

**La formación de sulfuros masivos volcanogénicos en ambientes
paleogeográficos extremos: anoxia, actividad microbiana
y precipitación de sulfuros**

**The formation of volcanogenic massive sulfide deposits in extreme paleogeographic
environments: anoxia, microbial activity and sulfide precipitation**

JESÚS IGNACIO VELASCO ACEBES



TESIS DOCTORAL

Leioa, 2020



Esta tesis doctoral también ha sido supervisada por el Dr. César Menor Salván, Profesor Ayudante Doctor del Departamento de Biología de Sistemas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alcalá.

*De lo que no se puede hablar,
es mejor callarse.*

Ludwig Wittgenstein

**La formación de sulfuros masivos volcanogénicos en ambientes
paleogeográficos extremos: anoxia, actividad microbiana
y precipitación de sulfuros**

**The formation of volcanogenic massive sulfide deposits in extreme paleogeographic
environments: anoxia, microbial activity and sulfide precipitation**

TABLA DE CONTENIDOS

- Resumen

- Abstract

- Agradecimientos

- Introducción

Objetivos de la tesis y planteamiento de la memoria

Contexto geológico

Faja Pirítica Ibérica

Sulfuros masivos volcanogénicos encajados en pizarra

Referencias

- Capítulo 1. Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide
mounds (Iberian Pyrite Belt)

Abstract

Keywords

Introduction

Geological setting of the Iberian Pyrite Belt

The shale-hosted deposits

The Sotiel-Migollas mine

Other shale-hosted deposits

The mineralization and the hosting shale

Dark shale

The carbonate ore

The banded ore

Textural evolution of the pyrite

Methodology

Sampling

Electron microprobe

Secondary ion mass spectrometry

Isotope ratio mass spectrometry

Thermal ionization mass spectrometry

Results

Mineralogical and chemical variability

Sulfur isotopes

Carbon and oxygen isotopes

Strontium isotopes

Discussion

The formation and evolution of massive sulfide mounds

Isotope stratigraphy of an exhalative mound

Conclusions

References

Supplementary material

- Capítulo 2. Variaciones isotópicas de Fe, Cu, Zn y S en los sulfuros de las mineralizaciones exhalativas, Faja Pirítica Ibérica meridional (Iron, copper, zinc and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the exhalative ore deposits, southern Iberian Pyrite Belt)

Resumen

Palabras clave

Abstract

Keywords

Introducción

Contexto geológico

Metodología

Muestreo

Ablación laser in-situ acoplada a MC-ICPMS (LA-MC-ICPMS)

Isótopos de azufre y cobre

Isótopos de hierro

Solución y ablación laser acoplada a MC-ICPMS

Isótopos de cobre y zinc

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

Isótopos de azufre

Resultados

Isótopos de azufre

Isótopos de hierro

Isótopos de cobre

Isótopos de zinc

Discusión

Influencia biogénica en el fraccionamiento isotópico de $\delta^{56}\text{Fe}$

Variaciones de $\delta^{65}\text{Cu}$ asociadas a procesos redox microbianos

Posibles factores ambientales como condicionantes de $\delta^{66}\text{Zn}$

Nuevos datos de $\delta^{34}\text{S}$ en pirita del stockwork de Tharsis

Modelo de formación de los sulfuros masivos

Conclusiones

Referencias

- Capítulo 3. Biomarcadores de plantas superiores y litogeoquímica como trazadores del ambiente deposicional de la pizarra del Struniense (Fameniense superior) en la Faja Pirítica Ibérica (Vascular plant biomarkers and lithogeochemistry as proxies for the depositional environment of the Strunian (uppermost Famennian) black shale in the Iberian Pyrite Belt)

Resumen

Palabras clave

Abstract

Keywords

Introducción

n-alcanos

Isoprenoides lineales

Pristano (Pr) (2,6,10,14-tetrametilpentadecano)

Fitano (Ph) (2,6,10,14-tetrametilhexadecano)

Escualeno (Sq) (2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosa-2,6,10,14,18,22-hexeno)

Biomarcadores de plantas superiores

Cadaleno (4-isopropil-1,6-dimetilnaftaleno)

Reteno (1-metil-7-isopropilfenantreno)

ip-iHMN: (6-isopropil-1-isohehexil-2-metilnaftaleno)

TeMN (1,3,6,7-tetrametilnaftaleno)

2-metil-reteno

Hopanos

Planteamiento del problema

Contexto geológico

Metodología

Muestreo

Extracción sólido-líquido

Extracción (1ª fase)

Desulfuración (2ª fase)

Concentración (3ª fase)

Fraccionamiento (4ª fase)

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Cromatógrafo de gases

Espectrómetro de masas

Patrones

Litogeoquímica de roca total

Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)

Isótopos de carbono y nitrógeno

Isótopos de azufre

Resultados

Biomarcadores

Litogeoquímica de roca total

Índices de alteración

Isótopos de carbono orgánico

Isótopos de nitrógeno

Isótopos de azufre

Discusión

Alteración de la pizarra encajante

Aporte de materia orgánica en Tharsis y Sotiel

Condiciones redox de la cuenca

Conclusiones

Referencias

Material suplementario

- Capítulo 4. Elementos traza en sulfuros de depósitos VMS encajados en pizarra de la Faja Pirítica Ibérica (Trace elements in sulfide minerals from the shale-hosted VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt)

Resumen

Palabras clave

Abstract

Keywords

Introducción

Contexto geológico

Metodología

Muestreo

Microsonda electrónica (EPMA)

Ablación laser in-situ acoplada a MC-ICPMS (LA-MC-ICPMS)

Elementos traza

Resultados

Mapas multielemento

Contenidos puntuales en elementos traza

Pirita (mineral carbonatado)

Pirrotita (mineral carbonatado)

Esfalerita (mineral carbonatado)

Calcopirita (mineral carbonatado)

Pirita (mineral bandeado)

Esfalerita (mineral bandeado)

Calcopirita (mineral bandeado)

Calcopirita (sulfuro masivo cuprífero)

Pirita (stockwork)

Pirita (pizarra)

Calcopirita (pizarra)

Discusión

Arsénico

Cobalto y níquel

Molibdeno

Selenio

Manganeso

Visión general de la distribución de TE en los diferentes depósitos

Sotiel-Migollas

Tharsis

Lousal

Neves Corvo

Conclusiones

Referencias

Material suplementario

- General conclusions

- Apéndices

1. Mapas y secciones geológicas
2. Descripción de sondeos
3. Listado de muestras
4. Otras comunicaciones

RESUMEN

Este proyecto de investigación está orientado al estudio geoquímico del ambiente de formación de los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) localizados en el dominio sur de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), específicamente en Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo y Lousal. Estos depósitos se formaron en un corto período de tiempo cerca del límite Devónico-Carbonífero bajo unas condiciones paleogeográficas extremas. El objetivo principal del trabajo ha sido caracterizar la geoquímica de los sulfuros masivos, el stockwork infrayacente y la pizarra encajante con el fin de evaluar los procesos involucrados durante la mineralización, las fuentes de fluidos, la contribución microbiana y el ambiente redox. El estudio comprende un total de 141 muestras recogidas de sondeos, cortas mineras y labores subterráneas. Se ha seguido un proceso multimetodológico que incluye catodoluminiscencia, microsonda electrónica (EPMA), *isotope ratio mass spectrometry* (IRMS), *secondary ion mass spectrometry* (SIMS), *thermal ion mass spectrometry* (TIMS), *laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry* (LA-MC-ICPMS), *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* (ICP-AES), extracción sólido-líquido, y *gas chromatography mass spectrometry* (GC-MS).

La geoquímica isotópica en este trabajo comprende dos tipos de procedimiento: (1) análisis in-situ de alta precisión de $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{56}\text{Fe}$ y $\delta^{65}\text{Cu}$ en sulfuros; y, (2) análisis de minerales previamente separados de $\delta^{13}\text{C}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en carbonatos, y $\delta^{65}\text{Cu}$ y $\delta^{66}\text{Zn}$ en sulfuros. Una parte significativa de esta tesis está dedicada al estudio del sulfuro masivo carbonatado, una roca característica de la zona sur de la FPI compuesta por la intercalación de sulfuros y carbonatos (dolomita a siderita) que predomina en la parte basal de las mineralizaciones en Sotiel y Tharsis. Este mineral carbonatado se interpreta como de origen biogénico, posiblemente representando tapetes microbianos fósiles

formados en la superficie de *mounds* exhalativos, que se deben tanto a la reducción biogénica de sulfato como a la degradación de materia orgánica.

La pirita, que es el sulfuro más abundante en estos depósitos, muestra una variabilidad mineralógica, textural e isotópica que refleja la evolución del sistema desde los estadios iniciales hasta los tardíos en un proceso de refinado hidrotermal. En conjunto, los análisis in-situ mediante SIMS y LA-ICPMS revelan que la pirita temprana framboidal y subhedral tiene valores de $\delta^{34}\text{S}$ más empobrecidos - hasta -45.0‰ - y un mayor rango composicional que los cristales anhedrales y euhedrales más evolucionados. El stockwork de Tharsis presenta una composición excepcionalmente negativa que promedia -50.9‰ , cuya única interpretación posible está relacionada con actividad microbiana en la subsuperficie marina. La maduración hidrotermal del *mound*, mayoritariamente controlada por la progresiva predominancia de fluidos profundos, fue coetánea con una homogeneización isotópica y aumento de los valores de $\delta^{34}\text{S}$. Los carbonatos siguen un patrón similar al descrito en la pirita; desde la dolomita temprana hasta la siderita tardía existe un incremento de la ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (desde 0.70846 hasta 0.71354), la composición de $\delta^{13}\text{C}$ (entre -12.2 y -5.2‰) y de $\delta^{18}\text{O}$ (desde 14.1 hasta 27.8‰). Esta evolución geoquímica evidencia la maduración de las mineralizaciones exhalativas bajo condiciones anóxicas durante la reducción microbiana y la mezcla de fluidos.

Los isótopos no convencionales proporcionan, por primera vez, una nueva percepción sobre la influencia que tienen los procesos redox que involucran actividad de microorganismos durante la incorporación a los *mounds* de Fe^{+3} y Cu^{+2} disueltos en el agua marina modificada. Los análisis de isótopos de Fe en pirita, pirrotita y esfalerita, junto con los de Cu en calcopirita y de Zn en esfalerita mediante LA-ICPMS in-situ o con métodos previos de digestión-solución muestran que la pirita en los sulfuros masivos presenta valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ más negativos y heterogéneos (entre -2.62 y 2.58‰) que la pizarra encajante (desde -2.26 hasta 0.79‰) y el stockwork (entre -1.04 y 1.38‰). Esto es coherente con un fraccionamiento isotópico a baja temperatura ($<100\text{-}120^\circ\text{C}$) por procesos biogénicos, principalmente la reducción disimilatoria de Fe. Así, se refuerza el modelo que apoya una

importante, pero irregular, actividad biológica, en especial en los *mounds* anóxicos durante los estadios tempranos de la formación del depósito, de acuerdo con lo observado con los valores de $\delta^{34}\text{S}$. Por su parte, la influencia biogénica es menos evidente en los isótopos de Cu ($\delta^{65}\text{Cu}$ desde -1.11 hasta 0.95‰), aunque estos valores podrían igualmente reflejar una reducción microbiana. El Zn, a pesar de ser altamente demandado como nutriente, muestra una composición de $\delta^{66}\text{Zn}$ desde 0.11 hasta 1.45‰, lo que aparentemente no es indicativo de actividad biológica. El refinamiento ocurrido en los estadios finales incrementó la composición isotópica de estos sulfuros.

Como se mencionó anteriormente, el refinamiento hidrotermal se caracteriza en estas muestras por cambios mineralógicos, texturales e isotópicos graduales, tanto en los sulfuros como en los carbonatos. Sin embargo, la distribución de elementos traza (TE) como Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, Th y U analizados mediante ablación láser en diferentes sulfuros muestra variaciones no sistemáticas que parecen no estar relacionadas con la evolución textural, ni con la roca encajante ni con el depósito. La pirita concentra preferentemente la mayor parte de TE, a excepción del Cd, fijado en la esfalerita, y Se, Ag y Sn incorporados en la calcopirita. Estos TE aparecen bien como inclusiones de tamaño variable o bien como sustituciones de otros elementos en la red cristalina. Durante la etapa temprana de la formación del sistema, la precipitación de pirita primaria pudo haber condicionado la adsorción de determinados TE, tales como aquellos que estuviesen previamente disueltos en el agua anóxica modificada. La pirita de Lousal es el único sulfuro analizado que presenta una removilización y enriquecimiento de la mayoría de TE desde las texturas primarias hacia las tardías.

A través del análisis multielemental en la pizarra encajante de Sotiel, Tharsis, Neves Corvo y Lousal se ha pretendido dar un enfoque complementario al estudio de las condiciones redox de la cuenca. Los trazadores paleoambientales C_{org}/S , V/Cr, Ni/Co, Mn-Fe, Mo, U, U/Th, Ce/Ce* y Eu/Eu* sugieren, en términos generales, que la oxigenación de la cuenca osciló entre óxica y subóxica, excepto durante el período mineralizador en Tharsis, donde predominaron las condiciones anóxicas. No obstante, estos marcadores deben ser utilizados con precaución en cuencas que presenten

actividad hidrotermal, puesto que los límites establecidos originalmente en dichos marcadores pueden presentar una distorsión debido al influjo de fluidos profundos.

