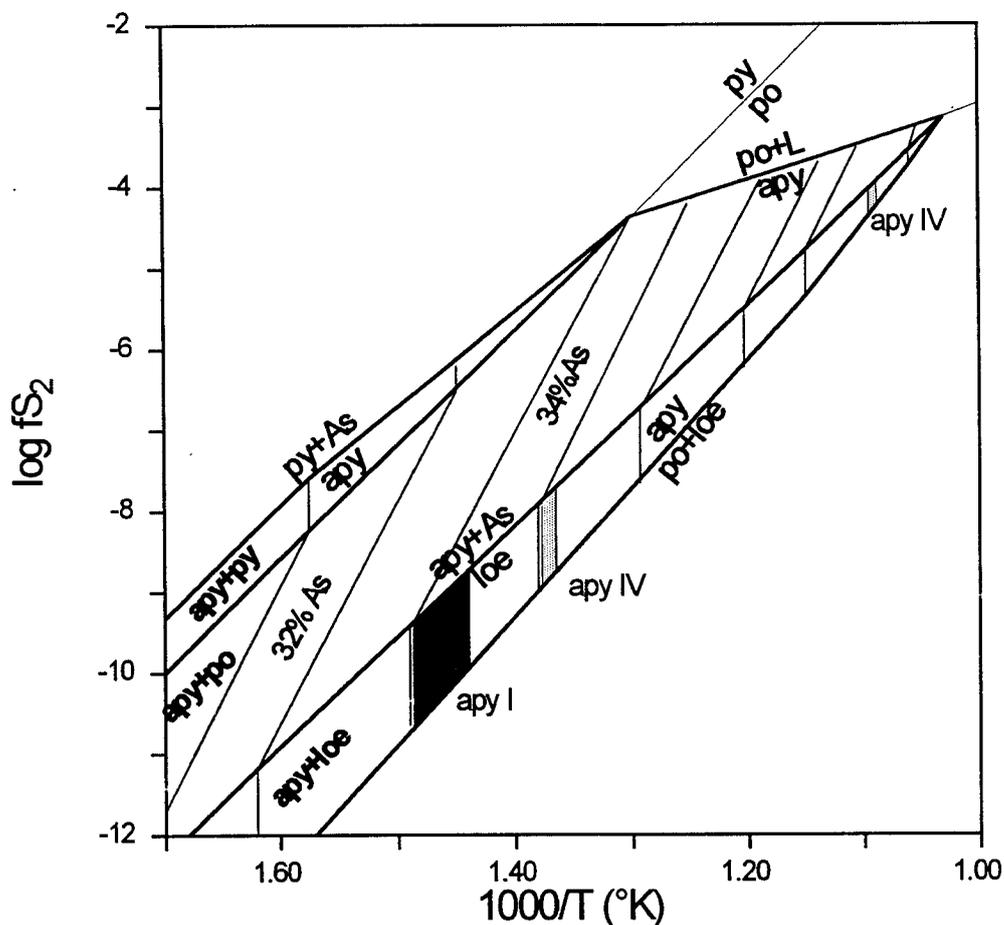


Figura 26. Proyección de la composición de la arsenopirita en el espacio fS_2 -T. Basado en Kretschmar y Scott (1976) y Sharp *et al.* (1995).

de homogeneización de hasta 375°C. Esto quizás sugiere que junto con el oro precipitó muy poco cuarzo. Estas temperaturas son consistentes con las de estabilidad de los telururos de bismuto ya que la hedleyita se forma entre ≈ 150 y 312°C (Afifi *et al.*, 1988) y si está con bismuto a menos de 266°C (Barton y Skinner, 1979). El límite superior de la tsumoíta es de 540°C (Afifi *et al.*, op.ct.).

La precipitación de bismuto nativo con bismutinina y oro parece incompatible con la evolución del sistema hidrotermal. Por un lado, sólo puede precipitar en estado sólido a menos de 271°C. Su precipitación como fundido produce una microfracturación posterior en los minerales encajantes que no ha sido observada. Por otro lado, la asociación bismuto-oro no es estable en el campo de estabilidad de la maldonita que se superpone, a temperaturas superiores a los 113°C, con el del bismuto nativo. Todo esto sugiere que el bismuto nativo que reemplaza a la bismutinina o se encuentra en granos aislados con inclusiones redondeadas de oro es producto de la desestabilización a bajas temperaturas de este mineral.

Finalmente, la Etapa III está asociada a un evento hidrotermal posterior e independiente probablemente asociado con la circulación de los fluidos acuosos poco salinos (apdo. 3.1.7).

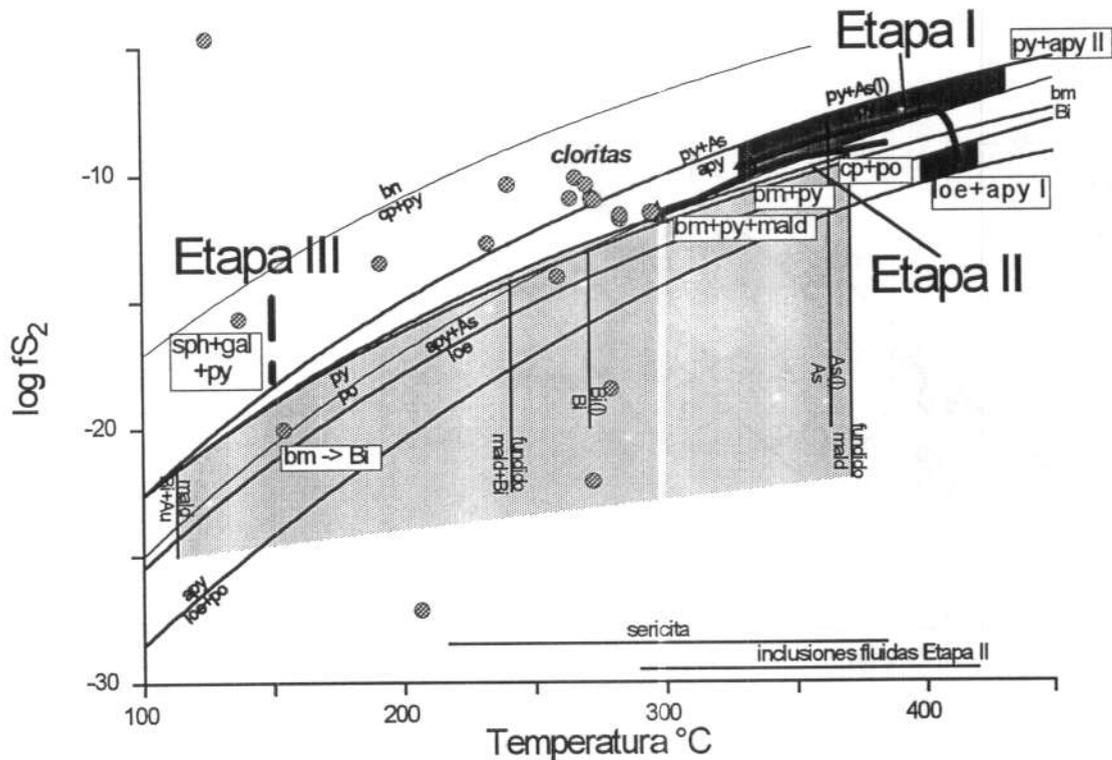


Figura 27. Diagrama Temperatura- $\log fS_2$ indicando la posible evolución de los distintos eventos hidrotermales y la situación aproximada de las distintas paragénesis. No se incluye el evento de alta temperatura ($> 400^\circ\text{C}$) ligado a la Etapa III. El campo sombreado claro corresponde al de estabilidad de la maldonita y el oscuro al de estabilidad de la arsenopirita.

El par isotópico esfalerita-galena indica temperaturas del orden de $152 \pm 20^\circ\text{C}$ (apdo. 3.2.1). Sin embargo, la poca arsenopirita III intercrecida con loellingita y en fracturas dentro de la calcopirita y esfalerita es muy rica en arsénico (0.344-0.375 at.) e indica temperaturas muy elevadas ($458\text{-}465^\circ\text{C}$). Su cristalización parece corresponder a un corto pulso hidrotermal muy caliente, ya que está remplazada por marcasita idiomorfa. Los datos experimentales indican que ésta se forma a temperaturas inferiores a $150\text{-}160^\circ\text{C}$ (Murowchick, 1984 en Zhou & Dobos, 1995), que son similares a las de la paragénesis tardía. La precipitación de estos minerales más tardíos no parece ser sincrónica con la formación de minerales transparentes.

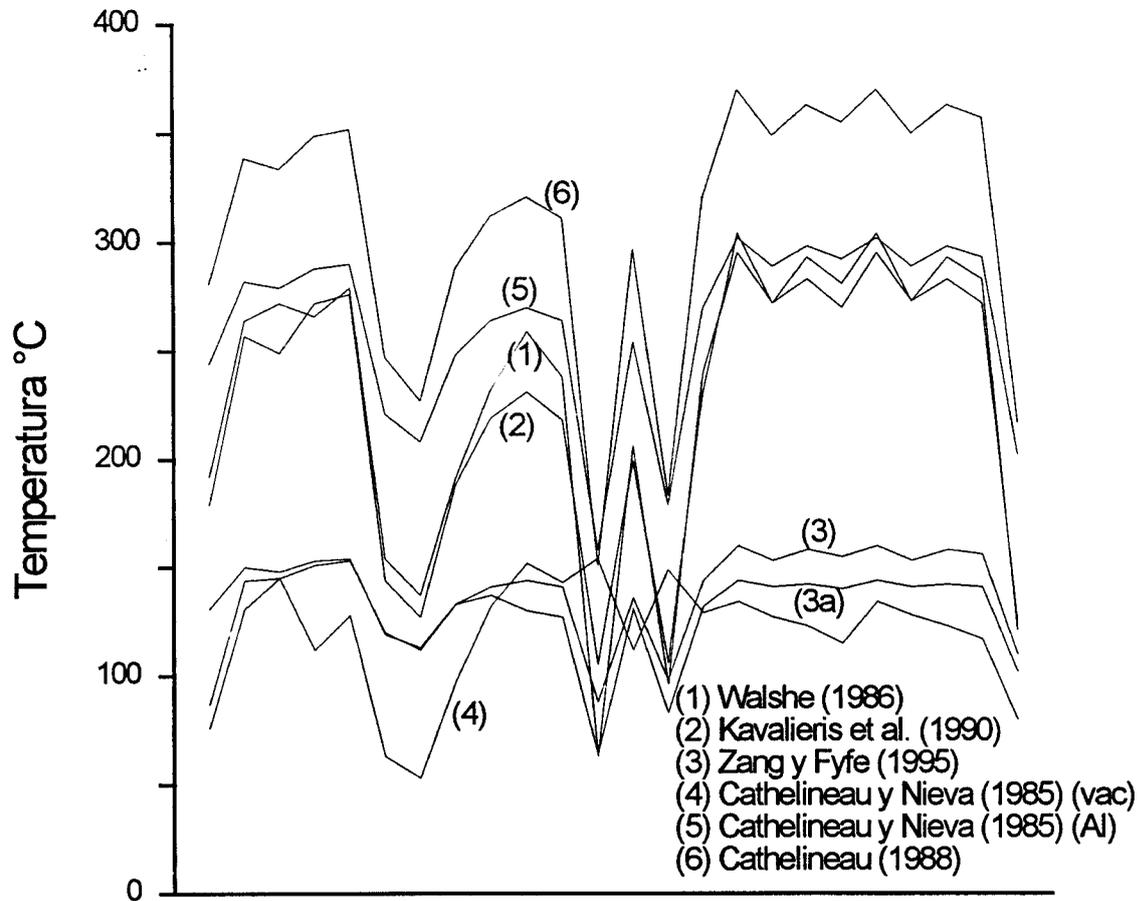


Figura 28. Comparación entre los distintos geotermómetros de cloritas. Las temperaturas obtenidas por los distintos métodos son siempre inferiores a las obtenidas por las inclusiones fluidas y paragénesis mineral.

Quizás sea coetánea con la formación de algunas inclusiones fluidas que homogeneizan entre 89 y 186°C. Finalmente, durante estos últimos estadios tendría lugar el remplazamiento de la bismutinita por bismuto y de la maldonita por bismuto y oro.