Las anomalías redox observadas en el horizonte mineralizado de Tharsis también han sido identificadas con geoquímica orgánica. Los biomarcadores obtenidos de la pizarra mediante extracción sólido-líquido y analizados por GC-MS (ej. alcanos, isoprenoides, indicadores de plantas superiores y hopanos) trazan los importantes cambios paleoecológicos que tuvieron lugar durante la formación de la mineralización exhalativa en el Struniense (≈ 359 Ma). Esta crisis estuvo presumiblemente relacionada con el evento de extinción masiva Hangenberg (Fameniense superior). Enormes cantidades de materia orgánica procedentes de la destrucción de plantas vasculares en el continente cercano fueron transportadas hasta una cuenca marina próxima y metabolizadas por microorganismos sulfato-reductores bajo condiciones anóxicas, algo que conllevó la rápida sobresaturación y precipitación de sulfuros. La concentración media de carbono orgánico a lo largo de la secuencia pizarrosa es relativamente baja (2.4%), algo probablemente asociado con su degradación parcial ocurrida durante la diagénesis, y muestra una composición media de $\delta^{13}\text{C}$ de -28.2‰, sin duda procedente de plantas superiores. El C_{org} también ha sido medido en dos sondeos de pizarra de Sotiel-Migollas con valores medios de $\delta^{13}\text{C}$ similares (-26.3 y -25.8‰). Por último, los resultados de N total analizados en estas secuencias de Sotiel muestran un bajo contenido ($\leq 0.08\%$) y una composición isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ muy variable, desde -5.4 hasta 12.7‰.

Las observaciones más notables de esta tesis doctoral se sintetizan en: (1) una importante contribución de microorganismos extremófilos durante los primeros estadios de formación del VMS, particularmente observado en el sulfuro masivo carbonatado, el cual registra importantes cambios mineralógicos, texturales e isotópicos; (2) la importancia del refinado hidrotermal en sistemas con un gran aporte de fluidos profundos y ricos en metales, asociado con la evolución y maduración de la mineralización; y, (3) la aplicación de los isótopos no convencionales y la geoquímica orgánica se han mostrado como un enfoque complementario útil para la exploración de depósitos minerales.

ABSTRACT

This research project is oriented to the geochemical study of the formation environment in the shale-hosted volcanogenic massive sulfide deposits (VMS) of the southern domain from the Iberian Pyrite Belt (IPB), and mainly focused on Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo and Lousal. These deposits were formed in a short time span close to the Devonian-Carboniferous boundary and under extreme paleogeographic conditions. The main goal of this work has been to characterize the geochemistry of the massive sulfides, the underlying stockwork and the host shale in order to better evaluate the mineralizing processes, the fluid sources, the microbial contribution and the redox environment at the time of mineralization. The study comprises a total amount of 141 samples collected from drillholes, open pits and underground mining. The multi-method approach includes cathodoluminescence, electron microprobe (EPMA), isotope ratio mass spectrometry (IRMS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), thermal ion mass spectrometry (TIMS), laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICPMS), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), solid-liquid extraction, and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS).

Isotope geochemistry in this work comprises two types of procedures: (1) high-precision in-situ analyses of $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{56}\text{Fe}$ and $\delta^{65}\text{Cu}$ on sulfides; and, (2) mineral separates analyses of $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ on carbonates, and $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ on sulfides. A significant part of the thesis is devoted to the study of the carbonate ore, a rock characteristic of the southern IPB and composed of layered sulfides and carbonates (dolomite to siderite) that predominates in the lower part of the Sotiel and Tharsis orebodies. The carbonate ore is interpreted as of biogenic origin, likely fossil microbial mats formed on the surface of exhalative mounds and due to coupled bacterial reduction of sulfate and degradation of organic matter.

Pyrite, as the most ubiquitous sulfide, shows a mineralogical, textural and isotopic variability that reflects the evolution from early to late stages of the system in a process of hydrothermal refining. Overall, in-situ SIMS and LA-ICPMS analyses reveal that the early framboidal and subhedral pyrite displays the most depleted $\delta^{34}\text{S}$ values - as low as -45.0‰ - and a larger compositional range than the late anhedral and euhedral crystals. The stockwork of Tharsis shows some exceptionally low values that average -50.9‰ , which can only be interpreted as related with microbial activity at the marine subsurface. The hydrothermal maturation of the mound, mostly controlled by the progressive dominance of the deep fluids in the already formed mound, was coeval with an isotopic homogenization and an increase of the $\delta^{34}\text{S}$ values. Carbonates follow a similar pattern to pyrite; from the early dolomite to the late siderite there is a systematic rise in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio (from 0.70846 to 0.71354), the $\delta^{13}\text{C}$ (from -12.2 to -5.2‰) and $\delta^{18}\text{O}$ values (from 14.1 to 27.8‰). This geochemical evolution evidences the maturation of the exhalative mineralization under anoxic conditions during microbial reduction and fluid mixing.

Unconventional isotopes provide, for the first time, new insights into the influence of microbially-driven redox processes in the incorporation of oxidized Fe and Cu dissolved in modified seawater into the mounds. The analyses of Fe isotopes on pyrite, pyrrhotite and sphalerite, Cu on chalcopyrite and Zn on sphalerite by LA-ICPMS or previous digestion-solution methods show that the pyrite in the massive sulfides displays more negative and heterogeneous $\delta^{56}\text{Fe}$ signatures (between -2.62 and 2.58‰) than the host shale (from -2.26 to 0.79‰) and the stockwork (from -1.04 to 1.38‰). This is consistent with an isotope fractionation related to low temperature ($<100\text{-}120^\circ\text{C}$) biogenically-induced redox processes, such as dissimilatory iron reduction (DIR). This reinforces the model of an important, but irregular, biologic activity, especially in the anoxic mounds during the early stages of the deposit formation, in agreement with the $\delta^{34}\text{S}$ signatures. The biogenic influence is less evident on the Cu isotopes ($\delta^{65}\text{Cu}$ from -1.11 to 0.95‰), although these signatures likely also reflect a microbial reduction. Zinc, despite being highly demanded as a nutrient, shows $\delta^{66}\text{Zn}$ values

between 0.11 and 1.45‰, and apparently not tracking biological activity. The zone refining that occurred during the late episodes increased the isotope composition of the sulfides.

As mentioned before, hydrothermal refining is characterized by gradual mineralogical, textural and isotopic changes both in the sulfides and the carbonates. Notwithstanding, the trace element (TE) distribution of Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, Th and U measured by in-situ LA-ICPMS on different sulfides shows non-systematic variations that are unrelated neither to the textural evolution, nor the host rock or the deposit. Pyrite preferably concentrates most of the TE, except Cd, mainly fixed into the sphalerite, and Se, Ag and Sn into the chalcopyrite. These TE mostly occur as variable-sized inclusions or as substitutions on the lattice. During the early stages of the system formation, the precipitation of primary pyrite might have conditioned the adsorption of several TE such as those already dissolved in the modified anoxic seawater. The pyrite from Lousal is the unique sulfide that shows a remobilization and enrichment of TE from primary to late textures.

In order to a complementary approach of the redox conditions in the basin, the multielemental study of the host shale of Sotiel, Tharsis, Neves Corvo, and Lousal shows a large chemical variability. The paleoenvironmental proxies C_{org}/S , V/Cr , Ni/Co , $Mn-Fe$, Mo , U , U/Th , Ce/Ce^* and Eu/Eu^* suggest, in general terms, that the oxygenation of the basin oscillated from oxic to suboxic, except during the ore-forming event at Tharsis, where anoxic conditions prevailed. Nevertheless, these tracers must be used with caution in basins with hydrothermal activity, as they could be partly distorted by the inflow of hydrothermal fluids.

The redox anomaly observed in the ore-bearing level at Tharsis has been identified with organic geochemistry. The biomarkers obtained from the host shale by solid-liquid extraction and analyzed by GC-MS (e.g. alkanes, isoprenoids, higher plant biomarkers and hopanes) trace the important paleoecological changes that took place during the formation of the exhalative mineralization in the Strunian (≈ 359 Ma). This crisis was presumably related to the Hangenberg mass extinction event (Late Famennian). Large amount of organic matter from the destruction of higher

plants in the nearby continent were transported to an adjacent marine basin and metabolized by sulfate-reducing microorganisms under anoxic conditions, something that promoted the quick supersaturation and precipitation of sulfides. The average concentration of C_{org} along the sequence is relatively low (2.4%), something probably influenced by the partial degradation during diagenesis, and exhibits an average $\delta^{13}C$ value of -28.2‰, doubtless indicative of vascular plant derivation. The organic carbon has been also measured in two different drillholes of the host shale from Sotiel-Migollas and displays similar average $\delta^{13}C$ signatures (-26.3 and -25.8‰). The results of total N analyzed in Sotiel show a very low content ($\leq 0.08\%$) and a highly variable $\delta^{15}N$ composition, from -5.4 to 12.7‰.

The most outstanding remarks of this doctoral thesis are summarized into: (1) a relevant extremophile biogenic contribution during the early stages of the shale-hosted VMS formation, particularly observed in the carbonate ore, which is tracked by mineralogical, textural and isotopic changes; (2) the importance of zone refining in systems with a large input of deep and hot metal-rich hydrothermal fluids, associated to the evolution and maturation of the mineralization; and, (3) the application of unconventional isotopes and organic geochemistry as new complementary approaches for exploration of economic ores.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, os agradezco a vosotros, los directores de esta obra, Fernando Tornos y Francisco Velasco, vuestro tiempo y dedicación para la consecución de mi tesis doctoral. Ha sido duro, y largo, pero hemos llegado. Fernando, hiciste que sintiese la Faja Pirítica como mía y durante este tiempo he aprendido a tu lado cosas que no solo se encuentran en los libros - ni en las revistas de primer cuartil -. Paco, has sido el contrapunto ideal y me has aportado lo que necesitaba en cada momento. Espero que este texto sea un buen final para una dilatada carrera y te permita quitarte una pequeña espina - a la sombra de un ciruelo -. Un honor haber sido pupilo de los dos maestros por excelencia de los depósitos minerales en España. Me permito la licencia de incluir a César Menor en este primer y más importante escalón; tú me metiste en esta aventura y has contribuido tanto como para ver tu firma plasmada unas páginas atrás - siento de verdad que no haya podido ocurrir así -.

Quisiera agradecer también al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por financiar esta investigación a través del proyecto CGL-2011-23207 y la ayuda FPI BES-2012-051917. También por la concesión de las estancias breves EEBB-I-14-07980, EEBB-I-15-09166 y EEBB-I-16-10547.

Doy las gracias al Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) como entidad y, por extensión, a todo el personal por permitirme trabajar en sus instalaciones durante todos estos años. Del mismo modo, a la Universidad del País Vasco (UPV-EHU) por incluirme en su Programa de Doctorado *Cuaternario: Cambios Ambientales y Huella Humana*.

Gracias a Minas de Aguas Teñidas S.A. (MATSA), en especial a Juan Manuel Pons, Benito Caballero y Latifa Sánchez; a Somincor-Lundin Mining Corporation, en particular a Nelson Pacheco y Vitor Araujo; a Avrupa Minerals, en especial a Brian MacFarlane, por facilitarme el acceso a sondeos,

labores de interior en mina y a cielo abierto, y a cualquier otro material necesario para llevar a cabo los muestreos de roca y mineral en los depósitos de Sotiel-Migollas, Neves Corvo, Lousal y Tharsis, respectivamente.

Agradezco al GeoForschungsZentrum Potsdam (GFZ) y al personal del instrumento de *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS) Michael Wiedenbeck, Abiel Kidane, Alexander Rocholl, Robert Trumbull, Frédéric Couffignal, Uwe Dittman y Dieter Rhede.

Añado mis agradecimientos al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT) y al personal de la instalación de *Biogeoquímica de Isótopos Estables* Antonio Delgado y Arsenio Granados.

También quiero agradecer a la Memorial University of Newfoundland (MUN), a sus investigadores John Hanchar y Graham Layne, y a los técnicos de laboratorio Wanda Aylward, Marküs Walle, Glenn Piercey, Sherry Strong e Inês Nobre Silva.

No olvido al Geological Survey of Finland (GTK) y al personal del *Finland Isotope Geoscience Laboratory* Hugh O'Brien, Yann Lahaye y Ferenc Molnár.

Agradezco especialmente al *Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker* de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) y la financiación europea (FEDER y FSE), a su coordinador José Ignacio Gil Ibarguchi y a su técnica Sonia García de Madinabeitia por su apoyo técnico y humano.

Igualmente doy las gracias a la *Unidad de Geocronología del Centro de Apoyo a la Investigación de Ciencias de la Tierra y Arqueometría* de la Universidad Complutense (UCM), en particular a Carmen Galindo, José Manuel Fuenlabrada y César Casquet, al *Centro Nacional de Microscopía Electrónica*, especialmente a Alfredo Fernández, y al Instituto Geológico y Minero de España (IGME), en especial a Idoia Rosales.