La presencia de sericita y clorita en la paragénesis hidrotermal puede aportar más datos. Por una parte, la zona con sericita y ankerita en los sistemas mesotermales suele indicar temperaturas del orden de 250-350°C (Mikucki y Ridley, 1993). La morfología de la solvus moscovita-paragonita depende de la presión y la temperatura (e.g., Lambert, 1959; Eugster *et al.*, 1972). En condiciones saturadas en sodio y en exceso de aluminio (en equilibrio con plagioclasa y silicatos de aluminio en rocas peralumínicas) puede ser un buen geotermómetro, mientras que en su ausencia indica siempre temperaturas mínimas (Tornos, 1990). La composición de las fengitas, con $X_{\text{paragonita}}$ entre 0.03 y 0.07 indican temperaturas de 217-384°C si se usa la curva de Lambert para bajas presiones. Es probable que los valores máximos correspondan a fengitas cerca de la saturación en Na mientras que las que tienen contenidos

fluido tuvo lugar por apertura del sistema hidrotermal a profundidades similares a las de intrusión del plutón de Santa Olalla. Una despresurización de estas características puede tener lugar por apertura o rejuego de la fractura, lo que produciría una bajada de la presión desde condiciones cercanas a la litostática a otras cercanas a la hidrostática. Las presiones durante la Etapa III debieron ser más bajas y probablemente cercanas a la curva L-V.

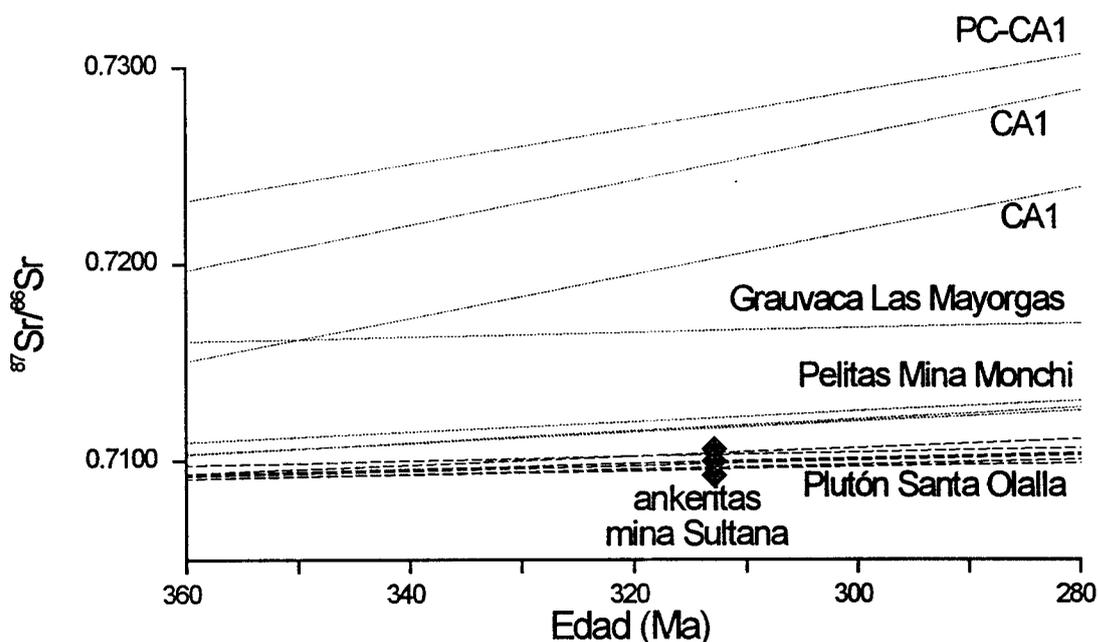


Figura 29. Diagrama edad- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las ankeritas de Mina Sultana comparadas con los datos regionales existentes de rocas sedimentarias (PC-CA1: Precámbrico-Cámbrico Inferior; CA1: Cámbrico Inferior; de Nagler, 1990 y otras datos no publicados) y plutónicas del Plutón de Santa Olalla de Cala (PPSO) (Casquet y Galindo, datos inéditos). Las ankeritas han sido proyectadas a la edad estimada de 313 Ma.

3.4 EDAD DE LA MINERALIZACION

La mineralización ocupa una estructura extensional frágil y tardía de bajo ángulo que no está relacionada con ninguna actividad ígnea. Por otro lado, parece que el filón se forma con posterioridad a venas de ankerita y a un diaclasado generalizado de la tonalita encajante. Estos argumentos junto con la ausencia de fluidos magmáticos en el sistema (apdo. 3.2) sugieren que la formación de la mineralización es posterior al emplazamiento y enfriamiento del Plutón de Santa Olalla de Cala, que sólo parece ser una roca caja favorable. La edad máxima, por lo tanto, sería la de la intrusión, aproximadamente 363 ± 23 Ma. Una estimación de la edad de precipitación de las ankeritas puede hacerse siguiendo la metodología de Ruiz et al. (1984) siempre que se asume, tal como se ha discutido en el apdo. 3.2.4, que la mayor parte del estroncio proviene de las rocas ígneas. Si se asume un valor medio de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.709947 para las ankeritas, se tiene que la edad de la mineralización varía entre 275 y 345 Ma. Suponiendo que el sistema hidrotermal homogeneiza el estroncio lavado de las rocas que

4 ESTUDIO ESTRUCTURAL

El entorno de mina Sultana presenta pocos afloramientos, por lo que un encuadre tectónico de la mineralización es difícil de establecer. Sólo se han podido obtener datos de una pequeña zona del interior de las labores y de los planos mineros antiguos.

La dirección cartográfica del filón en la zona de Mina Sultana ($\approx 160^\circ$) es similar a la de las bolsadas mineralizadas (150° ; β 10-30°S) en el interior de la mina pero es algo distinta a la de las venas algo más verticales que unen las bolsadas ($120-135^\circ$; β 45-60°S). En la zona accesible de las labores se observa como estas estructuras son conjugadas y sincrónicas de otras, menos desarrolladas, de dirección 130° y buzamiento de 35° N. Estas tienen la misma orientación que el filón en Nuevo Cometa-San Rafael, aproximadamente $130-140^\circ$ (Figura 4), lo que parece indicar que el filón situado en esta zona no es el mismo que el de la zona de Sultana, sino que probablemente es uno conjugado. Estas estructuras no parecen tener una representación regional. La cartografía MAGNA (ITGE, 1990) muestra que la mayor parte de las fallas son longitudinales, de buzamiento elevado, y que se interpretan como desgarres senestros. Otro sistema es el que engloba fracturas de dirección $50-60^\circ$ conjugadas con otras dextrales de dirección 160° que implican un acortamiento horizontal con una dirección cercana a los 30° . Este segundo grupo está menos marcado que el primero debido a que la deformación rotacional ligada a las grandes fallas longitudinales es importante. En cualquier caso, no parece que las estructuras mineralizadas extensionales y con poco buzamiento tengan una representación regional clara.

La orientación de ambas estructuras conjugadas permite establecer la orientación del elipsoide de esfuerzos, implicando una extensión NO-SE y una compresión vertical, esto es un juego normal casi puro (Figura 30). Esto es consistente con las pocas estrías de falla observadas, que tienen una inmersión muy elevada.

Estas fallas mineralizadas son posteriores a unas bandas de cizalla subverticales y rellenas de carbonato (δ 132° ; β 82° N) con un movimiento sinistral y a un diaclasado generalizado de la tonalita, con orientaciones variadas. Son anteriores al desarrollo de fracturas de dirección $70-90^\circ$ y $110-120^\circ$ y con buzamientos subverticales, detectadas en el trabajo de campo, los planos de labores y estudios geofísicos (ver apdo. 1.2), que cortan y desplazan el filón con un movimiento normal.

La morfología de las estructuras mineralizadas, de tipo *pinch and swell*, su movimiento normal y su relleno hidrotermal típico de relleno de huecos abiertos, con bordes limpios, sin brechas ni fragmentos de la roca de caja, son típicos de venas tensionales (ver Robert y Brown, 1986; Jebrak, 1992; Dowling y Morrison, 1989). La existencia de varios eventos hidrotermales (apdos. 2.5 y 3.3) parece indicar que la actividad hidrotermal fue pulsátil. No hay abundantes brechas ni estructuras de tipo *crack and seal* que indicarían presiones supralitostáticas de fluidos y posterior ruptura hidráulica. Las únicas brechas se encuentran en relación con la esfalerita más tardía y consisten en una brecha extensional con fragmentos de pizarras corneanizadas y tonalita soportados por un cemento de esfalerita, cuarzo y calcita (apdo 2.5). En un sistema de estas características los fluidos migrarían por gradiente hidráulico

5 MODELO METALOGENETICO

Durante la orogenia varisca la Zona de Ossa Morena tiene un comportamiento transpresivo que se manifiesta en la formación de grandes dominios elongados de dirección ONO-ESE limitados por fallas de desgarre. A pesar de este ambiente tectónico favorable para la formación de filones con oro (e.g., Wyman y Kerrich, 1988), las mineralizaciones de oro son casi inexistentes mientras que abundan las de otros metales (Locutura *et al.*, 1990; ITGE, 1994). El oro se concentra en tres tipos de mineralización:

- en los skarns cálcicos de hierro y ligado a la calcopirita tardía.
- en zonas de cizalla y diseminaciones ligadas a la actividad hidrotermal varisca que parecen reconcentrar el oro diseminado en la Serie de Tentudía (Canales y Matas, 1992)
- en mineralización hidrotermal de mercurio reemplazando a calizas cámbricas, que tiene leyes irregulares y bajas de oro (Locutura *et al.*, 1990)

Por lo tanto, dentro de esta Zona la Mina Sultana es una excepción. Esto contrasta con los terrenos situados más al Norte en la Cadena Varisca, donde hay abundantes mineralizaciones de oro generalmente ligadas a grandes zonas de deformación en rocas ígneas y metasedimentos, sobre todo en las zonas de intersección de estructuras (Bonnemaison, 1986; Bonnemaison y Marcoux, 1987; Gutierrez Claverol *et al.*, 1991; Bouchot, 1993; González Clavijo *et al.*, 1993; Castroviejo, 1990; Spiering y Rodríguez Pevida, 1996; Tornos *et al.*, en prensa). Aquí, Braux *et al.* (1991) distinguen dos tipos, unos ligados al pico metamórfico y denominados hidrotermal-metamórficos y caracterizados por contenidos elevados en Mo, W y Au y otros, en zonas de cizalla, tardi a postorogénicos y en los que el oro está en relación con arsenopirita y minerales de Sb y Bi.

La mineralización de mina Sultana reúne muchas de las características de los filones ricos en oro y pobres en sulfuros en cinturones orogénicos, en parte equivalentes a los denominados filones mesotermales y que se encuentran en todo el mundo (Cox y Singer, 1987). Estas mineralizaciones muestran una serie de características comunes, lo que implica unos mecanismos de formación similares e independientes de la edad o encuadre tectónico. En resumen, éstas son la localización con estructuras tectónicas de escala variable sin a tardiorogénicas de carácter dúctil-frágil y que cortan a rocas metamórficas e ígneas. Están relacionadas con la circulación de fluidos pertenecientes al sistema $H_2O-CO_2-(NaCl-CH_4)$ y se caracterizan por la poca abundancia de sulfuros; predominan la arsenopirita y piritita pero los contenidos de sulfuros de Zn, Pb y Cu son muy bajos; localmente la proporción de telururos es apreciable y puede haber proporciones apreciables en W, Mo y Sb. La relación Au/Ag suele ser elevada, generalmente superior a 5. La asociación hidrotermal incluye como minerales típicos el cuarzo, los carbonatos ricos en Fe, la sericita, la clorita, la turmalina o albita. El rango de presión y temperatura es de 250-450°C y 1-3 kbars (Smith *et al.*, 1984; Robert y Brown, 1986; Walsh *et al.*, 1988; Lattanzi *et al.*, 1989; Nesbitt *et al.*, 1989; Kerrich, 1987; Boyle, 1991; Leitch *et al.*, 1991; Ansdell y Kyser, 1992; Burrows *et al.*, 1993; Lu y Seccombe, 1993) y las características termodinámicas también parecen ser muy similares (Groves *et al.*, 1989). En conjunto, este tipo de mineralizaciones se caracteriza por bajos tonelajes (media, 30000 tm) y elevadas leyes (16 ppm) (Cox y Singer, 1987).

(Dubé y Guha, 1992). Curiosamente, la asociación Cu-Bi-Au parece ser característica de sistemas ligados a fluidos hipersalinos, como los ya descritos de Tellfer y Gecko-White Devil (Australia) y Bidjovagge (Noruega). Sin embargo, el rasgo característico de estas primeras es que una asociación paragenéticamente similar a la de Mina Sultana se instala sobre una paragénesis oxidada con magnetita, que parece ser clave en la génesis de la mineralización (Huston *et al.*, 1993; Davidson y Large, 1994). En Bidjovagge la situación parece ser similar; tras una etapa de formación de magnetita, hay precipitación de oro en relación con estructuras dúctiles y de cobre con carbonatos durante una reactivación frágil. Otro factor distintivo con respecto al conjunto de los filones de oro es la ausencia de scheelita y minerales de molibdeno.

Recientemente, las estructuras con oro han sido dividido en base a su profundidad de formación en tipos cata, meso y epizonales, cada uno de ellos con su paragénesis, alteración hidrotermal y condiciones de formación características (Gebre-Mariam *et al.*, 1993; Groves, 1993). Dentro de esta tipología, el filón de Mina Sultana estaría cerca del límite entre el campo de los mesotermales y la zona epitermal. El rango de presiones (<0.5 kbar) y temperaturas ($\approx 300^\circ\text{C}$) del evento principal así como la relación directa con una falla y no una zona de cizalla, la presencia de texturas bandeadas, brechas y cavidades y el carácter predominantemente frágil de la deformación son consistentes con esta clasificación.

Las inclusiones fluidas son consistentes con un modelo de desmezcla de fluidos (apdo. 3.1.7). Este proceso parece ser muy común en las mineralizaciones de oro y la mayor parte de los trabajos citados anteriormente la presumen como el mecanismo al que sea asocia la precipitación de sulfuros y oro. Sin embargo, los trabajos de Boiron *et al.* (1996), Banks *et al.* (1993) o Cathelineau *et al.* (1993) opinan que el oro es introducido tardíamente en el sistema por fluidos acuosos poco salinos, más fríos ($150\text{-}210^\circ\text{C}$), oxidados y de probable origen meteórico independientes de los anteriores de origen metamórfico. Estos fluidos serían equivalentes a los de Tipo B aquí encontrados, pero en este caso no parece haber ninguna relación entre ellos y el oro. Igualmente, la casi constante relación entre fluidos acuosos-carbónicos, arsenopirita y oro parecen indicar que sí hay una relación geológica entre ellos y no se puede invocar un mecanismo totalmente independiente para la génesis del oro.

5.1 ORIGEN DE LOS FLUIDOS Y METALES

El origen de estos fluidos hidrotermales con estas características es controvertido. La mayor parte de los autores opinan que son de origen metamórfico y relacionados con intrusiones o metamorfismo regional, aunque hay líneas que apuntan a la posibilidad de que sean de origen magmático, ligados a la granulitización de la corteza inferior o de origen superficial. Trabajos como los de Wyman y Kerrich (1989), Boyle (1991), Bottrell y Spiro (1988) o Goldfarb *et al.* (1989, 1991) sostienen que son fluidos de origen metamórfico, generados en grandes cantidades durante la deshidratación de la pila metamórfica, fundamentalmente de tipo pelítico, durante el grado medio y alto. Fluidos equilibrados con las rocas metamórficas pueden mantenerse en equilibrio con éstas, sobre todo si son tan poco porosas como las pizarras, hasta 100 Ma (Thompson y Conolly, 1990; ver ref. en Hay y Craw, 1993); en este caso los granitoides son roca encajante debido a su comportamiento reológico, mucho más frágil que el de las rocas encajantes. Estos fluidos pueden ser similares a los de origen magmático (Matthai *et al.*, 1995), exseltos de un magma intermedio a básico a alta presión, que son ricos

CO₂ en proporciones cercanas a 1:1. Aunque esta hipótesis es atractiva no hay ninguna evidencia que la apoye.

Los resultados isotópicos parecen indicar que el azufre y el carbono provienen de las rocas metamórficas, con un grado de homogeneización notable. El primero es probablemente derivado de la disolución de los abundantes sulfuros diseminados en las series precámbricas y cámbricas, mientras que el segundo es quizás debido a la mezcla de un carbono proveniente de la termocatálisis de la materia orgánica en las pizarras con otro derivado de la decarbonatación de los mármoles cámbricos. El origen del oro y los otros metales parecen ser las pizarras negras del Precámbrico, donde hay frecuentes anomalías en oro, cobre y otros metales que han sido muchas veces removilizados y reconcentrados durante la deformación varisca. Sin embargo, los contenidos en níquel y quizás parte del cobre pueden provenir de la removilización hidrotermal de concentraciones magmáticas de sulfuros similares a las de Aguablanca, que parece haber sufrido un importante retrabajamiento hidrotermal. La impronta debida a estas concentraciones parece ser menor en cuanto que la composición isotópica del azufre es distinta. Sin embargo, la frecuente asociación de sulfuros de hierro, níquel y cobre en la alteración hidrotermal de la tonalita y que es independiente de la mineralización de Mina Sultana (apdo. 2.4) sí podría estar relacionada con las mineralizaciones magmáticas.

5.2 CONDICIONES DE TRANSPORTE Y PRECIPITACION

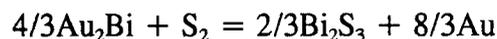
Las elevadas salinidades de los fluidos sugieren que la mayor parte de los metales se transportan como complejos clorurados. Sin embargo, los datos existentes indican que esto debe ser cierto para el Zn, Pb y Cu, pero no lo es para el caso del bismuto y oro. El bismuto se transporta preferentemente como ácido débil, mientras que en el caso del oro el tema es más complicado. Su forma de transporte es crítica para evaluar los mecanismos de precipitación. Hay autores que sostienen que en las disoluciones calientes ($\approx > 300^\circ\text{C}$), salinas y ácidas el oro se transporta como complejos clorurados (AuCl₂⁻; Hannington y Scott, 1989; Ayora *et al.*, 1992), mientras que los complejos de tipo (HS) (AuHS₂⁻, AuHSOH, HAu(HS)₂ o AuHS⁰) son los dominantes a bajas temperaturas y/o disoluciones poco salinas. La estabilidad de las distintas especies tiosulfuradas depende del pH, siendo el HAu(HS)₂ estable a bajos pH (<5.5) y el Au(HS)₂⁻ a altos. El límite entre el dominio de las especies clorurados y de tipo (HS) varía según los autores. Así, Hayashi y Ohmoto (1993) muestran que a 210°C los complejos clorurados dominan en disoluciones pobres en H₂S (mH₂S < 10⁻⁴), algo salinas (>0.5 mCl) y pH ácidos (<4.5). Matthai *et al.* (1995) sitúan este límite en los 400°C y salinidades cercanas a 2 m. Sin embargo, otros autores sostienen que el oro se transporta preferentemente como tiosulfuro hasta cerca de los 400°C (Seward, 1973). El hecho de que las condiciones de transporte sean cercanas al límite y el pH cercano al neutro (ver más adelante) impiden asegurar más, aunque en cualquier caso la solubilidad del oro a 300-350°C es muy elevada y se necesitan mecanismos muy efectivos de precipitación para desestabilizar sus complejos.

Respecto al mecanismo de precipitación, parece que el enfriamiento simple no es importante en la génesis de estos filones ya que la caída de temperatura es pequeña y a estas temperaturas la solubilidad de los metales es muy elevada; por otro lado, la precipitación de carbonatos, feldspatos o clorita es incompatible con un mecanismo de enfriamiento simple. Además, cambios limitados en la temperatura no afectan notablemente la solubilidad del oro a no ser

solubilidad de los complejos clorurados.

La evolución paragenética de la mineralización (Figura 13) indica cambios bruscos en la temperatura y fS_2 sincrónicos con el enfriamiento del sistema y que interpretamos como debidos a la existencia de pulsos hidrotermales a los que se ligan procesos de desmezcla. Tras cada caída de la fS_2 parece haber una recuperación asociada al tamponamiento producido, probablemente, por el equilibrio mineral.

Durante la Etapa I la asociación temprana de arsenopirita-loellingita es indicativa de fugacidades de azufre bajas, del orden de $10^{-9.4}$ a $10^{-8.4}$ bars a temperaturas cercana a los 400°C . Esta fS_2 se incrementa progresivamente para dar la asociación arsenopirita-pirrotita y arsenopirita-pirita, indicativas de fS_2 más elevadas sincrónicas con un enfriamiento del sistema. Hay que destacar que la composición de la pirrotita es superior a la esperada a estas temperaturas, indicando que hay una sulfurización o que los análisis han sido afectados por los sulfuros que la engloban. Los resultados implican temperaturas superiores a los 600°C y fS_2 cercanas al tampón pirrotita-pirita. Durante la Etapa II la formación de la paragénesis de calcopirita-pirrotita y posteriormente calcopirita-pirita-bismutinita implican otro nuevo proceso de caída/incremento de la fS_2 que parece repetirse posteriormente con la formación de maldonita (Figura 27). En el caso de la maldonita, su límite superior de estabilidad en el espacio fS_2 -T está definido por la reacción univariante



que marca el límite inferior de la paragénesis bismutinita-oro, estable a mayores fS_2 . Es probable a escala muy local la fS_2 se mantenga cerca del equilibrio maldonita-bismutinita ya que es frecuente la asociación maldonita-bismutinita-oro sin otros minerales metálicos. En la Etapa III el ciclo se repite y la asociación esfalerita-galena-pirita es cortada por otra con arsenopirita-loellingita y ésta, a su vez, por marcasita. En la esfalerita I que reemplaza a la bismutinita a unos 152° su composición indica una fS_2 por encima del equilibrio py-po y cercano al apy-py. En la esfalerita II, la fS_2 a unos 150°C es de entre $10^{-16.4}$ a $10^{-14.8}$ bars. En ambos casos es consistente con la presencia de pirita. La presencia de la asociación loellingita-arsenopirita tardía marca una caída brusca de la fS_2 sincrónica con la subida de la temperatura.

La composición de las cloritas indica un rango de fS_2 muy amplio casi siempre superior al esperado, ya que se sitúa por encima del espacio fS_2 -T definido por la asociación hidrotermal sugiriendo, al igual que la temperatura calculada, que han sido reequilibradas con posterioridad al desarrollo del filón y alteración hidrotermal (Figura 27).

En la paragénesis hidrotermal no hay ninguna asociación clara que tampone o indique la evolución de la fO_2 , que probablemente está controlada por la evolución de los gases durante los procesos de desmezcla, la interacción con la roca caja, con anfíboles y biotita o la precipitación de clorita. La composición de las cloritas da resultados muy dispersos que no pueden ser tenidos en consideración. Agrandes rasgos, la fugacidad de oxígeno tiene que estar comprendida entre los tampones QFM ($10^{-35.6}$ bars a 300°C) y HM ($10^{-31.3}$). Sin embargo este amplio margen en común a la mayor parte de los sistemas hidrotermales. Esto puede ser restringido por la ausencia de magnetita en equilibrio con pirita, que indica una fO_2 máxima

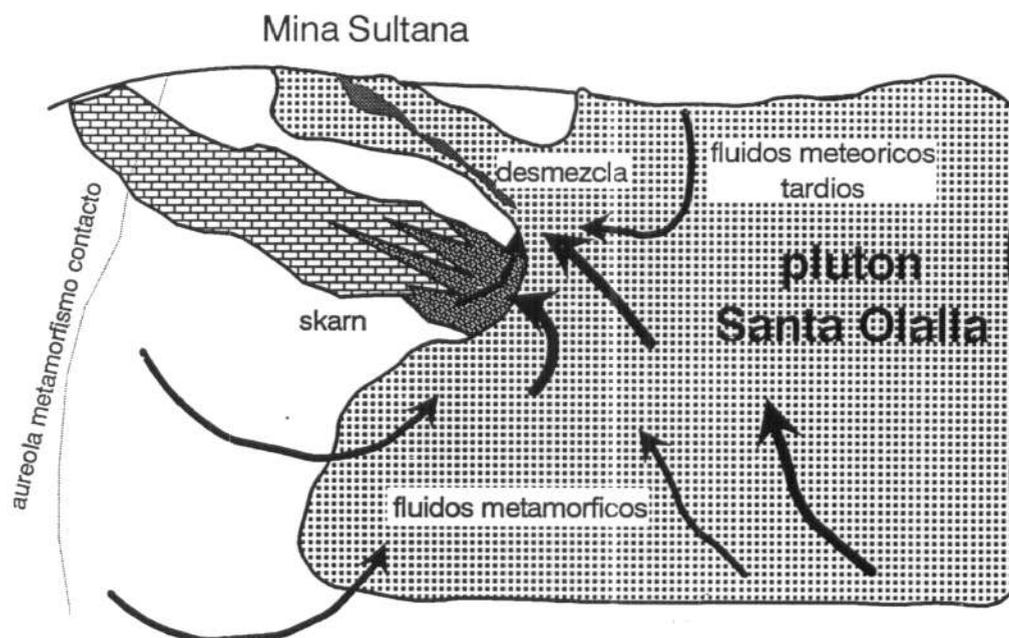


Figura 31. Modelo genético general.

El origen último de los metales es el lavado hidrotermal de las rocas metamórficas encajantes, probablemente pizarras negras. El azufre parece tener un origen similar mientras que el carbono es producto de la mezcla de uno derivado de la oxidación de la materia orgánica en las pizarras negras con otro derivado de la decarbonatación de los mármoles. En cualquier caso, las composiciones de ambos han sido homogeneizadas durante la circulación hidrotermal.