Mi sincero agradecimiento a la Society for Geology applied to Mineral Deposits (SGA) por la concesión de becas para la asistencia a sus congresos en 2013, 2015 y 2017, y a la Society of Economic Geologists (SEG) por la concesión de becas Hugh McKinstry Fund en 2014 y 2016 para la realización de muestreos y analítica.

Finalmente, agradezco a Jorge Relvas, Sarah Gleeson, Joseph Magnall, Bernd Lehman, David Huston, Bruce Taylor y, muy especialmente, a Carmen Conde sus continuas aportaciones científicas y apoyo personal.

Todo aquel que no está reflejado en estos párrafos, pero que se ha cruzado en mi camino de una u otra forma, gracias por haber estado.

INTRODUCCIÓN

Objetivos de la tesis y planteamiento de la memoria

El proyecto en el que se encuadra esta investigación ha tenido como objetivo principal el estudio de las relaciones entre los sulfuros masivos encajados en pizarra de la banda sur de la Faja Pirítica Ibérica y la actividad biogénica extremófila en condiciones anaerobias que es responsable de la reducción del sulfato marino que domina en los fondos oceánicos. Para ello, se ha procedido a la caracterización geoquímica de la pizarra negra del nivel portador de la mineralización - Complejo Volcano Sedimentario (CVS) -, del propio sulfuro masivo y del stockwork en los depósitos de Sotiel-Migollas y Tharsis, en España, y Neves Corvo y Lousal, en Portugal. En base a estos objetivos, la investigación se estructura principalmente en cuatro líneas de trabajo:

- Geoquímica de isótopos estables convencionales - carbono y oxígeno de carbonatos, carbono orgánico y nitrógeno total de la materia orgánica extraída de la pizarra, y azufre de sulfuros -, no convencionales - hierro, cobre y zinc de sulfuros - y estroncio de carbonatos mediante técnicas como SIMS, IRMS, TIMS y LA-ICPMS. Con ello, se ha pretendido conocer de una forma más precisa la importancia del fraccionamiento isotópico biogénico, de los procesos redox en el sistema y del origen de los fluidos.
- Geoquímica orgánica - biomarcadores - mayoritariamente de la pizarra negra portadora de la mineralización - CVS - y de forma accesoria de la pizarra infrayacente - Grupo PQ o Filítico-Cuarcítico - mediante extracción sólido-líquido y GC-MS. El objetivo ha sido determinar el origen de la materia orgánica aportada a la cuenca marina donde se formaron estos yacimientos y realizar una interpretación paleoecológica y paleoclimática regional, así como conocer su grado de preservación y relaciones de la materia orgánica con los sulfuros masivos.

- Litogeoquímica de roca total sobre la pizarra encajante mediante ICP-AES e ICP-MS con el fin de evaluar las condiciones redox de la cuenca.
- Distribución de elementos traza en sulfuros mediante LA-ICPMS. La finalidad en este campo ha sido conocer la concentración e incorporación preferente de determinados elementos en pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita para poder ser aplicado como herramienta en la generación de modelos de yacimientos.

De acuerdo a las líneas de trabajo expuestas, la memoria de esta tesis doctoral ha sido dividida en cuatro capítulos:

- Capítulo 1 - Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt). Publicado en *Mineralium Deposita*.
- Capítulo 2 - Variaciones isotópicas de Fe, Cu, Zn y S en los sulfuros de las mineralizaciones exhalativas, Faja Pirítica Ibérica meridional (Iron, copper, zinc and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the exhalative ore deposits, southern Iberian Pyrite Belt).
- Capítulo 3 - Biomarcadores de plantas superiores y litogeoquímica como trazadores del ambiente deposicional de la pizarra del Struniense (Fameniense superior) en la Faja Pirítica Ibérica (Vascular plant biomarkers and lithogeochemistry as proxies for the depositional environment of the Strunian (uppermost Famennian) black shale in the Iberian Pyrite Belt)
- Capítulo 4 - Elementos traza en sulfuros de depósitos VMS encajados en pizarra de la Faja Pirítica Ibérica (Trace elements in sulfide minerals from the shale-hosted VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt)

El Capítulo 1 se centra en la caracterización geoquímica de los sulfuros masivos y la pizarra negra encajante de la mineralización en los depósitos de Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo y Lousal. Dentro de los sulfuros masivos se ha trabajado mayoritariamente con un tipo de mineralización muy rico en carbonatos - denominado mineral carbonatado - que se interpreta como antiguos *mounds* biogénicos formados por la acumulación de sulfuros exhalativos y mallas microbianas donde se llevaba a cabo la reducción del sulfato marino. Se ha realizado una geoquímica

isotópica de S sobre una amplia variedad textural de tipos de pirita que incluye pirita framboidal, coloforme, anhedral, subhedral y euhedral, y que se interpretan como asociados a diferentes estadios de evolución del sulfuro masivo. Además, se analizaron isótopos de C, O y Sr en los carbonatos presentes en estas rocas - que son principalmente términos de la serie dolomita-siderita - , con el fin de caracterizar su ambiente de formación. Los resultados del estudio evidencian una evolución y maduración textural e isotópica de la mineralización exhalativa durante la mezcla de dos fluidos - agua marina y fluidos hidrotermales -. Esta evolución parece ser similar a los sistemas hidrotermales submarinos actuales y confirma la importancia del refinamiento hidrotermal - *refining* - en la maduración de sulfuros masivos exhalativos.

En el Capítulo 2 se lleva a cabo el primer estudio de isótopos no convencionales de la Faja Pirítica. La combinación de la geoquímica isotópica de Fe, Cu y Zn con los isótopos de S permite sugerir, también por primera vez a escala global, que los sulfuros masivos incorporan cantidades variables de Fe y Cu fruto de la reducción microbiana en los *mounds* junto con metales predominantemente de origen hidrotermal. Las muestras estudiadas incluyen diferentes tipos de sulfuros masivos - pirítico, cuprífero, carbonatado y bandeado -, el stockwork y la pizarra encajante, que representaría las facies más distales. La pirita en los sulfuros masivos presenta unos valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ y $\delta^{65}\text{Cu}$ coherentes con un fraccionamiento asociado a procesos redox a baja temperatura (<100-120°C) que sugiere una importante actividad microbiana en los *mounds* durante los estadios tempranos de formación del depósito, al igual que ocurre con el azufre. El Zn, pese a ser un nutriente muy importante, muestra valores de $\delta^{66}\text{Zn}$ sin signos aparentes de actividad biogénica. La evolución del sistema - *refining* - pudo llevar asociado un incremento de los valores isotópicos de Fe, Cu, Zn y S que se relacionan con procesos esencialmente abiogénicos.

El Capítulo 3 comprende la distribución de biomarcadores de plantas superiores en una sección de pizarra encajante de Tharsis - edad Struniense (≈ 359 Ma) -. Las variaciones de trazadores ambientales como V/Cr y Ni/Co ligadas al incremento de estos biomarcadores confirma la existencia de importantes cambios paleoecológicos posiblemente relacionados con el evento de extinción

masiva Hangenberg, ocurrido durante el Fameniense superior. Esta crisis, al menos en el dominio sur de la Faja Pirítica, se caracterizó por la combinación de múltiples procesos biológicos y geológicos simultáneos, entre ellos el aporte de grandes cantidades de materia orgánica procedente de la destrucción de plantas superiores del continente hasta una cuenca marina próxima donde fue metabolizada por microorganismos sulfato-reductores en un ambiente anóxico. De forma complementaria, se muestran los resultados de un estudio multielemental - 60 elementos en secciones de pizarra de Sotiel, Neves Corvo y Lousal, y 27 elementos en Tharsis - que permite sugerir una fuerte variabilidad en las condiciones redox de los diferentes depósitos, destacando una mayor anoxicidad en el horizonte mineralizado de Tharsis. La preservación actual de la materia orgánica en la pizarra de Sotiel es baja, pero su homogénea composición isotópica es característica una fuente dominante de plantas superiores.

El Capítulo 4 trata la distribución de una amplia variedad de elementos traza - Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, Th y U - en los sulfuros más característicos muestreados sobre varias rocas encajantes de Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal. La pirita concentra la mayor parte de trazas, a excepción del Cd, que se encuentra fundamentalmente en la esfalerita, y del Se, Ag y Sn en la calcopirita. Su distribución está controlada en gran medida por la presencia de inclusiones de variable tamaño de sulfuros, sulfosales, rutilo, monacita, magnetita y circón. Los elementos traza incorporados en la pirita en forma de sustituciones en la red cristalina - V, Cr, Mn, Mo, Ni, Co y Se - y aquellos que forman parte de minerales metamórficos o resistatos - Ti, Zr, Th y U - aparecen generalmente en menor concentración. Durante los estadios más tempranos de formación del sistema, la precipitación de pirita primaria, mediante procesos bioquímicos de sulfato-reducción microbiana, pudo condicionar la fijación de varios de estos elementos trazapreviamente disueltos en el agua marina modificada en el fondo anóxico. La evolución de estos depósitos debió de tener asociada un importante proceso de refinado hidrotermal - *hydrothermal ore refining* - que favoreció la recristalización de los sulfuros. Sin embargo, tan solo en Lousal se ha observado una

removilización de gran parte de los elementos traza desde las texturas más tempranas hacia las más tardías.

Contexto geológico

Faja Pirítica Ibérica

La Faja Pirítica Ibérica, localizada al suroeste de España y sur de Portugal, se encuentra localizada dentro del dominio geológico Varisco de la Zona Sud Portuguesa, con una anchura aproximada de 40 km y abarcando desde Sevilla, al este, hasta Lisboa, al oeste. Está considerada una de las mayores y más prolíficas provincias metalogénicas de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) del mundo, siendo explotada desde hace 4500 años. Los depósitos están mayoritariamente formados por piritita, con concentraciones variables en sulfuros de Cu-Pb-Zn, y con Ag-Au-Co-Bi-Sn como elementos accesorios. Estos sulfuros masivos se dividen en dos grandes grupos en función del tipo de roca encajante; mientras que la zona norte está ligada espacialmente a rocas volcánicas félsicas, la zona sur se asocia con pizarra. Gran parte de estos depósitos se encuentran enraizados a un stockwork o zona de alimentación irregular por la que ascendieron los fluidos hidrotermales mineralizadores. Además, existen abundantes mineralizaciones de manganeso explotadas en los S. XIX-XX.

Numerosas investigaciones y síntesis publicadas desde la década de los 70 versan sobre muy diversas disciplinas de la geología en la Faja Pirítica (mineralogía-petrología, tectónica, paleontología, geología de yacimientos, geomicrobiología, etc.) entre las que destacan [Lecolle \(1970\)](#), [Strauss \(1970\)](#), [Arnold et al. \(1977\)](#), [Strauss et al. \(1977\)](#), [Routhier et al. \(1980\)](#), [Munha \(1983\)](#), [Strauss y Gray \(1986\)](#), [Mitsuno et al. \(1988\)](#), [Barriga \(1990\)](#), [Oliveira \(1990\)](#), [Silva et al. \(1990\)](#), [Yamamoto et al. \(1993\)](#), [Fernández-Caliani et al. \(1994\)](#), [Moreno et al. \(1996\)](#), [Sáez et al. \(1996, 1999\)](#), [Mitjavila et al. \(1997\)](#), [Thiéblemont et al. \(1997\)](#), [Leistel et al. \(1998\)](#), [Quesada \(1998\)](#), [Carvalho et al. \(1999\)](#), [Soriano y Marti \(1999\)](#), [Sánchez-España et al. \(2000, 2003\)](#), [Barrie et al. \(2002\)](#), [Solomon et al. \(2002\)](#), [Tornos et al. \(2005\)](#), [Tornos \(2006\)](#), [Tornos y Heinrich \(2008\)](#), [Rosa et al. \(2010\)](#), [Oliveira et al. \(2019\)](#).

La formación y desarrollo de la FPI tuvo lugar en el límite Devónico-Carbonífero por el choque entre un terreno alóctono, posiblemente desgajado de Laurusia, con el autóctono Ibérico durante el cierre del Océano Rheico. Esta tectónica compresiva tuvo un componente de desgarre oblicuo que permitió la compartimentación de pequeñas cuencas individuales *pull-apart* donde se formaron los depósitos de sulfuros masivos. Las rocas más antiguas son las del Grupo PQ (Fig. 1), con una secuencia alternante de pizarra y arenisca cuarcítica depositadas en una plataforma marina de poca profundidad y energía. El comienzo de la actividad volcánica e hidrotermal en la zona se asocia con la unidad del CVS (Fig. 1), que incluye paquetes de rocas volcánicas máficas y félsicas intercaladas con pizarra y sedimentos químicos.