Este esquema es similar al propuesto por Wilton y Strong (1986), que dan al metamorfismo de contacto un valor significativo en la génesis de estas mineralizaciones. Este produce una deshidratación de las rocas detríticas, incrementa su fragilidad al corneanizarlas y sirve de motor térmico para el desarrollo de circuitos hidrotermales.

6 CONCLUSIONES

La mineralización de Cu-(Au-Bi) de Mina Sultana es una mineralización de pequeñas dimensiones pero de alta ley en oro (10-20 g/t) y que es casi el único ejemplo interesante de mineralizaciones filonianas de oro en la Zona de Ossa Morena. Junto con el oro hay leyes elevadas en cobre y bismuto. Consiste en un filón de dirección 160° con buzamiento tendido al S y longitud kilométrica que encaja en las tonalitas variscas del Plutón de Santa Olalla de Cala. La estructura del filón está caracterizada por pequeños filones subverticales unidos por bolsadas más gruesas y tendidas, donde se encuentra la mayor parte de la mineralización, en una estructura de tipo *pinch and swell*. La estructura mineralizada es parte de un sistema conjugado de carácter extensional de dirección 160° y 130° y que no tiene representación regional. La edad es desconocida, pero claramente tardi a postvarisca. La traza de los filones no se puede seguir cartográficamente, aunque hay abundantes labores que indican la existencia de distintos filones. El filón de Mina Sultana está desplazado por fallas menores de dirección E-O y salto desconocido. Su extensión en profundidad también es desconocida, pero no hay indicación que finalice.

La paragénesis hidrotermal del relleno filoniano se puede agrupar en tres etapas principales. La primera, muy deformada, está formada por arsenopirita y pirita y se formó a temperatura elevadas, del orden de $330-420^\circ\text{C}$ debido a la circulación de fluidos de composición y origen desconocidos. La segunda, que es la principal, precipitó entre 290 y aprox. 380°C debido a la despresurización cíclica del sistema desde presiones cercanas a la litostática (1-1.3 kb) a otras cercanas a la hidrostática (100-300 b). Esto dio lugar a la desmezcla de los fluidos, pertenecientes al sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-(\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{CH}_4)$, en un fluido acuoso hipersalino y otros formado por $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$. Esta inmiscibilidad dió lugar a la precipitación de cuarzo, ankerita y calcopirita. La inmiscibilidad progresiva produce un enriquecimiento en oro y bismuto, que precipitan a unos 300° dando bolsadas de alta ley en el centro de los filones. Posteriormente circulan fluidos acuosos y subsaturados ($\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$) que no se mezclan con los anteriores y que dan lugar a la precipitación de esfalerita y galena y desestabilización de los minerales de Au-Bi. Durante esta etapa tiene lugar un pequeño pulso térmico que se traduce en la precipitación de arsenopirita y loellingita a más de 400°C .

La tonalita encajante ha sufrido una alteración hidrotermal limitada. Sin relación aparente con la mineralización hay una cloritización en bolsadas con abundante calcopirita, pirita y millerita. La alteración hidrotermal directamente relacionada con el filón consiste en un halo externo de sericita + ankerita + clorita que fosiliza la textura magmática previa y otro interno al que se añaden el cuarzo y la turmalina. En este halo interno hay pérdida de estructura. El desarrollo de esta alteración es muy irregular y no supera los 2-3 m alrededor del filón.

Las inclusiones fluidas muestran un comportamiento microtermométrico muy irregular y que no ha sido comprendido en su totalidad. Es probable que este sea debido a un atrapamiento heterogéneo, al carácter metaestable de estos sistemas tan complejos y con proporciones elevadas de sales y volátiles y al pobre conocimiento que se tiene del comportamiento de los mismos. La composición isotópica del oxígeno en el cuarzo (11.7-13.1‰) y ankerita (10.9-11.8‰) hidrotermales indica que los fluidos que circularon por el sistema no eran magmáticos

ni superficiales, sino equilibrados con las rocas encajantes a bajas temperaturas. La composición isotópica del azufre también es muy monótona ($\delta^{34}\text{S}$ entre +10.4 y +14.2‰) e indicativa de que este deriva del lavado y homogeneización hidrotermal de un azufre reducido bacteriógicamente del agua marina, probablemente derivado de las pizarras negras. El carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ankerita}}$ entre -7.7 y -5.3‰) también se interpreta como lavado de las rocas encajantes, pizarras y calizas. Sin embargo, el estroncio está claramente equilibrado con las rocas ígneas y probablemente deriva del lavado de las micas y feldespatos durante la alteración hidrotermal.

El modelo genético propuesto implica la circulación de fluidos equilibrados con rocas metamórficas tras la intrusión de la tonalita, que sirve de motor térmico y encajante reológicamente favorable para la mineralización. Los metales y solutos son lavados de las rocas encajantes, fundamentalmente pizarras negras de la Serie de Tentudía y precipitan por inmiscibilidad en relación con la despresurización del sistema producto de la actividad tectónica extensional de carácter pulsátil. Tentativamente, estos fluidos se interpretan como sincrónicos con los que generan la alteración hidrotermal retrógrada de los skarns cálcicos de la zona. En su conjunto, se interpreta como producto de una extensión local relacionada con la tectónica transpresiva de la zona. La edad estimada del proceso hidrotermal (≈ 313 Ma) es muy posterior a la de intrusión del plutón (363 Ma).

Esta mineralización reúne muchas de las características de los denominados filones de oro en cinturones metamórficos, aunque tiene una serie de características que la hacen ser un ejemplo casi único a nivel mundial. Estos rasgos característicos son:

- La relación con una tonalita tardiorogénica
- La elevada proporción de sulfuros, destacando la elevada ley de cobre, bismuto y oro
- La relación de la mineralización con fluidos acuosos carbónicos hipersalinos
- El carácter muy limitado de la alteración hidrotermal

Desde el punto de vista de la prospección, este estudio abre las posibilidades sobre la presencia de filones de oro de alta ley en la Zona de Ossa Morena. Desde el punto de vista local, las fracturas mineralizadas tienen poca o nula expresión superficial. No hay argumentos que *a priori* permitan desechar la existencia de estructuras similares; las evidencias geológicas apuntan a que es probable que haya más. Igualmente, no hay ningún criterio geológico que indique que la mineralización finaliza, tanto vertical como lateralmente. Sólo parece desplazada por fallas de salto menor, pero no hay datos objetivos sobre su cuantía. Debido al gran desarrollo de suelos en la zona, la mejor técnica de prospección para localizar la prolongación del filón y/o otros similares cercanos es la geoquímica de suelos con una malla apretada (20 m?) y localizada dentro de la tonalita y zonas de contacto. La asociación geoquímica determinante es Cu-Bi-As-[Co-Ni].

Otro aspecto interesante de la mineralización es la presencia de cantidades accesorias, pero significativas, de minerales de níquel y que se interpretan como producto de la removilización hidrotermal de concentraciones previas cercanas. La similitud en la roca encajante con el cercano depósito de Aguablanca permite inferir la existencia de concentraciones similares en el circuito hidrotermal de la Mina Sultana.

De entre el trabajo pendiente por hacer destaca la datación de los distintos eventos hidrotermales y un estudio de isótopos de plomo para determinar la fuente de los metales. Un eventual estudio de inclusiones fluidas en las labores hoy inundadas es posible que diera pautas para establecer las relaciones entre la inmiscibilidad y las zonas más ricas en oro.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco del Proyecto del Plan Nacional de I+D "Oro y tierras raras de los skarns del eje Barcarrota-Cala" (AMB92-918-CO2-O2) concedido al ITGE, Universidad Complutense de Madrid y Universidad de País Vasco. Este trabajo en concreto ha sido realizado en colaboración con el Dr. F. Velasco de la UPV, que ha realizado el estudio microtermométrico de inclusiones fluidas. Dentro del ITGE se ha contado con la colaboración de S. Cuervo y J. Locutura. La idea de investigar este yacimiento fue propuesta por J.A. Espí, que nos indicó el interés de estas mineralizaciones. Los análisis de inclusiones fluidas por congelación han sido posibles gracias al Dr. J. García Veigas (Servicios Técnicos de la Universidad de Barcelona) y los de espectrometría de masas de la fracción volátil gracias al D. T.J. Shepherd, del British Geological Survey. Los análisis de isótopos estables han sido realizados en el NERC Isotope Geoscience Laboratory con la colaboración de los Dres. B. Spiro, M. Leng, H. Sloan y P. Greenwood. Los análisis de isótopos de Sr han sido realizados por A. Canals. Los análisis por microsonda electrónica han sido realizados por D. Martín Fernández y las láminas delgadas y probetas pulidas en los laboratorios del ITGE.

Queremos agradecer a D. A. Canales, M. González y J.L. Canto, de PRESUR, las facilidades e información dadas sobre la geología de la zona, así como por poner a nuestra disposición los sondeos e información que poseían. Mucha de la información minera y algunas de las muestras clave han sido facilitadas por D. Joaquín Rödiger.

BIBLIOGRAFIA

- AFIFI, A.M., KELLY, W.C., ESSENE, E.J. (1988): Phase relations among tellurides, sulfides and oxides: I.- Thermochemical data and calculated equilibria. *Econ.Geol.*, 83-2, pp.377-394
- ANSELL, K.M., KYSER, T.K. (1992): Mesothermal gold mineralization in a Proterozoic Greenstone Belt, Western Flin Flon Domain, Saskatchewan, Canada. *Econ.Geol.*, 87-6, pp.1496-1524
- AYORA, C., FONTANAU, R. (1990): X-ray microanalysis of frozen fluid inclusions. *Chem.Geol.*, 89, pp.135-148
- AYORA, C., GARCIA VEIGAS, J., PUEYO, J.J. (1994): X-ray microanalysis of fluid inclusions and its application to the geochemical modeling of evaporite basins. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, 43-55
- AYORA, C., RIBERA, F., CARDELLACH, E. (1992): The genesis of the arsenopyrite gold veins from the Vall de Ribes district, Eastern Pyrenees, Spain. *Econ.Geol.*, 87, 1877-1896
- BANKS, D., YARDLEY, B., MILLER, M., SHEPHERD, T., CATHELIN, M., BOIRON, M., URBANO, R., FLORIDO, P., PALOMERO, F., (1993): Fluid inclusion chemistry of hercynian, granite-hosted vein Au mineralization. en 'Current Research in geology applied to ore deposits', Fenoll, P., Torres, J., Gervilla, F. (eds.), pp.403-406
- BARTON, P.B., CHOU, I.M. (1993): Refinement of the evaluation of the role of CO₂ in modifying estimates of the pressure of epithermal mineralization. *Economic Geology*, 88-4, pp.873-884
- BARTON, P.B., SKINNER, B.J. (1979): Sulfide mineral stabilities. en 'Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits', Barnes, H.L., ed., 2 ed., Wiley, Nueva York, pp.278-40
- BATEMAN, R., DE LA ROSA, J.D., CASTRO, A. (1994): Mineral chemical disequilibrium and hydritization in the Santa Olalla Pluton, Spain. *Bol.Soc.Esp.Min.*, 17-1, 83-84
- BATEMAN, R., ROSA, J.D., CASTRO, A. (1995): AFM mineral chemistry of the Santa Olalla pluton. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía* 18, 83-98
- BLANK, J., STOLPER, E., CARROLL, M. (1993): Solubilities of carbon dioxide and water in rhyolitic melt and 850° and 750 bars. *Earth and Planetary Science Letters*, 119, 27-36
- BENTE, K. (1982): S-isotope investigations and geothermometric applications of bismuthinite. *Mineral. Deposita*, 17, 199-132
- BLENCOE, J.G., GUIDOTTI, C.V., SASSI, F.P. (1994): The paragonite-muscovite solvus: II. Numerical geothermometers for natural, quasibinary paragonite-muscovite pairs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58-10, 2277-2288
- BODNAR, R.J. (1983): A method of calculating fluid inclusions volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of fluid inclusions. *Econ.Geol.*, 78-3, 535-542
- BODNAR, R.J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochim.Cosmochimica Acta*, 57, 683-684
- BODNAR, R.J. (1994): Synthetic fluid inclusions: XII. The system H₂O-NaCl. Experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40 wt% NaCl solution. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58-3, 1053-1063
- BODNAR, R.J., BURNHAM, C.W., STERNER, S.M. (1985): Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1000°C and 1500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1861-1873

- BODNAR, R.J., STERNER, S.M., HALL, D.L. (1989): SALTY: A FORTRAN program to calculate compositions of fluid inclusions in the system NaCl-KCl-H₂O. *Comp. & Geosc.*, 15-1, pp.19-41
- BOHLKE, J.K., KISTLER, R.W. (1986): Rb-Sr, K-Ar and stable isotope evidence for ages and sources of fluid components of gold bearing quartz veins in N Sierra Nevada Foothills California. *Econ. Geol.*, 81-2, 296-322
- BOIRON, M.C., CATHELIN, M., BANKS, D.A., YARDLEY, B.W.D., NORONHA, F., MILLER, M.F. (1996): P-T-X conditions of late Hercynian fluid penetration and the origin of granite-hosted gold quartz veins in northwestern Iberia: A multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60-1, 43-57
- BONNEMAISON, M., MARCOUX, E. (1987): Les zones de cisaillement aurifères du socle hercynien français. *Chron. Rech. Min.*, 488, pp.29-42
- BOTTRELL, S.D.H., SPIRO, B. (1988): A stable isotope study of black shale-hosted gold mineralization in the Dolgellau Blet, North Wales. *Jour. Geol. Soc. London*, 145, 941-949
- BOUCHOT, V. (1993): Phased or cyclic emplacement for late-hercynian gold deposits. en 'Current Research in geology applied to ore deposits', Fenoll, P., Torres, J., Gervilla, F. (eds.), pp.423-427
- BOWERS, T.S. (1991): The deposition of gold and other metals: pressure induced fluid immiscibility and associated stable isotope signatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, pp.2417-2434
- BOWERS, T.S., HELGESON, H.C. (1985): FORTRAN programs for generation fluid inclusions isochores and fugacity coefficients for the system H₂O-CO₂-NaCl at high pressures and temperatures. *Comp. & Geos.*, 11-2, 203-213
- BOWERS, T.S., HELGESON, H.C. (1983): Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. *Amer. Min.*, 68, 1059-1075
- BOWERS, T.S., HELGESON, H.C. (1983): Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-NaCl at high P and T. *Geochim. Cosmo. Acta*, 47-7, 1247-1275
- BOYLE, R.W. (1991): Auriferous archean greenstone-sedimentary belts. en 'Historical Perspectives of Genetic Concepts and Case Histories of Famous Discoveries', Hutchinson,
- BRAUX, C., MORAVEK, P., JANATKA, J., BONNEMAISON, M. (1991): Comparaison entre les gites aurifères du socle varisque français et du massif de Bohème. *Chron. Rech. Min.*, 504, pp.21-39
- BROWN, P.E., LAMB, W.M. (1989): P-V-T properties of fluids in the system H₂O ± CO₂ ± NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1209-1221
- BURNHAM, C.W. (1979): Magmas and hydrothermal systems en 'Geochemistry of Hydrothermal Ore-Deposits', Barnes, H.L., ed., 2 ed., Wiley, Nueva York, pp.71-132
- BURNHAM, C.W., OHMOTO, H. (1980): Late stage processes of felsic magmatism. en 'Granitic magmatism and related mineralization', Ishihara, S., Takenouchi, S. (ed.), *Mining Geol.*

- BURROWS, D.R., SPOONER, E.T.C., WOOD, P.C., JEMIELITA, R.A. (1993): Structural controls on formation of the Hollinger-McIntyre Au quartz vein system in the Hollinger shear zone, Timmins, southern Abitibi Greenstone belt, Ontario. *Economic Geol.*, 88-6, 1643-1663
- BUSSELL, M.W., ALPERS, C.N., PETERSEN, U., SHEPHERD, T.J., BERMUDEZ, C., BAXTER, A.N. (1990): The Ag-Mn-Pb-Zn vein, replacement and skarn deposits of Uchucchacua, Perú: Studies of structure, mineralogy, metal zoning, Sr isotopes and fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 85-7, pp.1348-1383
- CAMPBELL, A.R. (1995): The evolution of a magmatic fluid: A case history from the Captain Mountains, New Mexico. en Thompson, J.F.H. (ed) *Magma, fluids and ore deposits*. Min. Assoc. Canada Short Course, 23, 291-308
- CANALES, A.M., MATAS, J. (1992): Anomalías de Au en el flanco Sur de l Anticlinorio de Olivenza Monesterio. en 'Libro de Resúmenes. VIII Reunión de Ossa Morena', Rábano, I., Gutierrez Marco, J.C. (eds.), pp.53
- CASQUET, C. (1980): Fenómenos de endomorfismo, metamorfismo y metasomatismo en los mármoles de la Rivera de Cala (Sierra Morena). Tesis Doctoral, UCM, 295 pp.
- CASQUET, C., VELASCO, F. (1978): Contribución a la geología de los skarns cálcicos en torno a Santa Olalla de Cala (Huelva-Badajoz). *Est. Geol.*, 34, 399-405
- CASSIDY, K.F., BENNETT, J.M. (1993): Gold mineralisation at the Lady Bountiful Mine, Western Australia: an example of a granitoid-hosted Archean lode gold deposit. *Mineral. Deposita*, 28-6, pp.388-408
- CASTROVIEJO, R. (1990): Gold ores related to shear zones, West Santa Comba-Fervenza area (Galicia, NW Spain): a mineralogical study. *Miner. Deposita*, 25 (sup.), pp.S42-S52
- CATHELINEAU, M., BOIRON, M., ESSARRAJ, S., BARAKAT, A., GARCIA PALOMERO, F., URBANO, R., TOYOS, J., FLORIDO, P. (1993): Mayor structural factors of Au concentrations in the Northwestern Iberain Massif (Spain-Portugal): a multidisciplinary and multiscale study. en 'Current Research in geology applied to ore deposits', Fenoll, P., Torres, J., Gervilla, F. (eds.), pp.613-616
- CATHELINEAU, M., NIEVA, D. (1985): A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contr. Miner. Petrol.*, 91, 235-244
- CLAYTON, R.N., MAYEDA, T.K. (1963): The use of BrF₃ in extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 43-52
- CLINE, J.S., VANKO, D.A. (1995): Magmatically generated saline brines related to molybdenum at Questa, New Mexico, USA. en Thompson, J.F.H. (ed) *Magma, fluids and ore deposits*. Min. Assoc. Canada Short Course, 23, 153-174
- COX, D.P., SINGER, D.A. (1988): Mineral Deposits Models. *U.S.G.S. Bull.*, 1693, 379 pp.
- COX, S.F., SUN, S.S., ETHERIDGE, M.A., WALL, V.J., POTTER, T.F. (1995): Structural and geochemical controls on the development of turbidite-hosted gold quartz vein deposits, Wattle Gully Mine, Central Victoria, Australia. *Economic Geol.*, 90-6, 1722-1746
- CRAW, D., TEAGLE, D.A.H., BELOCKY, R. (1993): Fluid immiscibility in late-Alpine gold-bearing veins, Eastern and Northwestern European Alps. *Mineralium Deposita*, 28-1, 28-36
- CRAWFORD, M.L. (1981): Phase equilibria en aqueous fluid inclusions. *Miner. Assoc. Canada short Course Handbook*, 6, 75-100
- CUERVO, S., TORNOS, F., SPIRO, B., CASQUET, C. (1996): El origen de los fluidos

- hidrotermales en el skarn férrico de Colmenar-Santa Bárbara (Zona de Ossa Morena). *Geogaceta*, 20-7, 1499-1500
- DARLING, R.S. (1991): An extended equation to calculate NaCl contents from final clathrate melting temperatures in H₂O-CO₂-NaCl fluid inclusions: implications for P-T isochore location. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3869-3871
- DAVIDSON, G.J., LARGE, R.R. (1994): Gold metallogeny and copper-gold association of the Australian Proterozoic. *Mineralium Deposita*, 29-3, 208-223
- DAVIS, D.W., LOWENSTEIN, T.K., SPENCER, R.J. (1990): Melting behavior of fluid inclusions in laboratory grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O and NaCl-CaCl₂-H₂O. *Geochim & Cosmochim Acta*, 54, 591-601
- DE CARITAT, P., HUTCHEON, I., WALSHE, J.L. (1993): Chlorite geothermometry: a review. *Clay and clay minerals*, 41-2, 219-239
- DOMERGUE, C. (1987): *Catalogue des mines et des fonderies antiques de la Peninsule Iberique*. Publ. Casa Velazquez, serie archeologie, VIII, 2 tomos
- DOWLING, K., MORRISON, G. (1989): Application of quartz textures to the classification of gold deposits using North Queensland examples. en *The Geology of Gold deposits: The perspective in 1988*. *Econ. Geol. Mon.*, 6, pp.342-355
- DRUMMOND, S.E., OHMOTO, H. (1985): Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Econ. Geol.*, 80, 126-147
- DUBE, B., GUHA, J. (1992): Relationship between Northeast-trending regional faults and archean mesothermal gold-copper mineralization: Cooke Mine, Abitibi Greenstone belt, Quebec, Canada. *Econ. Geol.*, 87-6, pp.1525-1540
- EGUILUZ, L., CARRACEDO, M., APALATEGUI, O. (1989): Stock de Santa Olalla de Cala (Zona de Ossa Morena, España). *Studia Geol.*, 4, pp.145-157
- ETTNER, D.C., BJORLYKKE, A., ANDERSEN, T. (1994): A fluid inclusion and stable isotope study of the Proterozoic Bidjovagge Au-Cu deposit, Finnmark, northern Norway. *Mineralium Deposita*, 29-1, 16-29
- EUGSTER, H.P., ALBEE, A.L., BENCE, A.E., THOMPSON, J.B., WALDBAUM, D.R. (1972): The two phase region and excess mixing properties of paragonite - moscovite crystalline solutions. *Jour. Petrol.*, 13, 147-179
- FAURE, G. (1974): *Principles of isotope geology*. Wiley & Sons. Cap.13 y 14
- FERNANDEZ BALBUENA, M. (1922): *Grupo Minero Sultana, San Rafael y California*. Cala. Huelva. Informe, 34 pp.
- FIELD, C.W., FIFAREK, R.H. (1985): Light stable isotope systematics in the epithermal environment en '*Geology and geochemistry of epithermal systems*', Berger, B.R., Bethke, P.M., ed., *Rev. Econ. Geol.*, 2
- FRANTZ, J.D., POPP, R.K., HOERING, T.C. (1992): The compositional limits of fluid immiscibility in the system H₂O-NaCl-CO₂ as determined with the use of synthetic fluid inclusions in conjunction with mass spectrometry. *Chemical Geol.*, 98, 237-255
- FRIEDMAN, I., O'NEIL, J.R. (1977): *Data of Geochemistry. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest*. *Geol. Surv. Prof. Paper* 440-KK, 12 pp.
- GOELLNIGHT, N.M., GROVES, D.I., MCNAUGHTON, N.J. (1989): An epigenetic origin for the Telfer gold deposit, Western Australia. *Econ. Geol. Monograph* 6, pp.151-167
- GOLDFARB, R.J., LEACH, D.L., ROSE, S.C., LANDIS, G.P. (1989): Fluid inclusion geochemistry of gold bearing quartz veins of the Juneau Gold belt, SE Alaska: Implications for ore genesis. en *The Geology of Gold deposits: The perspective in 1988*.