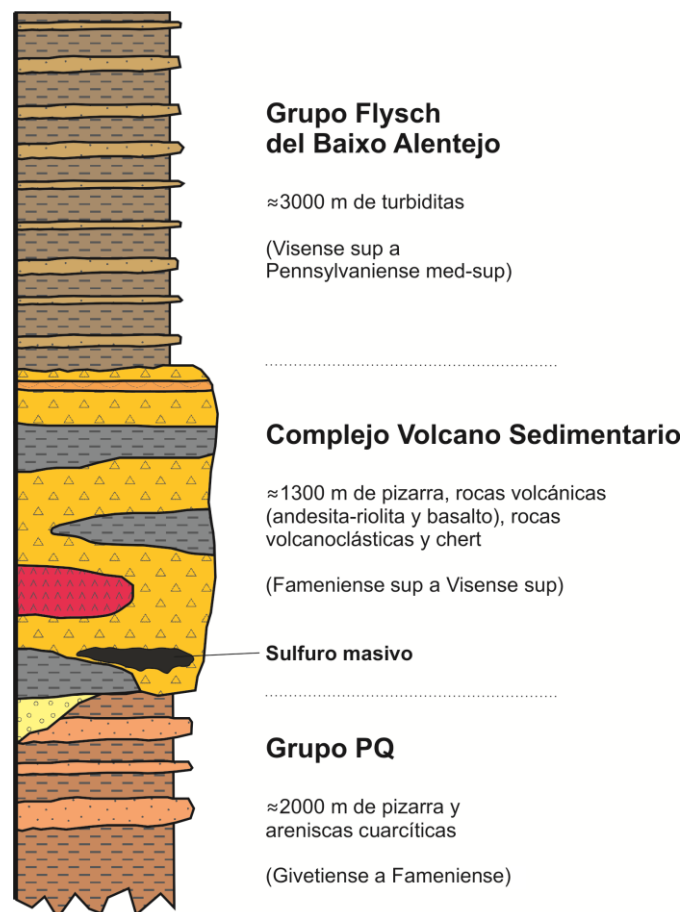


Fig 1. Columna estratigráfica tipo de la Faja Pirítica Ibérica (modificado de Tornos 2006).

Es aquí donde se desarrollan las mineralizaciones de sulfuros masivos, fundamentalmente en la zona basal, y de manganeso. Finalmente, la secuencia termina con la sedimentación del Grupo del

Baixo Alentejo ([Fig. 1](#)), formado por pizarra, arenisca y conglomerado en una secuencia turbidítica que representa el relleno final de una cuenca de antepaís durante la deformación compresiva. La orogenia Varisca provocó en todas estas secuencias un metamorfismo de grado bajo y una intensa deformación que actualmente se preserva en forma de grandes apilamientos tectónicos con una tectónica *thin-skinned* dominada por pliegues y mantos.

Sulfuros masivos volcanogénicos encajados en pizarra

Los depósitos de sulfuros masivos de la zona sur de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) encajan en la parte más basal del CVS, que se encuentra formado fundamentalmente por pizarra negra intercalada con rocas volcánicas de composición basáltica y dacítica-riolítica. Estas rocas forman desde diques subvolcánicos, domos y coladas a rocas volcanoclásticas asociadas. Seis de los nueve depósitos considerados como gigantes (>100 Mt de sulfuros masivos) en la FPI se encuentran en esta área (Tharsis, Neves Corvo, Sotiel-Migollas, Valverde, Las Cruces y Aznalcóllar) y se caracterizan por sus elevados tonelajes totales de sulfuros masivos pero bajas leyes en metales base, excepto Neves Corvo que tiene zonas con contenidos excepcionalmente elevados en Cu-Sn ([Tornos 2006](#)). Estas mineralizaciones se desarrollaron en un breve período de tiempo durante el Devónico-Carbonífero - hace aproximadamente 350-360 Ma - y, probablemente, relacionadas con el evento catastrófico asociado y abundante actividad microbiana ([Menor-Salván et al. 2010](#)).

Los sulfuros masivos se formaron mayoritariamente por exhalación de fluidos hidrotermales salinos en una cuenca de tercer orden que dieron lugar a un fluido inmiscible en un ambiente anóxico-euxínico y caliente en el fondo marino similar a una salmuera o *brine pool* ([Tornos et al. 1998](#)). Este *brine pool*, que desplazó verticalmente el agua oceánica estableciendo entre ambos un límite denominado quimioclina, fue un lugar preferente para la proliferación de importante actividad biológica y la formación de sulfuros. Los sulfuros masivos presentan abundantes estructuras de origen sedimentario y texturas primarias que sugieren que la mineralización se formó mayoritariamente por precipitación directa en fondos marinos y relacionada con procesos de sulfato-

reducción biogénica; sin embargo, en algunos depósitos hay evidencias claras de remplazamiento de barros bajo la interfase agua-sedimento. A pesar de la escasa existencia de evidencias directas de microorganismos, sí hay evidencias mineralógicas y geoquímicas que sugieren una importante actividad microbiana.

La mayor parte de los sulfuros masivos primarios y la pizarra presentan un *refining* tardío importante. Además, la geoquímica isotópica y elemental de la pizarra encajante demuestran que las condiciones anóxicas fueron temporales, cambiando en un corto período de tiempo (3-4 Ma) hacia óxicas-subóxicas una vez que la actividad hidrotermal cesó.

La deformación tardía Varisca modificó notablemente la disposición original de las mineralizaciones, produciendo la inversión tectónica de las fallas mineralizantes, el desmembramiento de los sulfuros masivos con apilamiento tectónico de los cuerpos en estructuras *ramp and flat* o el enriquecimiento en metales base. Finalmente, la erosión post-Varisca dio lugar a la exposición superficial de algunos sulfuros masivos, desarrollando principalmente grandes gossan y en menor medida enriquecimientos supergénicos.

El depósito de Sotiel-Migollas, también llamado históricamente Mina Sotiel o Mina Sotiel Coronada, es actualmente explotado por Minas de Aguas Teñidas - MATSA -. Históricamente ha sido una importante mina de sulfuros polimetálicos - Cu, Pb, Zn, Ag y Au - en la que se han trabajado tres masas - Sotiel, Sotiel Este y Migollas - desde la época romana. Tras ser explotada por compañías extranjeras, Minas de Almagregra y Ormonde Mining, la actividad minera cesó entre 2001 y 2004 como consecuencia de la caída del precio de los metales. En 2015 se procedió a la reapertura de las labores de interior gracias a la rehabilitación de la mina y al descubrimiento de una nueva masa de sulfuros masivos al este de Migollas conocida como Elvira. En los últimos 30 años se han publicado abundantes trabajos de referencia en la zona, entre los que destacan [Fernández-Caliani y González-Regalado \(1990\)](#), [Bonifazi y Gorga \(1993\)](#), [Santos et al. \(1993, 1996\)](#), [Velasco et al. \(1999\)](#), [Yanguas y Velasco \(1999, 2000\)](#), [González et al. \(2006\)](#), [Velasco-Acebes et al. \(2015, 2019\)](#), [Macías Fortes et al. \(2016\)](#) y [Gisbert et al. \(2019\)](#).

Tharsis es uno de los depósitos de sulfuros masivos más grandes y estudiados de la Faja Pirítica Ibérica (Kase et al. 1990; Oho et al. 1993; Tornos et al. 1998, 2008; Mathur et al. 1999; Mantero y Alonso-Chaves 2004; Sáez et al. 2005, 2011; Conde et al. 2009). La corta a cielo abierto de Filón Norte, junto con labores de interior, ha explotado las masas de Filón Norte, Sierra Bullones y San Guillermo, con un total de 88 Mt y leyes de 0.7% Cu y 2.7 Pb+Zn (Tornos et al. 2008). En el distrito se reconocen otros depósitos VMS menores como Almagrera, Lagunazo, y gossans como La Lapilla y Filón Sur. Los recursos minerales de Tharsis fueron explotados en origen por Tartesos y Romanos, especialmente interesados en los gossans y zonas de enriquecimiento secundario, por sus altos contenidos en Ag-Au. Ya en el S. XIX la minería de la zona se reactivó gracias a la llegada de compañías inglesas y españolas que explotaron los la piritita y los metales base de los sulfuros masivos primarios. La extracción cesó en 2000, cuando se produjo su cierre definitivo.

Neves Corvo es el mayor productor de Cu-Sn de la Faja Pirítica y uno de los mayores a nivel mundial. Actualmente se explota mediante labores de interior por Somincor, subsidiaria de Lundin Mining. El depósito incluye siete grandes lentes - Neves, Corvo, Graça, Zambujal, Lombador, Semblana y Monte Branco - y dos pequeños cuerpos - Lapa y Rosa Magra -. Según estimaciones recientes, la concentración total de sulfuros masivos asciende a 369 Mt, con un 2.1% Cu, 0.9% Pb, 4.3% Zn y 0.13% Sn - hasta 60% de SnO₂ - (Carvalho et al. 2018). El complejo depósito se encuentra ampliamente estudiado, entre otros, por Gaspar y Pinto (1991), Carvalho y Ferreira (1993), Relvas (2000, 2001, 2002, 2006a, 2006b), Gaspar (2002), Oliveira et al. (2004, 2013), Rosa et al. (2008, 2009), Inverno et al. (2015), Carvalho et al. (2018) y Li et al. (2019).

El depósito de Lousal es el menos estudiado de los cuatro en relación a publicaciones científicas. Apenas dos tesis (Strauss 1970; Fernandes 2011), algunos artículos de investigación (Matos y Oliveira 2003; Ferreira da Silva et al. 2009) y comunicaciones en congresos internacionales (Rosa et al. 2009; Rosa et al. 2010; de Oliveira et al. 2011) son las contribuciones más destacadas, al margen de otras referencias en artículos de carácter más regional. El depósito está formado por catorce pequeñas masas de sulfuros masivos alineadas a lo largo de 1.5 km (Matos y Oliveira 2003) y

cuyo tonelaje total se estimó en 50 Mt con leyes de 0.7% Cu, 0.8% Pb y 1.4% Zn (Leistel et al. 1998). Esta mina ha sido explotada en superficie e interior hasta 1988. Actualmente, parte de sus instalaciones mineras se encuentran rehabilitadas como lugar de patrimonio geológico y centro de interpretación para la educación científica y tecnológica.

Referencias

- Arnold M, Bernard AJ, Soler E (1977) Premier apport de la geochemie des isotopes du soufre à la comprehension de la genese des mineralisations pyriteuses de la province de Huelva (Espagne). *Mineral Deposita* 12:197-218.
- Barrie TC, Amelin Y, Pascual E (2002) U–Pb Geochronology of VMS mineralization in the Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita* 37:684-703.
- Barriga FJAS (1990) Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. En: Dallmeyer RD, Martínez García E (eds) *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer Berlin Heidelberg, 369-379.
- Bonifazi G, Gorga R (1993) Characterization of the complex sulfide ore of Sotiel (Spain) by scanning electron-microscopy and electron-microprobe analysis. *Scanning Microscopy* 7:1181-1193.
- Carvalho CM, Barriga FJAS, Munhá J (1999) Bimodal siliciclastic systems-The case of the Iberian Pyrite Belt. En: Barrie C, Hannington MD (eds) *Volcanic-associated massive sulfide deposits: Processes and examples in modern and ancient settings*. Soc Econ Geol.
- Carvalho P, Ferreira A (1993) Geologia de Neves-Corvo: Estado actual do conhecimento. *Simpósio de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica*, Évora, 30 pp.
- Carvalho JRS, Relvas JMRS, Pinto AMM, Frenzel M, Krause J, Gutzmer J, Pacheco N, Fonseca R, Santos S, Caetano P, Reis T, Gonçalves M (2018) Indium and selenium distribution in the Neves-Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineral Mag* 82:S5-S41.
- Conde C, Tornos F, Large R, Danyushevsky LV, Solomon M (2009) Análisis de elementos traza por LA-ICPMS en pirita de los sulfuros masivos de Tharsis (FPI). *Macla*:63-64.

de Oliveira DPS, Guimaraes FMG, Matos JX, Rosa DRN, Rosa CJP, Castelo Branco JM (2011) Gold in the Lousal mine, Iberian Pyrite Belt, Portugal. 11th SGA Biennial Meeting. Antofagasta, 757-759.

Fernandes AS (2011) Caracterização petrográfica, mineralógica e geoquímica do padrão de alteração hidrotermal a muro das massas de sulfuretos maciços do Lousal, Faixa Piritosa Ibérica. Departamento de Geologia. Universidade de Lisboa, Portugal. Tesis de máster. 218 pp.

Fernández-Caliani JC, González-Regalado ML (1990) Presencia de foraminíferos en las pizarras carboníferas de Sotiel Coronada (Huelva). Nuevos datos sobre el Complejo Volcánico-Sedimentario de la Faja Pirítica del SO de España. Bol Geol Min 101:3-8.

Fernández-Caliani JC, Mesa JM, Galán E (1994). Características del metamorfismo de bajo grado a muy bajo en la parte meridional de la Faja Pirítica (Zona Sur Portuguesa). Bol Geol Min 105:213-220.

Ferreira da Silva E, Bobos I, Matos JX, Patinha C, Reis AP, Cardoso Fonseca E (2009) Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). Appl Geochem 24:383-401.

Gaspar OC (2002) Mineralogy and sulfide mineral chemistry of Neves-Corvo ores, Portugal: Insight into their genesis. Can Mineral 40:611-636.

Gaspar OC, Pinto A (1991) The ore textures of the Neves-Corvo volcanogenic massive sulphides and their implications for ore beneficiation. Mineral mag 55:417-422.

González F, Moreno C, Sáez R, Clayton G (2002) Ore genesis age of the Tharsis Mining District (Iberian Pyrite Belt): a palynological approach. J Geol Soc London 159:229-232.

González F, Moreno C, Santos A (2006) The massive sulphide event in the Iberian Pyrite Belt: confirmatory evidence from the Sotiel-Coronada Mine. Geol Mag 143:821-827.

Inverno C, Rosa C, Matos J, Carvalho J, Castello-Branco JM, Batista MJ, Granado I, Oliveira JT, Araújo V, Pereira Z, Represas P, Solá AR, Sousa P (2015) Modelling of the Neves Corvo area. En: Weihed P (ed) 3D, 4D and Predictive Modelling of Major Mineral Belts in Europe. Chapter 11. Springer, Berlin, 231–261.

Kase K, Yamamoto M, Nakamura T, Mitsuno C (1990) Ore mineralogy and sulfur isotope study of the massive sulfide deposit of Filon Norte, Tharsis Mine, Spain. *Mineral Deposita* 25:289-296.

Lecolle M (1970) Note préliminaire sur le métamorphisme et la tectonique de la province pyritocuprifère d'Huelva (Espagne). Consequences pétrologiques. *CR Acad Sci* 270:1563-1566.

Leistel JM, Marcoux E, Thiéblemont D, Quesada C, Sánchez A, Almodóvar GR, Pascual E, Sáez R (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue. *Mineral Deposita* 33:2-30.

Li X, Zhao KD, Jiang SY, Palmer MR (2019) In-situ U-Pb geochronology and sulfur isotopes constrain the metallogenesis of the giant Neves Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 105:223-235.

Macías Fortes R, Pérez Macías JA, Carnero Ortiz F (2016) Minería antigua en Sotiel-Coronada (Calañas, Huelva). *De Re Metallica* 26:27-41.

Mantero EM, Alonso-Chaves FM (2004). Control estructural de las masas de sulfuros masivos en la corta minera de Filón Norte (Tharsis, Faja Pirítica Ibérica). *Geo-Temas* 6:81-84.

Mathur R, Ruiz J, Tornos F (1999) Age and sources of the ore at Tharsis and Rio Tinto, Iberian Pyrite Belt, from Re-Os isotopes. *Mineral Deposita* 34:790-793.

Matos JX, Oliveira V (2003) Mina do Lousal (Faixa Piritosa Ibérica) - Percurso geológico e mineiro pelas cortas e galerias da antiga mina. *IGME* 2:117-128.

Menor-Salván C, Tornos F, Fernandez-Remolar DC, Amils R (2010) Association between catastrophic paleovegetation changes during Devonian-Carboniferous boundary and the formation of giant massive sulfide deposits. *Earth Planet Sci Lett* 299:398-408.

Mitjavila J, Martí J, Soriano C (1997) Magmatic evolution and tectonic setting of the Iberian Pyrite Belt volcanism. *J Petrol* 38:727-755.

Mitsuno C, Nakamura T, Yamamoto M, Kase K, Oho M, Suzuki S, Thadeu D, Carvalho D, Arribas A (1988) Geological studies of the "Iberian Pyrite Belt" with special reference to its genetical correlation of the Yanahara ore deposits and others in the inner zone of southwest Japan. University of Yokohama, Japan, 300 pp.

Moreno C, Sierra S, Sáez R (1996) Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. *Geol Soc Spec Publ* 107:153-162.

Munhá J (1983) Low-grade regional metamorphism in the Iberian Pyrite Belt. *Com Serv Geol Port* 69:3-35.

Oho Y, Suzuki S, Mitsuno C, Beck JS (1993) Sedimentary structures of the sulfides deposits at Tharsis mine in the Iberian Pyrite Belt. *Resour Geol* 43:49-58.

Oliveira JT (1990) South Portuguese Zone: introduction. Stratigraphy and synsedimentary tectonism. En: Dallmeyer RD, Martínez García E (eds) *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer Berlin Heidelberg, 333-347.

Oliveira JT, Pereira Z, Carvalho P, Pacheco N, Korn D (2004) Stratigraphy of the tectonically imbricated lithological succession of the Neves Corvo mine area, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineral Deposita* 39:422-436.

Oliveira JT, Quesada C, Pereira Z, Matos JX, Solá AR, Rosa D, Albardeiro L, Díez-Montes A, Morais I, Inverno C, Rosa C, Relvas J (2019) South Portuguese terrane: A continental affinity exotic unit. En: Quesada C, Oliveira JT (eds) *The geology of Iberia: A geodynamic approach; volume 2: The Variscan cycle*. Springer International Publishing, 173-206.

Oliveira JT, Rosa CJP, Pereira Z, Rosa DRN, Matos JX, Inverno CMC, Andersen T (2013) Geology of the Rosário–Neves Corvo antiform, Iberian Pyrite Belt, Portugal: new insights from physical volcanology, palynostratigraphy and isotope geochronology studies. *Mineral Deposita* 48:749-766.

Quesada C (1998) A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita* 33:31-44.

Relvas JMRS (2000) Geology and metallogenesis at the Neves Corvo deposit, Portugal. Departamento de Geologia. Universidade de Lisboa, Portugal. Tesis doctoral. 319 pp.

Relvas JMRS, Barriga FJAS, Ferreira A, Noiva P, Pacheco N, Barriga G (2006) Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal. I. Geology, mineralogy, and geochemistry. *Econ Geol* 101:753-790.

Relvas JMRS, Barriga FJAS, Longstaffe FJ (2006) Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal. II. Oxygen, hydrogen, and carbon isotopes. *Econ Geol* 101:791-804.

Relvas JMRS, Barriga FJAS, Pinto A, Ferreira A, Pacheco N, Noiva P, Barriga G, Baptista R, de Carvalho D, Oliveira V, Munhá J, Hutchinson RW (2002) The Neves-Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal; impacts and future, 25 years after the discovery. En: Goldfarb R, Nielsen J (eds) *Integrated methods for discovery; global exploration in the 21st century*. Soc Econ Geol, Spec Publ, vol 9, 155-176.

Relvas JMRS, Tassinari CCG, Munhá J, Barriga FJAS (2001) Multiple sources for ore-forming fluids in the Neves Corvo VHMS Deposit of the Iberian Pyrite Belt (Portugal): strontium, neodymium and lead isotope evidence. *Mineral Deposita* 36:416-427.

Rosa C, McPhie J, Relvas JMRS (2009) The felsic volcanic centres of Neves Corvo and Lousal massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt. 10th SGA Biennial Meeting. Townsville, 484-486.

Rosa C, Rosa D, Matos J, Relvas J (2010) The volcanic-sedimentary sequence of the Lousal deposit, Iberian Pyrite Belt (Portugal). *Geophys Res Abstr* 12, p 11000.

Rosa CJP, McPhie J, Relvas JMRS (2010) Type of volcanoes hosting the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *J Volcanol Geoth Res* 194:107-126.

Rosa CJP, McPhie J, Relvas, JMRS, Pereira Z, Oliveira T, Pacheco N (2008) Facies analyses and volcanic setting of the giant Neves Corvo massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineral Deposita* 43:449-466.

Routhier P, Aye F, Boyer C, Lecolle M, Moliere P, Picot P, Roger RG (1980) Le ceinture sud-ibérique à amas sulfurés dans sa partie espagnole médiane. *Tableau géologique et métallogénique. Synthèse sur le type amas sulfurés volcano-sédimentaires*. Mem BRGM, 265 pp.

Sáez R, Almodóvar GR, Pascual E (1996) Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 11:429-451.

Sáez R, Moreno C, González F (2005) Los diques clásticos de Filón Norte (Tharsis). Interpretación en relación con la crisis finidevónica de la cuenca de la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta* 37:59-62.

Sáez R, Moreno C, González F, Almodóvar GR (2011) Black shales and massive sulfide deposits: causal or casual relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis, and Draa Sfar. *Mineral Deposita* 46:585-614.

Sáez R, Pascual E, Toscano M, Almodóvar GR (1999) The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineral Deposita* 34:549-570.

Sánchez-España J, López-Pamo E, Santofimia-Pastor E, Reyes-Andrés J, Martín-Rubí JA (2005) The natural attenuation of two acidic effluents in Tharsis and La Zarza-Perrunal mines (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain). *Environ Geol* 49:253-266.

Sánchez-España J, Velasco F, Boyce AJ, Fallick AE (2003) Source and evolution of ore-forming hydrothermal fluids in the northern Iberian Pyrite Belt massive sulphide deposits (SW Spain): evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Mineral Deposita* 38:519-537.

Sánchez-España J, Velasco F, Yusta I (2000) Hydrothermal alteration of felsic volcanic rocks associated with massive sulphide deposition in the northern Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Appl Geochem* 15:1265-1290.

Santos A, Caballero B, Prada JM (1996) Descripción geológica de los yacimientos de Sotiel-Coronada. *Bol Geol Min* 107:511-518.

Santos A, Prada JM, Rosales F (1993) Aspectos geológicos y geofísicos del yacimiento Migollas. Symposium of polymetallic sulphides of the Iberian Pyrite Belt, Evora, 1.8.1-1.8.20.

Silva JB, Oliveira JT, Ribeiro A (1990) Structural outline of the South Portuguese Zone. En: Dallmeyer RD, Martínez García E (eds) Pre-Mesozoic geology of Iberia. Springer Berlin Heidelberg, 349-362.

Solomon M, Tornos F, Gaspar OC (2002) Explanation for many of the unusual features of the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Geology* 30:87-90.

Soriano C, Martí J (1999) Facies analysis of volcano-sedimentary successions hosting massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt, Spain. *Econ Geol* 94:867-882.

Strauss GK (1970) Sobre la Geología de la provincia piritífera del Suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de piritita de Lousal (Portugal). Memoria del Instituto Geológico y Minero de España 77. 266 pp.

Strauss GK, Gray KG (1986) Base metal deposits in the Iberian Pyrite Belt. En: Friedrich G, Genkin AD, Naldrett AJ, Ridge JD, Sillitoe RH, Vokes FM (eds) Geology and metallogeny of copper deposits. Soc Geol Appl Min Dep Spec Publ no. 4. Springer Berlin, 304-324.

Strauss GK, Madel J, Fernández Alonso F (1977) Exploration practice for strata-bound volcanogenic sulphide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt: Geology, geophysics, and geochemistry. En: Klemm DD, Schneider HJ (eds) Time-and strata-bound ore deposits. Springer, 55-93.

Thiéblemont D, Pascual E, Stein G (1997) Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constraints on a metallogenic model. Mineral Deposita 33:98-110.

Tornos F (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. Ore Geol Rev 28:259-307.

Tornos F, Heinrich CA (2008) Shale basins, sulfur-deficient ore brines and the formation of exhalative base metal deposits. Chem Geol 247:195-207.

Tornos F, Casquet C, Relvas JMRS (2005) Transpressional tectonics, lower crust decoupling and intrusion of deep mafic sills: A model for the unusual metallogenesis of SW Iberia. Ore Geol Rev 27:133-163.

Tornos F, González Clavijo E, Spiro B (1998) The Filón Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt. Mineral Deposita 33:150-169.

Tornos F, Solomon M, Conde C, Spiro B (2008) Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt: Geological, lithogeochemical, and stable isotope evidence for deposition in a brine pool. Econ Geol 103:185-214.

Velasco F, Yanguas A, Sanchez-España J, Yusta I, Herrero JM (1999) A Hg-rich gold mineral association in the Migollas massive sulphide deposit from the Iberian Pyrite Belt, Spain. 5th SGA Biennial Meeting. Londres, 609-612.

Velasco-Acebes J, Tornos F, Kidane AT, Wiedenbeck M, Velasco F, Delgado A (2019) Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt). *Mineral Deposita* 54:913-934.

Yamamoto M, Kase K, Carvalho D, Nakamura T, Mitsuno C (1993) Ore mineralogy and sulfur isotopes of the volcanogenic massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Resour Geol Spec Iss*, 67-80.

Yanguas A, Velasco F (1999) Intercrecimientos simplectíticos de jaskolkiita-bournonita-galena en los sulfuros masivos del yacimiento de Migollas (Faja Pirítica Ibérica). *Bol Soc Esp Mineral*, 22-A:119-120.

Yanguas A, Velasco F (2000) Variación de los isótopos de azufre en el yacimiento de Sotiel-Migollas (Faja Pirítica Ibérica); evidencias de una fuente bacteriogénica. *Cad Lab Xeol Laxe* 25:301-303.

CAPÍTULO 1

**Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine
massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt)**

Abstract

The massive sulfide deposits of the southern Iberian Pyrite Belt (IPB) occur as shale-hosted exhalative mounds or shallow sub-seafloor replacive bodies that formed at the Devonian-Carboniferous boundary in anoxic bottoms. The geochemistry of the mineralization and the host shale from some of the major deposits, including a detailed 50 m thick section through the Migollas orebody, shows a marked textural and vertical zonation that is also reflected in the chemical, textural and isotopic variations of pyrite and carbonates. Pyrite evolves from primary framboids and colloform aggregates to late euhedral crystals, which accompanies a redistribution of the contained base metals and grain coarsening. SIMS analyses depict an extreme variability of $\delta^{34}\text{S}$ values from -42.3 to 4.4‰ with a gradual increase that is related to the textural maturation. There is also a systematic rise in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (0.70846 to 0.71354), $\delta^{13}\text{C}$ (-12.2 to -5.2‰) and $\delta^{18}\text{O}$ values (14.1 to 27.8‰) of the associated carbonates, which evolve from early dolomite to late siderite.