- Econ.Geol.Mon., 6, pp.363-375
- GOLDFARB,R.J., NEWBERRY,R.J., PICKTHORN,W.J., GENT,C.A. (1991): Oxygen, hydrogen and sulfur isotope studies in the Juneau gold belt, Southeastern Alaska: Constraints on the origin of hydrothermal fluids. *Econ.Geol.*, 86-1, pp.66-80
- GONZALEZ CLAVIJO,E., DIEZ BALDA,M.A., ALVAREZ,F. (1993): Structural study of a semiductile strike-slip system in the Central Iberian Zone (Variscan Fold Belt, Spain): structural controls on gold deposits. *Geol. Rundschau*, 82, 448-460
- GRANEY,J.R., KESLER,S.E. (1995): Gas composition of inclusion fluid in ore deposits: Is there a relation to magmas?. en Thompson,J.F.H. (ed) *Magmas, fluids and ore deposits*. Min. Assoc. Canada Short Course, 23, 203-245
- GRAY,A., MADEL,J. (1970): Informe sobre el Grupo Minero La Sultana-San Rafael-California. Informe Interno, Compañía de Azufre y Cobre de Tharsis, 24 pp.
- GROVES,D.I. (1993): The crustal continuum model for late-Archean lode-gold deposits of the Yilgarn block, Western Australia. *Mineral.Deposita*, 28-6, pp.366-374
- GROVES,D.I., BARLEY,M.E., HO,S.E. (1989): Nature, genesis and tectonic setting of mesothermal gold mineralization in the Yilgarn block, Western Australia. *Econ.Geol. Monograph* 6, pp.71-85
- GUHA,J., ARCHAMBAULT,G., LEROY,J. (1983): A correlation between the evolution of mineralizing fluid and the geomechanical development of a shear zone as illustrated by the Henderson 2 Mine, Quebec. *Econ.Geol.*, 78,1605-1618
- GUTIERREZ CLAVEROL,M., MARTINEZ GARCIA,E., LUQUE,C., SUAREZ,V., RUIZ,F. (1991): Gold deposits, late hercynian tectonics and magmatism in the northeastern Iberian Massif (NW Spain). *Chron.Rech.Min.*, 503, pp.3-13
- HANNINGTON,M.D., SCOTT,S.D. (1989): Gold mineralization in volcanogenic massive sulfides: Implications of data from active hydrothermal vents on the modern sea floor. En *The Geology of Gold deposits: The perspective in 1988*. *Econ.Geol.Mon.*, 6, pp.491-507
- HAY,R., CRAW,D. (1993): Syn-metamorphic gold mineralisation, Invincible Vein, NW Otago schist, New Zealand. *Mineral. Deposita*, 28-2, pp.90-99
- HAYASHI,K., OHMOTO,H. (1993): Solubility of gold in NaCl- and H₂S-bearing aqueous solutions at 250-350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2111-2126
- HEIN,K.A.A., BOTH,R.A., BONE,Y. (1994): The geology and genesis of the Tarcoola gold deposits, South Australia. *Mineralium Deposita*, 29-3, 224-236
- HEINRICH,C.A., RYAN,C.G., MERNAGH,T.P., EADINGTON,P.J. (1992): Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ.Geol.*, 87-6, pp.1566-1583
- HEMLEY,J.J., CYGAN,G.L., D'ANGELO,W.M. (1986): Effect of pressure on ore mineral solubilities under hydrothermal conditions. *Geology*, 14, pp.377-379
- HODGSON,C.J. (1989): The structure of shear related, vein type gold deposits: A review. *Ore Geol. Rev.*, 4, pp.231-273
- HRDY,F., KYSER,T.K. (1995): Origin, timing and fluid characteristics of an auriferous event: The Proterozoic Jasper lode gold deposit, Saskatchewan, Canada. *Economic Geol.*, 90-7, 1918-1933
- HUSTON,D.L., BOLGAR,C., COZENS,G. (1993): A comparison of mineral deposits at the Gecko and White Devil deposits: implications for ore genesis in the Tennant Creek District, Northern Territory, Australia. *Economic Geology*, 88-5, pp.1198-1225

- ITGE (1994): Mapa Metalogenético de España a escala 1/200.000 núm. 67-68 (Villafranca de los Barros-Cheles). Informe Interno ITGE, 190 pp.
- ITGE (1990): Mapa Geológico de España a escala 1/50.000 núm.918 (Santa Olalla de Cala) ITGE, 2ª Serie
- JEBRAK, M. (1992): Les textures intra-filoniennes, marqueurs des conditions hydrauliques et tectoniques. *Chron.Rech.Min.*, 506, pp.25-35
- JOHNSON, J.W., OELKERS, E.H., HELGESON, H.C. (1991): SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C. *Comp.&Geosc.*, 18-7, pp.899-947
- KERRICK, D.M., JACOBS, J.K. (1981): A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂ and H₂O-CO₂ mixtures at elevated temperatures and pressures. *Amer. Jour. Science*, 281, 735-767
- KERRICH, R. (1989): Lithophile element systematics of gold vein deposits in archaean greenstone belts: Implications for source processes. en *The Geology of gold deposits: The perspective in 1989. Econ.Geol.Mon.*, 6, pp.508-519
- KERRICH, R. (1993): Preface: Perspectives on genetic models for lode gold deposits. *Mineral.Deposita*, 28-6, pp.362-365
- KERRICH, R. (1987) The stable isotope geochemistry of Au-Ag vein deposits in metamorphic rocks. *Miner. Assoc. Canada Short Course Handbook*, 13, 287-336
- KONTAK, D.J., KERRICH, R. (1995): Geological and geochemical studies of a metatubidite hosted lode gold deposit: The Beaver Dam deposit, Nova Scotia: I. Isotopic studies. *Economic Geol.*, 90-4, 885-901
- KRETSCHMAR, U., SCOTT, S.D. (1976): Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Canad.Miner.*, 14, 364-386
- KWAK, T.A.P. (1986): Fluid inclusions in skarns. *J.Metamorphic Geol.*, 4, 363-384
- KWAK, T.A.P., BROWN, W.M., ABEYSINGHE, P.B., HING, T. (1986): Fe solubilities in very saline hydrothermal fluids. Their relation to zoning in some ore deposits. *Econ.Geol.* 81-2, 447-465
- LAMBERT, R.S.J. (1959): The mineralogy and metamorphism of the Moina schists of the Morar and Knoydart districts of Inverness-shire. *Trans.Roy.Soc.Edinburgh*, 43-3, 553-566
- LATTANZI, P.F., CURTI, E., BASTOGI, M. (1989): Fluid inclusion studies on the gold deposit of the Upper Anzasca Valley, NW Alps, Italy. *Econ.Geol.*, 84-5, pp.1382-1397
- LEITCH, C.H.B., GODWIN, C.I., BROWN, T.H., TAYLOR, B.E. (1991): Geochemistry of mineralizing fluids in the Bralorne-Pioneer mesothermal gold vein deposit, British Columbia, Canada. *Econ.Geol.*, 86-2, pp.318-353
- LOCUTURA, J., TORNOS, F., FLORIDO, P., BAEZA, L. (1990): Ossa Morena Zone: Metallogeny. en 'Pre Mesozoic Geology of Iberia', Martinez, E., Dallmeyer, R.D.(ed.), Springer Verlag, pp.321-332
- LU, J., SECCOMBE, P.K. (1993): Fluid evolution in a slate-belt gold deposit: a fluid inclusion study of the Hill End goldfield, NSW, Australia. *Mineralium Deposita*, 28-5, 310-323
- LU, J., SECCOMBE, P.K., WALSHE, J.L. (1996): Conditions of chlorite growth in the Hill End goldfield, New South Wales, Australia: Some predictions and evaluations. *Canad. Mineralogist*, 34, 9-21
- MATTHAI, S.K., HENLEY, R.W., BACIGALUPO-ROSE, S., BINSS, R.A., ANDREW, A.S.,

- CARR, A.R., FRENCH, D.H., McAND (1995): Intrusion related, high temperature gold-quartz veining in the Cosmopolitan Howley metasedimentary rock-hosted gold deposit, N Territory, Australia. *Economic Geol.*, 90-5, 1012-1045
- MIKUCKI, E.J., RIDLEY, J.R. (1993): The hydrothermal fluid of Archean lode-gold deposits at different metamorphic grades: compositional constraints from ore and wall-rock alteration assemblages. *Mineral. Deposita*, 28-6, pp.469-481
- MORITZ, R.P., CHEVE, S.R. (1992): Fluid-inclusion studies of high-grade metamorphic rocks of the Ashuanipi complex, eastern Superior Province: Constraints on the retrograde P-T path and implications for gold metallogeny. *Can. J. Earth Sci.*, 29, 2309-2327
- McCREA, J.M. (1959): On the isotopic chemistry of carbonates and the paleotemperature scale. *J. Phys. Chem.*, 18, 849-857
- McQUEEN, K.G., PERKINS, C. (1995): The nature and origin of a granitoid-related gold deposit at Dargue's Reef, Major's Creek, New South Wales. *Economic Geol.*, 90-6, 1646-1662
- NADEN, J., SHEPHERD, T.J. (1989): Role of methane and carbon dioxide in gold deposition. *Nature*, 342-6251, pp.793-795
- NÄGLER, T. (1990): Sm-Nd, Rb-Sr and common lead isotope geochemistry on fine-grained sediments of the Iberian Massif. Tesis, Swiss federal Inst. Techn. Zurich, 139 pp.
- NESBITT, B.E., MUEHLENBACHS, K. (1989): Geology, geochemistry and genesis of mesothermal lode gold deposits of the Canadian Cordillera: Evidence for ore formation from evolved meteoric water. en *The Geology of gold deposits: The perspective in 1989*. *Econ. Geol. Mon.*, 6, pp.553-563
- NESBITT, B.E., MUEHLENBACHS, K., MUROWCHICK, J.B. (1989): Genetic implications of stable isotope characteristics of mesothermal Au deposits and related Sb and Hg deposits in the Canadian Cordillera. *Econ. Geol.*, 84-6, pp.1489-1506
- NGUYEN, P.T., BOOTH, S.A., BOTH, R.A., JAMES, P.R. (1989): The White Devil God deposit, Tennant Creek, Northern Territory, Australia. *Econ. Geol. Monograph* 6, pp.180-192
- NICHOLLS, J., CRAWFORD, M.L. (1985): FORTRAN programs for calculation of fluid properties from the microthermometric data on fluid inclusions. *Comp. & Geosc.*, 11-5, 619-645
- OAKES, C.S., BODNAR, R.J., SIMONSON, J.M. (1990): The system NaCl-CaCl₂-H₂O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure. *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 54, 603-610
- OAKES, C.S., SHEETS, R.W., BODNAR, R.J. (1990): (NaCl+CaCl₂ aq): phase equilibria and volumetric properties. *PANCROFI. Abstracts*, 128-132
- OHMOTO, H. (1986): Stable isotopes geochemistry of ore deposits. *Rev. Mineralogy* vol.16 *Stable isotopes in high temperature geological processes*, pp.491-555
- OHMOTO, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67-5, 551-578
- OHMOTO, H., LASAGA, A. (1982): Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1727-1745
- OHMOTO, H., RYE, R.O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon en 'Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits', Barnes, H.L., ed., 2 ed., Wiley, Nueva York, pp.509-56
- PALACIOS, R., PRIETO, R. (1921): Memoria sobre los criaderos de minerales ricos en cobre y otros, del término municipal de Cala (Huelva). *Bol. Of. Minas y Metalurgia*, 47, 1-43

- PINEDO, I. (1963): Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento Summa, Madrid
- RAHMDOR, P. (1980): The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, 2 vol., 1500 pp.
- READ, J.J., MEINERT, L.D. (1986): Gold bearing quartz vein mineralization at the Big Hurrah Mine, Seward Peninsula, Alaska. *Econ. Geol.*, 81-7, 1760-1774
- REED, M.H. (1982): Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gasses and aqueous phases. *Geochim. Cosmo. Acta*, 46, 513-528
- REED, M.H., SPYCHER, N.F. (1988): Chemical modeling of boiling, condensation, fluid-fluid mixing and water rock reaction using programs CHILLER and SOLVEQ. *Abs. Am. Chem. Soc. Sym., Chem. Mod. Aqueous systems*, 25-30.
- RITCEY, D.H., WILSON, M.R., DUNNING, G.R. (1995): Gold mineralization in the Paleozoic Appalachian orogen: Constraints from geologic, U/Pb and stable isotope studies of the Hammer Down prospect, Newfoundland. *Economic Geol.*, 90-7, 1955-1965
- ROBERT, F., BROWN, A.C. (1986): Archean gold bearing quartz veins at Sigma Mine, Abitibi Greenstone Belt, Quebec: Part II. Vein paragenesis and hydrothermal alteration. *Econ. Geol.*, 81-3, 593-616
- ROBERT, F., KELLY, W.C. (1987): Ore forming fluids in archean gold bearing quartz veins at the Sigma Mine, Abitibi greenstone belt, Quebec, Canadá. *Econ. Geol.*, 82-6, pp. 1464-1482
- ROBINSON, B.W., KUSAKABE, M. (1975): Quantitative preparation of sulphur dioxide for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analyses from sulphides by combustion with cuprous oxide. *Anal. Chem.*, 47, 1179-1181
- ROEDDER, E. (1984): Fluid inclusions. *Rev. Mineralogy*, vol. 12. *Miner. Soc. Amer.*, 644 pp.
- RUIZ, J., JONES, L.M., KELLY, W.C. (1984): Rubidium-strontium dating of ore deposits hosted by Rb-rich rocks using calcite and other common Sr-bearing minerals. *Geology*, 12, pp. 259-262
- RUSHTON, R.W., NESBITT, B.E., MUEHLENBACHS, K., MORTENSEN, J.K. (1993): A fluid inclusion and stable isotope study of Au quartz veins in the Klondike district, Yukon Territory, Canada: a section through mesothermal vein system *Economic Geol.*, 88-3, 647-678
- SASAKI, A., ISHIHARA, S. (1979): Sulfur isotopic composition of the magnetite series and ilmenite series granitoids in Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 107-115
- SCHIFFRIES, C.M. (1990): Liquid-absent aqueous fluid inclusions and phase equilibria in the system $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. *Geochim & Cosmochim Acta*, 54, 611-619
- SCHMIDT, C., ROSSO, K.M., BODNAR, R.J. (1995): Synthetic fluid inclusions: XIII. Experimental determination of PVT properties in the system $\text{H}_2\text{O} + 40 \text{ wt\% NaCl} + 5 \text{ mol\% CO}_2$ at elevated temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59-19, 3953-3959
- SCHWARTZ, M.O. (1989): Determining phase volumes of mixed $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ inclusions using microthermometric measurements. *Mineral. Deposita*, 24, 43-47
- SEWARD, T.M. (1973): Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 37, 379-399
- SHARP, Z.D., ESSENE, E.J., KELLY, W.C. (1985): A reexamination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Canad.*