This evolution evidences the maturation of the exhalative mineralization during mixing between two fluids: modified seawater enriched in biogenically-derived reduced sulfur and upflowing hydrothermal fluids. Early sulfides precipitated in the seawater-mound interface. Towards the core of the mounds, there was an increasing influence of deep fluids that modified the early mineral textures and the isotopic signatures. This evolution is similar to that observed in modern submarine hydrothermal systems and confirms the importance of mound refining in the evolution of fossil exhalative mounds and the formation of economic ores.

Keywords: Volcanogenic massive sulfides, isotope geochemistry, SIMS, Iberian Pyrite Belt, microorganisms.

Introduction

Stable and radiogenic isotopes are powerful tracers of geochemical processes on Earth and can help to elucidate how ore forming events work (e.g. [Faure 1986](#); [Ohmoto 1986](#); [Kendall and Caldwell](#)

1998; Dickin 2005; Jørgensen 2006; Hoefs 2009; Greenwood et al. 2013). Volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits are ancient equivalents of sulfide-rich mineralization currently forming in submarine environments at, or close to, the seafloor, and related to the exhalation of hydrothermal fluids mixing with seawater (Humphris et al. 1995). They are characterized by the presence of abundant pyrite accompanied by base metal sulfides, sulfates and trace amounts of other minerals. The geological setting is dominated by submarine volcanic sequences with variable amounts of sedimentary rocks (Lydon 1984, 1988; Ohmoto 1996; Allen and Weihed 2002; Solomon et al. 2004; Galley et al. 2007; Huston et al. 2010; Piercey 2015; Tornos et al. 2015).

The Iberian Pyrite Belt (IPB) is arguably the largest VMS province worldwide (Tornos 2006) and includes some giant shale-hosted deposits with, sometimes, more than 100 Mt of mineralization (Barriga 1990; Sáez et al. 1996; Leistel et al. 1998; Tornos 2006). These massive sulfides share many of the features of VMS elsewhere: stratabound morphology, relationship with marine sequences rich in volcanic rocks, and deposits rooted in a stockwork with major hydrothermal alteration interpreted as a zone of circulation of upflowing hydrothermal fluids of both magmatic and connate derivation.

In this study, we present geochemical results ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ on carbonate separates, and in-situ SIMS $\delta^{34}\text{S}$ analysis on pyrite) of the host shale and the massive sulfides from various shale-hosted deposits of the IPB. Isotopes help to track the evolution and maturation of these exhalative systems and demonstrate the relevance of fluid mixing and hydrothermal refining in the formation of these orebodies.

Geological setting of the Iberian Pyrite Belt

The IPB is part of the South Portuguese Zone (SPZ), which is located in the southwestern most Iberian Massif (Fig. 1) in the Variscan Belt of Europe (Silva et al. 1990; Quesada 1998). This district includes about 80 massive sulfide deposits with more than 1750 Mt of massive sulfides and ca. 2500 Mt of mineralized stockwork (Tornos 2006). These ore deposits formed in the late Devonian-early Carboniferous (Schemerhorn 1971) in an intracontinental marine extensional basin close to an active

margin peripheral to Gondwana (Quesada 1998). The oldest recognized rocks in the IPB are shale and sandstone of the Phyllite-Quartzite (PQ) Group, deposited on a stable continental platform during the Givetian-Famennian (Schemerhorn 1971). This unit unconformably underlies the Volcanic Sedimentary Complex (VS Complex), which comprises dominant andesites to rhyolites and minor basalts. These rocks mainly occur as (crypto-)domes, volcanic flows or sills with abundant interbedded volcanoclastic rocks, shale and massive sulfides (Tornos 2006). The estimated age of the VS Complex is late Famennian to late Visean (Oliveira 1990). The sequence is completed by the Baixo Alentejo Flysch Group, a turbiditic package of late Visean to middle-late Pennsylvanian age (Oliveira 1983), which represents the filling of the basin synchronously with the southward progradation of the Variscan deformation front (Quesada 1998). The Variscan orogeny largely modified the initial architecture of the Iberian Pyrite Belt, developing a complex framework of thrusts and nappes accompanied by a very low-grade regional metamorphism (Silva et al. 1990; Quesada 1998), up to lower greenschist facies. Broadly, it increases from south to north (Munhá 1983) controlled by major shear bands (Sánchez España 2000).

The massive sulfides in the IPB are divided into two major groups of different age and environment of formation (Tornos 2006). The deposits in the northern IPB (e.g. Río Tinto, Aguas Teñidas-Magdalena, La Zarza or Aljustrel) are located in the apical part of felsic domes, dominantly formed by the replacement of the host volcanics in the middle Tournaisian (Tornos 2006). Meanwhile, those in the southern area (e.g. Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo, Lousal, Las Cruces, Aznalcóllar-Los Frailes or Masa Valverde) are shale-hosted, older (Strunian, zircon U-Pb and palynological dating; Tornos 2006 and references therein) and usually larger, but more pyrite-rich. Most deposits of both groups have a stockwork zone enclosed in hydrothermally altered volcanic and sedimentary rocks, dominantly with zoned sericite- and chlorite-rich assemblages. Silica- and carbonate-rich alteration zones are common but have a rather irregular distribution.

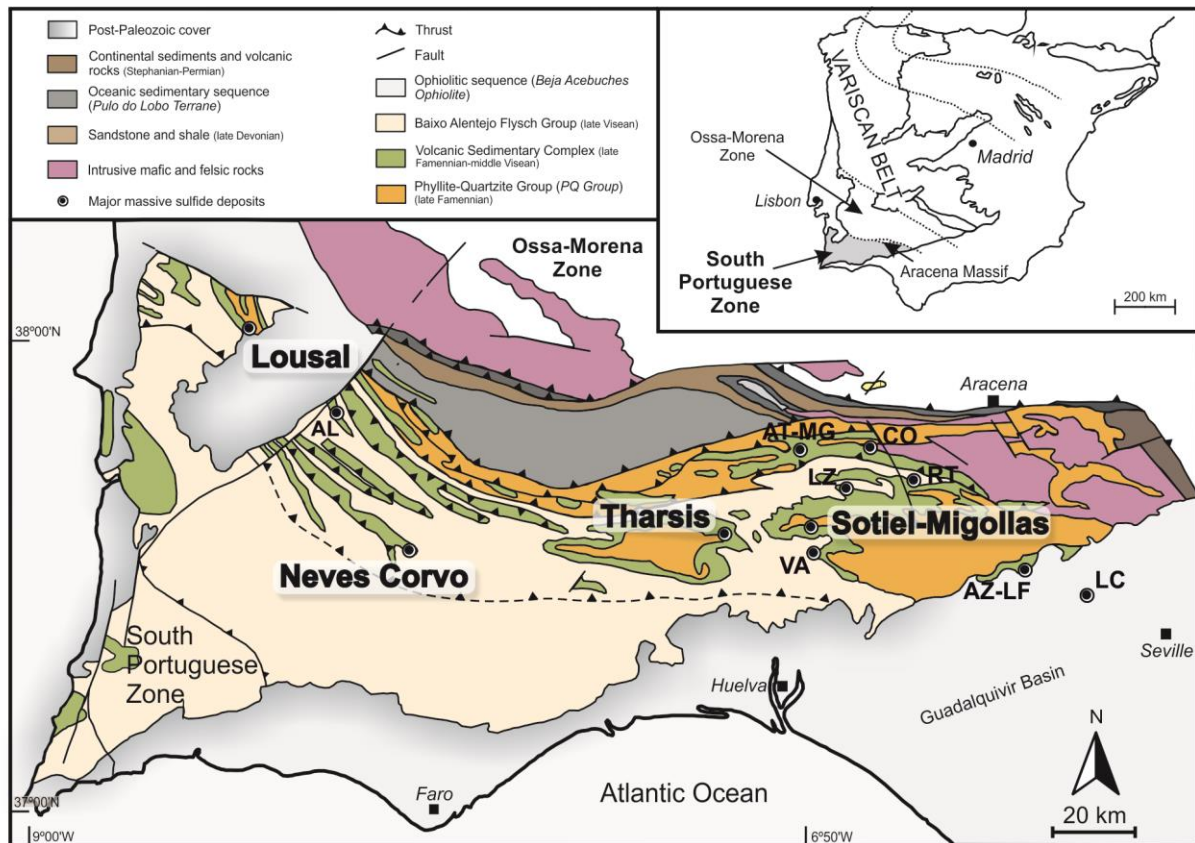


Fig 1. Geological map of the Iberian Pyrite Belt, with the location of the most representative massive sulfide deposits. The studied deposits are highlighted in bold (modified from Tornos et al 2008). AL: Aljustrel; AT-MG: Aguas Teñidas-Magdalena; AZ-LF: Aznalcóllar-Los Frailes; CO: Concepción; LC: Las Cruces; LZ: La Zarza; RT: Río Tinto; VA: Valverde.

The shale-hosted deposits

The deposits of the southern IPB formed in anoxic third order basins during the exhalation of hydrothermal fluids in a rather stable marine environment (Tornos et al. 2008; Menor-Salván et al. 2010). The mineralization is either exhalative (e.g. Tharsis or Migollas orebody in Sotiel-Migollas, Fig. 1) or replacive on the few uppermost meters of a mud-rich seafloor (Sotiel and Sotiel Este orebodies in Sotiel-Migollas). Both types mineralization grade into a large stockwork zone hosted by shale with chloritic alteration. These massive sulfides lack of hydrothermal chimneys, suggesting that exhalation of fluids on the seafloor was via diffuse venting (Tornos et al. 2008). The exhalative massive sulfides include different types of ore. A carbonate ore, with interbedded carbonates and sulfides, predominates in the lower part of the mineralization and is overlain by structureless massive sulfides showing only local banding. Sometimes, the orebodies are capped by alternating dark shale and pyrite

layers with a turbidite-like structure (banded ore).

This shale-hosted mineralization formed in a short time span of less than 1 Ma coeval with the large paleogeographic changes and the onset of volcanism taking place at the Devonian-Carboniferous boundary (Menor-Salván et al. 2010). The exhaling hot, saline fluids are interpreted to have been partially immiscible with the overlying cold seawater and formed warm (ca. 60-100°C) brine pools where the massive sulfides accumulated and were subsequently preserved (Solomon et al. 2002; Tornos et al. 2008). This environment was the locus of abundant microbial life; widespread H₂S buildup from the biogenic reduction of seawater sulfate (BSR) was related with the input of large amount of land-derived organic matter acting as electron donors for the sulfate reduction and limiting oxygen in the water column (Menor-Salván et al. 2010). The biomarkers within the shale hosting the massive sulfides show that the preserved organic matter was mostly derived from the degradation of woodland detritus and minor amounts of extremophile organisms. BSR is evidenced by overall negative $\delta^{34}\text{S}$ values (-33 to 5‰; Velasco et al. 1998; Tornos et al. 2008). This anoxic environment shows a direct relationship with the ore-forming event; oxic conditions dominated before the hydrothermal activity began and they were re-established in the water column immediately after it ceased (Tornos et al. 2008).

Coeval magmatism provided an essential heat source for the formation of these deposits, and the shale-hosted mineralization is strictly coeval with the onset of the volcanism in the area. The origin of fluids involved in the system is controversial and includes both magmatic (Barriga 1990; Relvas et al. 2001, 2006; Sánchez España et al. 2003; Solomon and Quesada 2003) fluids or water derived from or equilibrated with the underlying PQ Group or an older basement (Tornos and Heinrich 2008). However, there is little geological and geochemical evidence for linking magmatic fluids and the massive sulfides in the southern IPB.

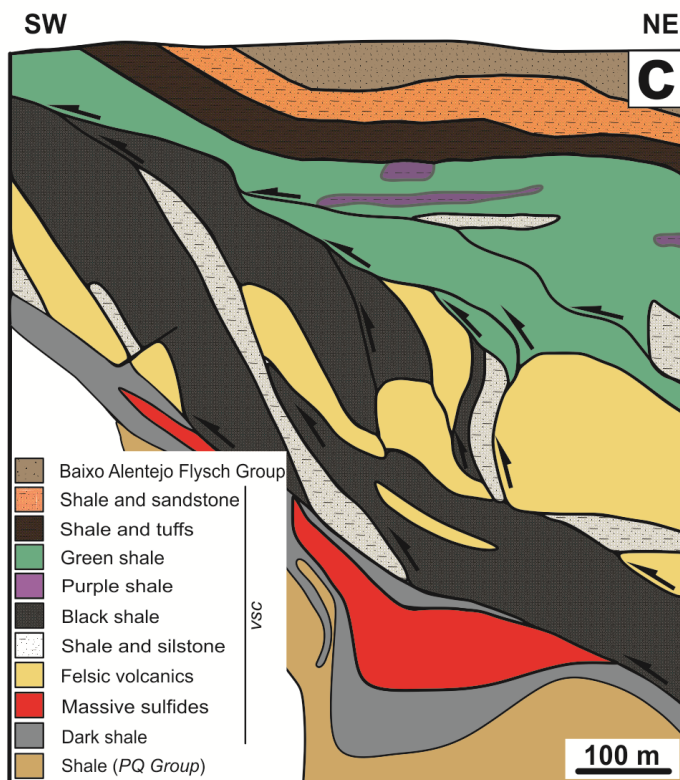
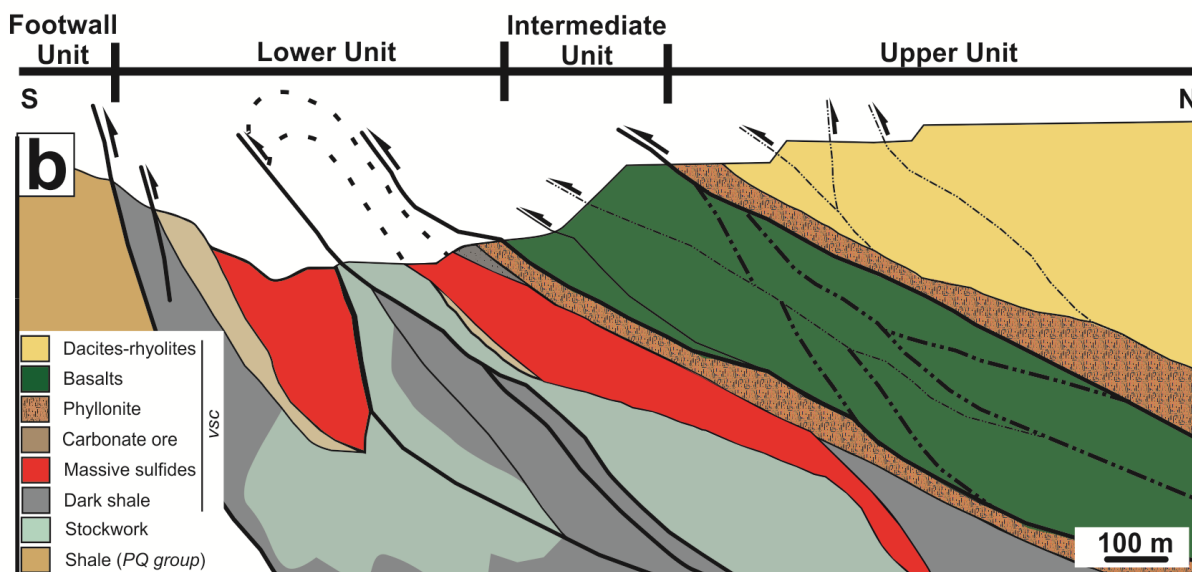
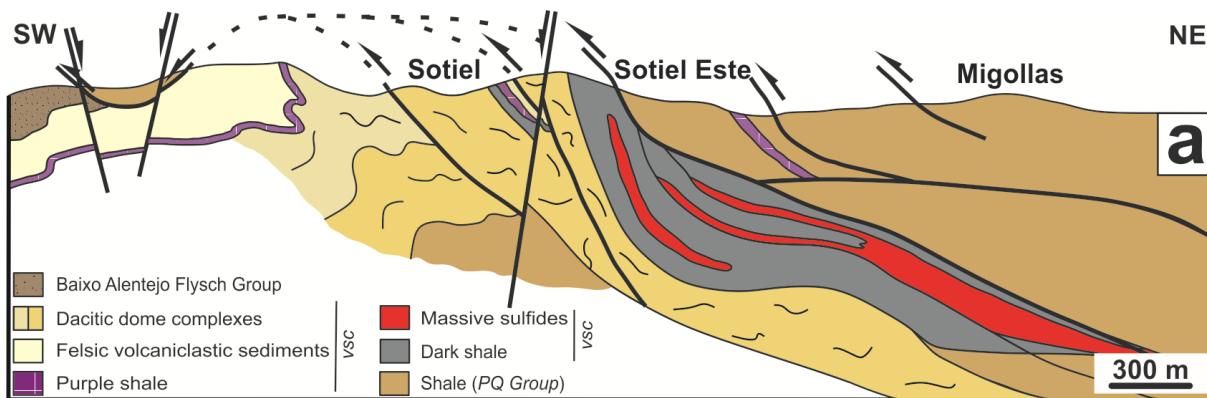
The Sotiel-Migollas mine

Sotiel-Migollas is one of the largest clusters of massive sulfide orebodies in the Iberian Pyrite Belt (IPB). Currently mined underground by Minas de Aguas Teñidas S. A. (MATSA), it originally had ca.

130 Mt of massive sulfides with an average grade of 0.7% Cu, 1.2% Pb and 2.8% Zn (Santos et al. 1993; Leistel et al. 1998) in four large stratabound orebodies (Sotiel, Sotiel Este, Migollas and Elvira, the last one recently discovered) and several small lenses occurring in an E-W corridor of up to 2 km long. Despite its major importance, these deposits have been only briefly studied (Santos et al. 1996; Yanguas and Velasco 2000; Velasco-Acebes et al. 2015; Velasco-Acebes and Tornos 2017).

Similar to the other IPB deposits, early mining of this area was oriented to the extraction of Cu oxides and carbonates of a tectonically remobilized mineralization in an open cut during the Bronze epoch. Downward workings during the Roman times, oriented to the extraction of Cu and Ag and starting in the first century B.C., reached the supergene alteration zone of the sub-outcropping massive sulfides. Roman mining left abundant remnants of slag in the area. Mines were abandoned during the decline of the Roman Empire and rediscovered in the mid-nineteenth century. In 1893, the Companhia Mineira Sotiel Coronada started the systematic development of an underground mine for the production of pyrite and copper. In 1905, the mine was sold to United Alkali and in 1941 to Unión Española de Explosivos. Re-evaluation started in the 1960's and, in 1980, the mine reopened by the state-owned Minas de Almagrera S. A., which built up a large mineralurgical plant oriented to the production of Cu-Pb-Zn concentrates and hydrosulfuric acid. In 1997, the mine was privatized and sold to Navan Resources, which continued with the operation until late 2001 after producing ca. 10 Mt of ore from the Sotiel Este orebody. The drop in prices induced the bankruptcy of the company and the mine closure. In early 2015, MATSA reopened the mine, and is still active today, producing ca. 0.55 Mt/year of ore, mainly from the Sotiel orebody.

The geology of the deposit (Fig. 2a) includes a lower unit belonging to the VS Complex that is tectonically located below a thick sequence of the PQ Group (Fig. 3a). The contact between both units likely corresponds to a major thrust of Variscan age developed in the inverse limb of a major fold.



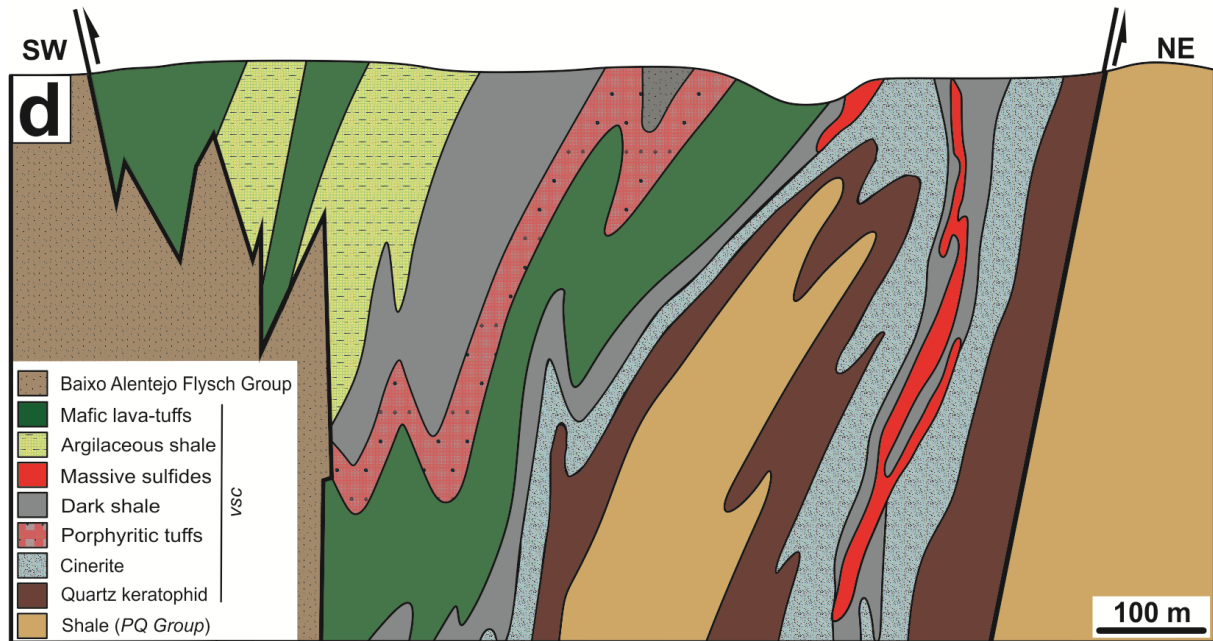


Fig 2. Geological cross sections of the studied deposits. (a) Sotiel-Migollas, showing the position of the three main orebodies (Sotiel, Sotiel Este and Migollas; based on Santos et al. 1996 and González et al. 2006), the recently discovered Elvira orebody is not represented; (b) Filón Norte orebody, Tharsis showing the relationship of the massive sulfides with the host shale and related stockwork (modified from Tornos et al. 2008); (c) Lombador orebody from Neves Corvo (modified from Somincor-Lundin Mining, pers. comm.); and (d) Lousal deposit (modified from Matos and Oliveira 2003).

The VS Complex includes a sequence of several hundred meters thick of dominantly felsic volcanic rocks with abundant lateral changes and, in its structural hanging wall, a 400 m thick unit of dark shale that is the host to the massive sulfides. This shale is locally carbon-rich, showing a conspicuous cm-thick sedimentary layering, sparse levels of volcanoclastic sandstone of dacitic composition, some layers of quartz-rich sandstone and abundant disseminated to stratiform pyrite; locally, there are bodies of likely sedimentary breccias with chloritized fragments supported by an unaltered shale, something that suggests syndepositional reworking of already altered rocks, likely mass flows related to a fault scarp.

Discontinuous lenses of glass-rich breccias, interpreted as pumice breccia, cap the massive-sulfide-hosting shale. In the direct structural footwall to the massive sulfide the shale hosts a discontinuous layer of black limestone with organic matter and disseminated pyrite. The age of the host shale is Strunian, similar to that of other shale-hosted deposits in the southern Iberian Pyrite Belt

(González et al. 2006).

The felsic rocks below the massive sulfides are dominated by dacite, which forms dome complexes with a coherent core and large deposits of transported hyaloclastite. The immediate structural footwall is dominated by shale with abundant layers of volcanoclastic sandstone of felsic derivation. It includes large bodies of breccia with cm-sized fragments of dacite with cusped shapes and abundant glass shards with fragments of massive sulfides in a groundmass of shale (Fig. 3g). These rocks are interpreted as peperites formed during the intrusion of felsic rocks in water-saturated unconsolidated sediments that already included massive sulfides (White et al. 2000; Busby 2005). This felsic sequence shows abundant intercalations of mafic rocks, likely submarine lava flows, related volcanoclastic rocks and subvolcanic sills that become gradually more abundant towards the structural footwall. All these volcanic rocks are situated below the massive sulfides lack hydrothermal alteration and only the peperites host some alteration with replacement of the volcanic fragments by quartz, sericite and pyrite. However, the few layers interbedded with the shale show a conspicuous replacement by illite and pyrite.

The PQ Group forms the structural hanging wall. These rocks, older than the massive sulfides, have been thrust over the VS Complex during the Variscan orogeny (Fig. 2a). Here, the PQ Group includes a monotonous sequence of shale and quartz-rich sandstone with only some minor lenses of limestone, and is crosscut by abundant sills and dykes of microdiorite (Fig. 3b).

The massive sulfides occur at depths between near surface to ca. 700 m depth as large stratabound lenses up to 80-100 m thick. The mineral assemblage is dominated by massive pyrite with variable amounts of chalcopyrite, sphalerite and galena, lesser amounts of arsenopyrite, pyrrhotite, magnetite and tetrahedrite-tennantite, as well as trace amounts of sulfosalts (boulangerite, bournonite, jaskolskiite and meneghinite), cassiterite, native bismuth and electrum (Bonifaci and Gorga 1993; Marcoux et al. 1996; Velasco et al. 1999; Yanguas and Velasco 1999).