- Miner., 23, 517-534
- SHENBERGER, D.M., BARNES, H.L. (1989): Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, pp.269-278
- SHEPHERD, T.J., MILLER, M.F. (1988): Fluid inclusion volatiles as a guide to tungsten deposits, SW England: Application to other Sn-W provinces in Western Europe. en 'Mineral Deposits within the European Community (Boissonnas,., Omenetto, P. Ed.) Springer Verlag, B
- SHEPHERD, T.S., RANKIN, A.H., ALDERTON, D.H.M. (1988): A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, London, 237 pp.
- SHEPPARD, S., WALSH, J.L., POOLEY, G.D. (1995): Noncarbonate, skarnlike Au-Bi-Te mineralization, Lucky Draw, New South Wales, Australia. *Economic Geol.*, 90-6, 1553-1569
- SHEPPARD, S.M.F. (1986): Characterization and isotopic variations in natural waters. en 'Stable Isotopes in high temperature geological processes', Valley, J.W., Taylor, H.P., O'Neil, J.R. (eds.), *Rev. Mineral.*, 16, 165-184
- SIBSON, R.H., MOORE, J.M., RANKIN, A.H. (1975): Seismic pumping- A hydrothermal fluid transport mechanism. *Jour. Soc. Geol. London*, 131, pp.653-659
- SIBSON, R.H., ROBERT, F., POULSON, K.H. (1988): High angle reverse faults, fluid pressure cycling and mesothermal gold deposits. *Geology*, 19, 982-985
- SILLITOE, R.H. (1989): Gold deposits in Western Pacific Island Arcs: The magmatic connection. en *The Geology of Gold deposits: The perspective in 1988. Econ. Geol. Mon.*, 6, pp.274-291
- SMITH, T.J., CROOKE, P.L., KESLER, S.E. (1984): Geochemistry of fluid inclusions from the McIntyre Hollinger Gold deposit, Timmins, Ontario, Canada. *Econ. Geol.*, 79-6, 1265-1285
- SO, C.S., YUN, S.T., SHELTON, K.L. (1995): Mesothermal gold vein mineralization of the Samdong Mine, Youngdong district, Republic of Korea. A geochemical and fluid inclusion study. *Mineralium Deposita*, 30-5, 384-396
- SPIERING, E.D., PEVIDA, L.R. (1996): Asturias: a re-emerging epithermal gold district in Northern Spain. Informe interno. Rio Narcea Gold Mines
- STERNER, S.M., BODNAR, R.J. (1991): Synthetic fluid inclusions X. Experimental determination of P-V-T-X properties in the CO₂-H₂O system to 6 kb. and 700°C. *Amer. Jour. Sci.*, 291, pp.1-54
- SWANENBERG, H.E.C. (1979): Phase equilibria in carbonic systems and their application to freezing studies of fluid inclusions. *Contr. Miner. Petrol.*, 68-3, pp.303-306
- TEIXEIRA, J.B.G., KISHIDA, A., MARIMON, M.P.C., XAVIER, R.P., McREATH, I. (1990): The Facenda Brasileiro gold deposit, Bahia, Geology, hydrothermal alteration and fluid inclusion studies. *Econ. Geol.*, 85-5, pp.990-1009
- TORNOS, F. (1990): Los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español. Modelo de caracterización petrológica, geoquímica y metalogénica. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 487 pp.
- TORNOS, F. (1993): Fluid-rock interaction in the Carro del Diablo W-Sn skarn (Spanish Central System) as deduced by C-O isotopes. en 'Current Research in geology applied to ore deposits', Fenoll, P., Torres, J., Gervilla, F. (eds.), pp.257-260
- TORNOS, F., SPIRO, B., SHEPHERD, T.J., RIBERA, F. (1997): The sandstone-hosted gold lodes of the southern West Asturian Leonese Zone (NW Spain). The role of depth in the

- genesis of the mineralizations. Chron. Recherche Miniere, m.s.
- TOULMIN, P., BARTON, P.B. (1964): A thermodynamic study of pyrite and pyrrothite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 641-671
- TOURAY, J.C. (1987): Transport et depot de l'or dans les fluides de la croûte continentale, l'apport des études d'inclusions fluides. *Chron. Rech. Min.*, 488, 43-53
- VANKO, D.A., BODNARMR, J., STERNER, S.M. (1988): Synthetic fluid inclusions: VIII: vapor saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl₂-H₂O with application to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 52, 2451-2456
- VELASCO, F. (1976): Mineralogía y metalogenia de las skarns de Santa Olalla (Huelva). Tesis Doctoral. Univ. País Vasco.
- VELASCO, F., CASQUET, C., ORTEGA, M., RODRIGUEZ, J. (1981): Indicio de vermiculita en el skarn magnésico (apokarn flogopítico) de La Garrenchosa (Sta. Olalla, Huelva). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 2, 135-149
- WALSH, J.F., KESLER, S.E., DUFF, D., CLOKE, P.L. (1988): Fluid inclusion geochemistry of the High Grade, Vein Hosted Gold ore at the Pamour Mine, Porcupine Camp, Ontario. *Econ. Geol.*, 83-7, pp.1347-1367
- WALSHE, J.L. (1986): A six component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geol.*, 81-6, 681-703
- WEIR, R.H., KERRICK, D.M. (1987): Mineralogic, fluid inclusion and stable isotope studies of several Gold mines in the Mother lode, Toulumne and Mariposa Counties, California. *Econ. Geol.*, 82-2, pp.328-334
- WYMAN, D., KERRICH, R. (1989): Archean shoshonitic lamprophyres associated with Superior Province Gold deposits: Distribution, tectonic setting, Noble metals abundances and significance for gold mineralization. en *The Geology of gold deposits: The perspective in 1989*. *Econ. Geol. Mon.*, 6, pp.651-667
- ZANG, W., FYFE, W.S. (1993): A three-stage genetic model for the Igarapé Bahia lateritic gold deposit, Carajás, Brazil. *Economic Geol.*, 88-7, 1768-1779
- ZAW, K., M HUSTON, D.L., LARGE, R.R., MERNAGH, T., HOFFMANN, C.F. (1994): Microthermometry and geochemistry of fluid inclusions from the Tennat Creek gold-copper deposits: implications for ore deposition and exploration. *Mineralium Deposita*, 29-3, 288-300
- ZHANG, X., NESBITT, B.E., MUEHLENBACHS, K. (1989): Gold mineralization in the Okanagan Valley, SE British Columbia: Fluid inclusion and stable isotope studies. *Econ. Geol.*, 84-2, pp.410-424
- ZHANG, Y., FRANTZ, J.D. (1987): Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geol.*, 98, 335-350
- ZHOU, T., DOBOS, S.K. (1995): A carbon and oxygen stable isotopic study of the siderite alteration in the Black Ridge gold deposit, Clermont, Central Queensland. *Mineral. Deposita*, 30-1, 20-29
- ZOTOV, A.V., BARANOVA, N.N., DAR'YINA, T.G., BANNYKH, L.M. (1990): The solubility of gold in aqueous chloride fluids at 350-500°C and 500- 1500 atm: Thermodynamic parameters of AuCl₂ up to 750°C and 500 atm. *Geokhimiya*, 7, pp.979-987

ANEXO 1

Análisis químicos de minerales

	SU-20	SU-21	SU-21	SU-21	SU-17	SU-17	SU-23	SU-23	SU-30	SU-30	SU-30	SU-22	SU-22	SU-4	SU-4	SU-4	SU-4	SU-4	SU-4
	P-6899	P-6900	P-6900	P-6900	P-6844	P-6844	P-6901	P-6901	T27284	T27284	T27284	T27285	T27285	T-2686	T-26864	T-2686	T-2686	T-2686	T-2686
	C5.1	C6.1	C6.2	C6.3	C.1	C2	C1	C3	C6.1	C6.2	C6.3	C1.1	C1.2	C1.1	C1.2	C4.3	C4.4	C5.1	C5.2
	Relleno tardí		Relleno muy tardío (post s			Relleno filoniano		Relleno filoniano		Relleno filon esteril		Salbanda filón		Remplazamiento min magmaticos				Relleno filon.	
	siderita	calcita	calcita	calcita	ankerit	ankerita	ankerita	ankerita	calcita	calcita	calcita	ankerita	ankerita	calcita	calcita	calcita	calcita	calcita	calcita
Grupo	1	2	2	2	4	4	4	4	5	5	5	6	6	3	3	3	3	3	3
CaO	0.04	54.00	53.30	54.60	30.10	28.30	28.30	29.00	52.20	52.50	52.20	28.50	28.50	53.00	55.40	55.00	54.60	55.10	55.50
MgO	0.00	0.10	0.40	0.20	14.30	10.80	15.50	15.70	0.90	0.90	0.90	12.60	14.80	1.30	0.03	0.00	0.10	0.08	0.00
FeO	56.80	0.80	1.20	0.40	7.50	13.80	7.40	7.80	0.90	0.90	1.00	11.70	10.00	0.60	0.08	0.20	0.10	0.10	0.10
MnO	5.10	1.30	1.30	1.10	1.60	1.70	0.60	0.60	2.20	1.90	2.20	2.50	1.30	1.10	0.60	0.90	0.90	0.20	0.30
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.04	0.07	0.02	0.07
CO2	37.99	43.78	43.81	43.99	44.82	43.50	44.03	45.05	43.86	43.91	43.92	44.84	45.45	44.08	43.93	43.85	43.60	43.52	43.82
TOTAL	99.93	99.98	100.01	100.29	98.32	98.10	95.83	98.15	100.06	100.11	100.22	100.14	100.05	100.13	100.04	99.99	99.37	99.02	99.79
(6 ox)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Ca	0.002	1.936	1.910	1.948	1.054	1.021	1.009	1.010	1.868	1.876	1.865	0.998	0.984	1.887	1.979	1.968	1.966	1.987	1.988
Mg	0.000	0.005	0.020	0.010	0.697	0.542	0.768	0.761	0.045	0.045	0.045	0.613	0.711	0.064	0.001	0.000	0.005	0.004	0.000
Fe	1.832	0.022	0.034	0.011	0.205	0.389	0.206	0.212	0.025	0.025	0.028	0.320	0.270	0.017	0.002	0.006	0.003	0.003	0.003
Mn	0.167	0.037	0.037	0.031	0.044	0.048	0.017	0.017	0.062	0.054	0.062	0.069	0.035	0.031	0.017	0.025	0.026	0.006	0.008
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001
CO3	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Xcc	0.001	0.968	0.955	0.974	0.527	0.510	0.504	0.505	0.934	0.938	0.933	0.499	0.492	0.944	0.990	0.984	0.983	0.994	0.994
Xdo	0.000	0.002	0.010	0.005	0.348	0.271	0.384	0.380	0.022	0.022	0.022	0.307	0.355	0.032	0.001	0.000	0.003	0.002	0.000
Xsid	0.916	0.011	0.017	0.006	0.103	0.194	0.103	0.106	0.013	0.013	0.014	0.160	0.135	0.008	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001
Xrod	0.083	0.018	0.018	0.016	0.022	0.024	0.008	0.008	0.031	0.027	0.031	0.035	0.018	0.015	0.008	0.013	0.013	0.003	0.004

CALCOPIRITA

Muestra	SU-14	SU-14	SU-1	SU-1	SU-26	SU-26	SU-2A	SU-2A				
Analisis	P-6832	P-6832	14cpy	PL-5	PL-2	PL-2	PL-6	PL-6				
Descripción	Relleno filoniano											
Grupo	f	f	Media	f	f	Media	f	f	Media	f	f	Media
%S	34.20	30.90	32.55	34.91	34.19	34.55	35.10	35.10	35.10	35.58	35.49	35.53
%Fe	30.60	34.10	32.35	30.21	30.61	30.41	30.35	30.35	30.35	30.97	30.92	30.94
%As	0.05	0.00	0.03	0.16	0.27	0.21	0.10	0.00	0.05	0.09	0.18	0.14
%Co	0.05	0.05	0.05	0.02	0.25	0.14	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08	0.08
%Ni	0.00	0.01	0.01	0.00	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01
%Ag												
%Cu	34.50	34.50	34.50	33.97	34.68	34.33	34.50	34.50	34.50	34.59	34.20	34.40
%Zn	0.00	0.00	0.00									
%Sb												
Total	99.40	99.56	99.48	99.27	100.07	99.67	100.05	99.95	100.00	101.31	100.84	101.07
S	2.159	2.113	2.139	2.167	2.169	2.166	2.182	2.181	2.182	2.211	2.202	2.207
Fe	0.494	0.455	0.475	0.502	0.492	0.497	0.502	0.502	0.502	0.502	0.503	0.502
As	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.251	0.258	0.254	0.247	0.252	0.249	0.249	0.249	0.249	0.248	0.244	0.245
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

ORO NATIVO

Muestra	SU-49	SU-49	SU-49	SU-51	SU-51	SU-51	SU-51	SU-51	SU-51	SU-51	SU-51	
Analisis	P-6910	P-6910	P-6910	P-6911	P-6911	P-6911	P-6911	P-6911	P-6911	P-6911	P-6911	
Descripción	C1.1.1		C1.1.2		C3.3		C1.3		C3.1 bo		C4.2 ce	
Grupo	f	f	Media	f	f	f	f	f	f	f	f	Media
%Ag	4.80	4.40	4.60			7.10	1.40	0.70	1.60	8.40	9.70	4.82
%Cu						0.10	0.02	0.10	0.03	0.10	0.08	0.07
%Hg						0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%Au	95.20	96.80	96.00	65.80	90.10	96.10	98.40	97.10	89.80	88.00	88.00	93.25
%Bi	0.00	0.00	0.00	34.20	2.70	2.50	1.80	2.90	2.20	1.90	2.33	
Ag	0.084	0.077	0.080	0.000	0.122	0.025	0.013	0.028	0.143	0.164	0.084	
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	
Hg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Au	0.916	0.923	0.920	0.671	0.851	0.951	0.968	0.944	0.835	0.817	0.893	
Bi	0.000	0.000	0.000	0.329	0.024	0.023	0.017	0.027	0.019	0.017	0.021	

ESFALERITA

Muestra	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	SU-11	SU-11	SU-11	SU-11	SU-11	SU-11	SU-11	
Analisis	P-6900	P-6900	P-6900	P-6900	P-6900	P-6900	P-6900	P-6900	P-6843	P-6843	P-6843	P-6843	P-6843	P-6843	P-6843	
Descripción	sph tardia								Masa sph+gal rara escombrera							
Grupo	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	
%S	32.60	32.10	32.80	32.60	32.30	32.60	32.20	33.60	32.60	32.50	32.10	32.20	31.10	32.30	32.30	32.60
%Zn	64.50	62.00	63.00	61.80	60.20	59.10	61.70	59.60	61.40	65.40	67.70	66.10	67.80	67.10	66.70	67.00
%Fe	2.00	4.20	2.80	4.10	4.80	5.30	3.70	5.10	4.00	0.20	0.20	0.10	0.20	0.20	0.60	0.10
%Cd	0.50	0.30	0.60	0.60	1.00	1.10	0.60	1.10	0.76	0.10	0.00	0.50	0.30	0.30	0.07	0.30
%Cu	0.10	0.05	0.03	0.00	0.06	0.07	0.10	0.04	0.06	0.09	0.09	0.10	0.04	0.08	0.30	0.00
Total	99.70	98.65	99.23	99.40	98.36	98.17	98.30	99.44	98.91	98.29	100.09	99.00	99.44	99.98	99.97	100.00
S	2.045	2.028	2.043	2.044	2.024	2.027	2.021	2.061	2.037	2.020	2.042	2.023	2.014	2.041	2.044	2.033
Zn	0.497	0.494	0.501	0.498	0.498	0.502	0.497	0.508	0.499	0.502	0.490	0.496	0.482	0.493	0.493	0.497
Fe	0.482	0.488	0.472	0.483	0.455	0.446	0.487	0.442	0.462	0.495	0.507	0.500	0.515	0.503	0.499	0.501
Cd	0.018	0.037	0.025	0.036	0.042	0.047	0.033	0.044	0.035	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.005	0.001
Cu	0.002	0.001	0.003	0.004	0.004	0.005	0.003	0.005	0.003	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001
	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000

GALENA

Muestra	SU-11	SU-11	SU-11	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	SU-21	
Analisis	P-8843	P-8843	P-8843	P-8900	P-8900	P-8900	P-8900	P-8900	P-8900	P-8900	
Analisis	C2.1	C1.1	C3.1.2	C4.3	C4.4	C4.5	C5.1	C5.2	C5.2	C5.2	
Descripción	Masa sph+gal rara escombrera			sph+gal tardia							
Grupo	1	1	1	Media	2	2	2	2	2	2	Media
%S	13.10	13.20	13.20	13.17	12.70	13.60	13.40	13.10	12.80	13.00	13.10
%Pb	85.20	83.60	84.50	84.43	87.10	86.20	87.50	87.20	85.90	86.90	86.80
%Ag	0.00	0.01	0.30	0.10	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
%Zn	0.20	0.10	0.40	0.23	0.05	0.04	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02
%Fe	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.03	0.06	0.10	0.00	0.01	0.05
%Cu	0.05	0.02	0.03	0.03	0.06	0.02	0.01	0.07	0.01	0.00	0.03
%As	0.00	0.05	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
%Sb	1.20	1.30	1.50	1.33	0.00	0.06	0.00	0.08	0.04	0.00	0.03
%Bi	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.03
Total	99.83	98.34	100.06	99.41	99.98	100.02	100.98	100.80	98.75	100.11	100.07
S	0.835	0.830	0.843	0.836	0.819	0.843	0.842	0.834	0.814	0.826	0.830
Pb	0.489	0.486	0.488	0.488	0.491	0.483	0.503	0.490	0.490	0.491	0.492
Ag	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.004	0.002	0.007	0.004	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Fe	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001
Cu	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001
As	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.012	0.013	0.015	0.013	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

MILLERITA

Muestra	SU-1	SU-1	SU-1	SU-1	SU-34	SU-34	SU-34	SU-34	SU-34		
Analisis	P-8841	P-8841	P-8841	P-8841	P-8906	P-8906	P-8906	P-8906	P-8906		
Analisis	C2.1	C2.2	fuera C	fuera C2	C1.1	C1.2	C2.1	C3.1	C3.2		
Descripción	En masas rempl.py en roca basica con cp				Roca basica poco alterada +cp rempl.py+po						
Grupo	1	1	1	Media	2	2	2	2	2	Media	
%S	35.40	35.20	35.20	35.20	35.25	35.50	36.10	35.40	36.00	35.90	35.85
%Fe	0.50	0.40	0.20	0.40	0.38	0.70	0.60	1.20	1.10	1.40	1.08
%As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%Co	0.02	0.05	0.02	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
%Ni	64.00	62.50	63.10	63.20	63.20	61.70	62.70	62.30	64.30	62.60	62.98
%Ag	0.20	0.30	0.00	0.07	0.40	0.20	0.30	0.00	0.07	0.40	0.19
%Cu	0.10	0.08	0.02	0.10	0.08	0.70	0.30	0.30	0.20	0.80	0.40
%Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
%Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.02	98.23	98.54	98.95	99.94	98.80	100.00	99.20	101.67	101.12	100.50
S	2.205	2.172	2.177	2.184	2.184	2.183	2.212	2.191	2.241	2.228	2.213
Fe	0.501	0.508	0.504	0.503	0.503	0.501	0.509	0.501	0.501	0.503	0.504
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.494	0.490	0.494	0.493	0.493	0.481	0.483	0.484	0.489	0.479	0.484
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001
Cu	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.005	0.002	0.002	0.001	0.006	0.003
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

LOELLINGITA

Muestra	SUL-5	SUL-5	SUL-5	SUL-5	SUL-5	SUL-5	SUL-5	SUL-5	
Analisis	PL2/82	PL2/93	PL2/84	PL4/94	PL4/96	PL4/99	PL4/100	PL4/101	
Descripción	Temprana pre-py con apy								
Grupo	1	1	1	1	1	1	1	1	Media
%S	1.30	5.23	3.10	2.80	5.17	1.93	1.82	1.38	2.82
%Fe	27.02	28.86	27.85	28.76	29.41	28.38	28.49	28.17	28.37
%As	70.12	65.99	68.91	69.32	65.80	70.21	70.71	71.15	69.03
%Co	0.00	0.01	0.00	0.04	0.03	0.03	0.05	0.00	0.02
%Ni	0.03	0.04	0.02	0.03	0.00	0.05	0.03	0.01	0.03
%Ag	0.07	0.16	0.16	0.09	0.13	0.09	0.13	0.13	0.12
%Cu	0.07	0.16	0.16	0.09	0.13	0.09	0.13	0.13	0.12
%Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.55	100.28	100.02	100.85	100.55	100.69	101.22	100.84	100.37
S	1.461	1.563	1.517	1.523	1.568	1.507	1.513	1.488	1.519
Fe	0.028	0.104	0.064	0.053	0.103	0.040	0.038	0.029	0.058
As	0.331	0.331	0.329	0.338	0.336	0.337	0.337	0.337	0.334
Co	0.000	0.563	0.606	0.607	0.580	0.621	0.623	0.633	0.606
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

BISMUTO NATIVO

Muestra	SU-20	SU-20	SU-51	SU-61
Analisis	P-8899	P-8899	P-8911	P-8911
Analisis	C3.2	C3.3	C1.1	C1.1
Descripción	Tardio rempl.bm		Con Au de maldonita	
Grupo	1	1	Media	Media
%S	0.07	0.00	0.04	
%Fe	0.02	0.05	0.04	
%As	0.00	0.00	0.00	
%Ag	0.00	0.00	0.00	0.01
%Cu	0.07	0.20	0.14	0.02
%Zn	0.10	0.10	0.10	
%Hg				0.00
%Au				0.09
%Sb	0.20	0.40	0.30	
%Pb	0.00	0.00	0.00	
%Bi	99.80	99.30	99.45	100.80
Total	99.99	100.05	100.02	100.92
S	0.005	0.000	0.002	0.000
Fe	0.001	0.002	0.001	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.000	0.000	0.001
Cu	0.002	0.007	0.004	0.001
Zn	0.003	0.003	0.003	0.000
Hg	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.000	0.000	0.000	0.001
Sb	0.003	0.007	0.005	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.986	0.982	0.984	0.998

ANEXO 2

Fotografías

- a. Oro con cuarzo de la Mina Sultana. Museo del ITGE.
- b. Aspecto petrográfico de la tonalita de Santa Olalla, ligeramente alterada. La biotita y cuarzo se conservan estables y la plagioclasa está alterada a sericita y clorita. x32. NP. T-27326.
- c. Aspecto de la alteración hidrotermal (silicificación y sericitización) ligada al filón principal (martillo) y otro conjugado. No hay relación entre el grosor del filón y la intensidad de alteración. Plano inclinado antiguo.
- d. Aspecto del relleno filoniano en las zonas subhorizontales, donde están las mayores potencias y leyes. Plano inclinado antiguo.
- e. Salbanda del filón definida por una masa de turmalina y sobre ésta fengita en cristales en peine. El relleno filoniano está formado por cuarzo, ankerita y sericita. x32 NP. T-26826.
- f. Aspecto petrográfico de la alteración de la salbanda del filón. ankerita / clorita + sericita / cuarzo + sericita + turmalina. La textura original queda como fantasmas. x32 NP. T-26827.
- g. Relleno hidrotermal zonado ankerita / clorita + turmalina / turmalina + cuarzo. x32 NP. T-27220.
- h. Pirita ligada a la Etapa I brechificada y cementada por cuarzo, ankerita y clorita. x32 NP. SU-12.
- i. Cuarzo de la Etapa I con deformación dúctil-frágil. x32 NC. T-26314.
- j. Calcopirita ligada a la Etapa II brechificando y cementando con estructuras de tipo *pull apart* pirita ligada a la Etapa I. x200 NP. P-6910.
- k. Grano de bismutinita remplazada por oro nativo. En el contacto hay una pequeña lámina de calcopirita. x100 NP. P-6910.
- l. Bismutinita con inclusiones de bismuto, probablemente derivado de su desestabilización tardía. En el borde hay un grano de maldonita remplazada por un intercrecimiento simplectítico de oro y bismuto. Este bismuto nativo está alterado a ocres de bismuto. x200 NP. P-6910
- m. Grano de oro con bismutinita y bismuto de la Etapa II. Es probable que el bismuto nativo sea producto de la desestabilización tardía de la bismutinita. x200 NP. P-6910.
- n. Esfalerita, galena, calcita y cuarzo en una brecha de la Etapa III. x3.2 NP. T-26820.
- o. Aspecto petrográfico del relleno hidrotermal más tardío con cuarzo remplazando antigua ankerita. x32 NC. T-26328.
- p. Cristales idiomorfos de loellingita remplazada por arsenopirita cortando junto con cuarzo a esfalerita con calcopirita accesoria de la Etapa III. x200 NP. P-6900
- q. Marcasita tardía remplazando a arsenopirita (ligada a la Etapa I) y calcopirita (Etapa II). x25 NP. P-6833.
- r. Pirita ligada a la etapa I remplazada por marcasita de la Etapa III. La marcasita también aparece en cristales idiomorfos. x25 NC. SU-13.