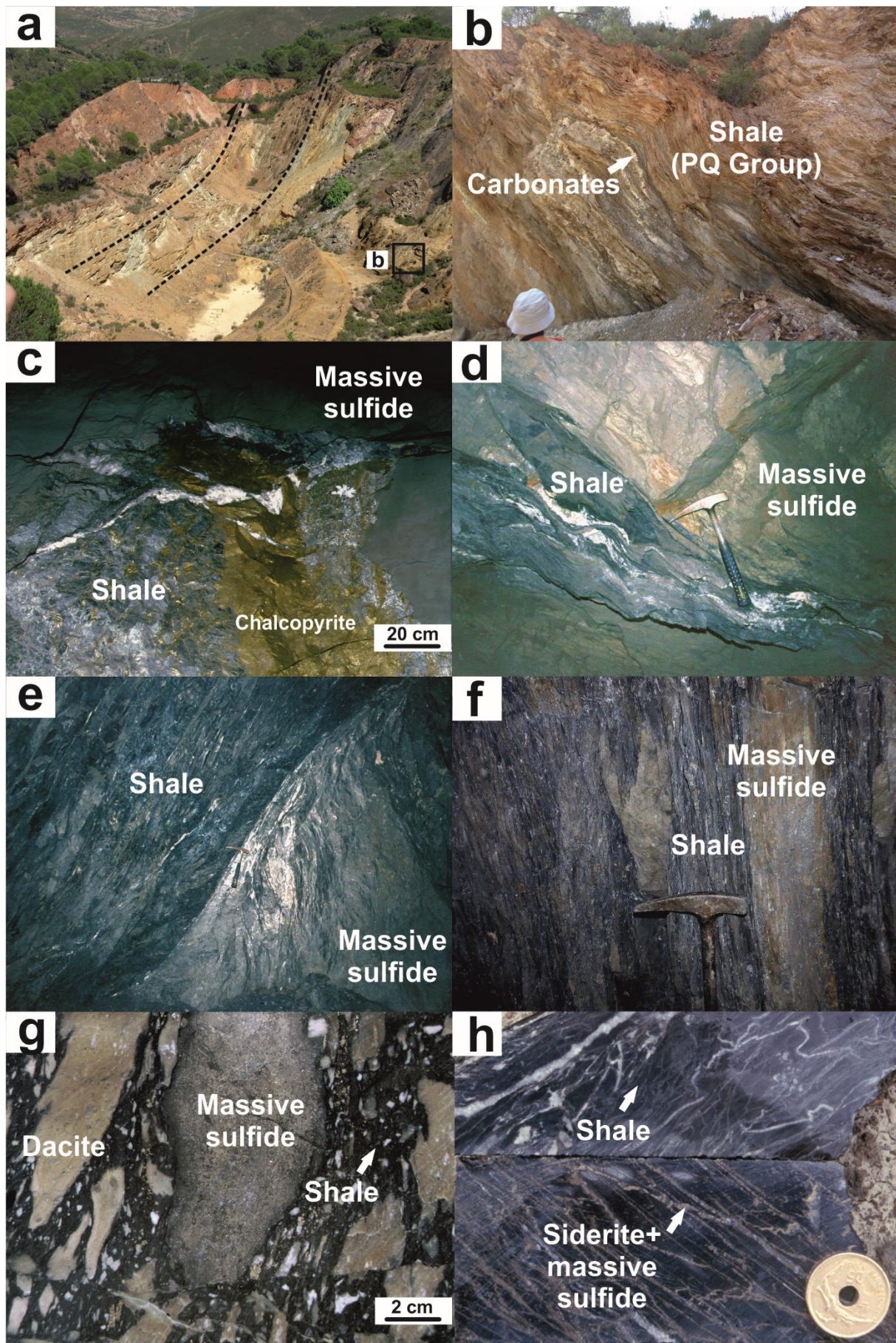


Fig 3. The Sotiel Migollas deposit. (a) Overview of an old open pit in the structural hanging wall mineralization of the mineralization. Rocks from the PQ Group thrust above the VS Complex and the massive sulfides showing a ramp and flat structure accompanied of major shearing; the lines represent major shear bands; (b) Detail of the ramp and flat structures in the structural hanging wall of the mineralization, illustrating alternating shale and minor carbonate layers characteristic of the uppermost PQ Group; (c) Contact between the host shale and mineralization, with local chalcopyrite enrichment, hanging wall of the lower lens of Migollas; (d) Similar to (c), footwall of the lower lens of Migollas; (e) Massive sulfide thrust by shale, Sotiel orebody; (f) Massive sulfides replacing the host shale, central lens of the Sotiel orebody; (g) Breccia with cm-sized volcanic fragments of dacite and massive sulfides with cusped edges in a groundmass of shale, interpreted as a peperite; and (h) Stockwork in chloritized shale with abundant veins of siderite but scarce sulfides, structural hanging wall of Migollas.

The Sotiel orebody, up to 60 m thick, includes three stacked lenses labelled, from hanging wall to footwall, northern, central and southern, that are separated by up to 20 m thick barren shale (Figs. 3e and 3f). Between the central and southern lenses there is a tectonic breccia cemented by chalcopyrite. At Sotiel Este (Fig. 2a), up to 40-50 m thick, the mineralization is distributed in six large stacked lenses. The Migollas cluster, the focus of this study, includes two stacked dome-shaped lenses separated by shale. The lower lens is up to 1 km long and has an average thickness of 50 m and a maximum of 120 m. The hanging wall shows a significant enrichment in Cu, as chalcopyrite (Fig. 3c), and pyrrhotite irregularly replaced by late pyrite. Immediately below this Cu-rich zone, gold (2-4 µg/g), occurs as electrum in a 20-25 m thick horizon. In some areas, there are large discordant breccia bodies with fragments of massive sulfides cemented by tetrahedrite and carbonates. The footwall shows a neat polarity of Zn-Pb zonation, with an enrichment from east to west. The upper lens is 200x250 m long, and up to 40 m thick. The eastward limit of both lenses is very sharp and, in a few meters, a massive sulfide orebody of ca. 50 m thick grades into shale (Fig. 3d). However, towards the south and west, the orebodies grade into abundant but smaller layers interbedded with shale.

The style of mineralization varies between the individual orebodies. The mineralization at Sotiel and Sotiel Este is banded and dominated by alternating layers of massive sulfides and hydrothermally altered shale (Figs. 3e and 3f). The irregular contacts and the abundance of remnants of shale within the massive sulfides indicate that most of the mineralization formed beneath the seafloor, likely replacing unconsolidated muds. However, some massive sulfides layers show graded bedding, load casts and up to 20 cm thick strata of mass flows with fragments of locally banded massive

sulfides and soft clasts of shale supported by a groundmass of fine-grained pyrite. These features suggest that, at least in part, some of the mineralization was also exhalative on the seafloor.

The mineralization at Migollas is mostly massive and with no interbedded shale. It is dominated by a siderite-rich massive sulfide (carbonate ore; see below); capping it there is a facies rich in sedimentary structures that occurs exclusively in the structural hanging wall, the banded ore. Overall, the stratiform morphology of the orebody and the presence of sedimentary structures suggest that Migollas was dominantly exhalative and deposited on the seafloor, likely proximal to the hydrothermal vent site ([Santos et al. 1996](#)).

The geologic setting and the lack of evidence of neither dissolution nor oxidation of the sulfides suggest that the mineralization of the Sotiel-Migollas deposit formed under anoxic conditions in the edge of a third order basin, with abundant mass flows controlled by the movement of active faults. As well, the absence of barite and other sulfates likely indicate a euxinic environment with no free sulfate in the local seawater.

The shale between the individual lenses of Migollas and lateral to the mineralization shows irregular chloritization and a subtle carbonate-rich alteration. The extent of this alteration is difficult to delineate since there are only a few drillholes away from the orebody. Migollas is the only orebody that shows a direct relationship with a small and sub-economic stockwork that is hosted by the rocks of the PQ Group that are located in the hanging wall. It includes a zone of pervasive chloritization with a network of abundant 1-20 cm thick veins of medium- to coarse-grained sulfides, dominantly disseminated pyrite, and abundant stratabound layers of massive pyrite ([Velasco et al. 1999](#)). The altered shale shows zones of widespread carbonatization with abundant sparsely disseminated carbonate. The stockwork also has a carbonate-rich zone with veins of coarse-grained siderite and scarce sulfides that postdate the pyrite-rich veins ([Fig. 3h](#)). Despite major deformation, the intensity of alteration seems to increase downwards towards the contact with the massive sulfides.

As occurs in other deposits of the Iberian Pyrite Belt ([Tornos et al. 1998](#); [Quesada 2001](#); [Castroviejo et al. 2011](#)), the Variscan deformation strongly modified the original architecture and

relationships between the Sotiel-Migollas orebodies. There are major southward verging thrusts and folds with ENE-WSW direction pitching to the west that delineate individual tectonic duplexes in a ramp and flat structure, and minor late faults with NNW-SSE, NNE-SSW and E-W direction. The contacts of the massive sulfides with the host shale shows evidences of only minor displacement and most of the shearing is related to the major thrusts. The principal surface of decollement was the contact between the PQ Group and the VS Complex (Fig. 3a). This contact hosts abundant mylonitic bands with lenses of mixed lithologies from both to the VC Complex and the PQ Group that show widespread chlorite and carbonate alteration. This surface also favored the widespread remobilization of the sulfides, showing abundant thin sulfide-rich veins parallel to the foliation and massive chalcopyrite concentrated along shear zones. Overthrusting of the stockworks above the massive sulfides is a quite common feature of the massive sulfides in the Iberian Pyrite Belt due to the tectonic inversion of the original feeder structures during the Variscan orogeny (Quesada 1998). Due to widespread deformation, it is difficult to ensure to which extent the different lenses were originally part of a large dismembered orebody or, in contrast, they represent individual ore bodies isolated in the basin. However, the contrasting geology between Sotiel, Sotiel Este and Migollas suggests that they were independent massive sulfide bodies.

Other shale-hosted deposits

The Tharsis deposit, which stopped mining operations in 2000, includes three thick (up to 100 m) massive sulfide lenses (Filón Norte, San Guillermo and Sierra Bullones) that are hosted by shale of the lowermost VS Complex. Tectonically these are separated by remnants of a large well-developed stockwork similar to that of Migollas and hosted by the PQ Group (Strauss et al. 1977; Tornos et al. 1998, 2008; Fig. 2b). Original resources were over 100 Mt of massive sulfides dominated by pyrite and a grade of 0.7% Cu, 0.8% Pb and 1.8% Zn (Strauss and Gray 1986) as well as an undetermined but large stockwork enriched in Co and Au (Strauss and Beck 1990).

The lowermost exhalative massive sulfides include sulfide-rich sedimentary breccias, evidence of bioturbation and ghosts of former sulfates, hematite and marcasite, suggesting that the earlier most

sulfides formed in a (sub-)oxic environment (Tornos et al. 2008). A thick (ca. 50 m) unit of carbonate ore that is overlain by up to 100 m of a monotonous, fine-grained and structureless massive pyrite caps this discontinuous basal layer. The uppermost unit is a banded ore with abundant sedimentary structures (Kase et al. 1990; Oho et al. 1993). The mineral assemblage of the deposit is similar to that of Sotiel-Migollas. The shale hosting the massive sulfides has been dated as Strunian (González et al. 2002). Eight km west of the Tharsis mine there is a small exploration shaft (Mina del Cura). The sequence here is similar to that of Tharsis but largely lacking hydrothermal alteration; it includes ca. 120 m of dark shale lacking hydrothermal alteration with only some meters thick layer of barren semi-massive pyrite (Tornos et al 2008).

The Neves-Corvo deposit includes seven large massive sulfide lenses (Corvo, Graça, Lombador - Fig. 2c -, Monte Branco, Neves, Semblana and Zambujal), and two smaller orebodies (Lapa and Rosa Magra) with a total original tonnage over 300 Mt. Along with large zones of barren pyrite there are several orebodies with significant but variable enrichment in Cu, Sn and Zn. High-grade Cu and Sn-rich zones have been already mined and current mining focusses on extraction of Zn-rich ore. The different orebodies are intercalated with felsic volcanoclastic rocks and dark shale of Strunian age (Relvas et al. 2001, 2002; Oliveira et al. 2004). The presence of vein-filling siderite formed during the late stages of the ore-forming event (Relvas et al. 2001) is likely similar to that in the carbonate ore from the Sotiel-Migollas and the Tharsis deposits. The complex structural evolution of the area has controlled the distribution of the massive sulfides and the high-grade ores that seem to be of largely tectonic origin. Despite widespread tectonization, the massive sulfides preserve abundant primary structures that suggest that the mineralization was both exhalative and replacive on underlying shale.

The mined out Lousal pyrite deposit (Fig. 2d) was hosted by a thick sequence of shale and felsic to mafic volcanoclastic rocks (Strauss et al. 1977). The original total tonnage was close to 50 Mt with 0.7% Cu, 0.8% Pb and 1.4% Zn (Strauss and Gray 1986). The mineralization comprises twelve superposed stratiform lenses, each separated by shale. The carbonate ore is here accessory and occurs as lenses within fine-grained massive sulfides (Strauss 1970). The concordance between the massive

sulfides and the host rock, the internal lamination of the ore and the presence of geopetal structures suggest that the mineralization is dominantly exhalative (Strauss 1970). The shale in the footwall of the mineralization has a pervasive chloritic hydrothermal alteration with zones enriched in dolomite-siderite (Matos and Oliveira 2003).

The mineralization and the hosting shale

Dark shale

As described above, the massive sulfides in the southern IPB are hosted by dark shale with variable hydrothermal alteration. The alteration is conspicuous in the footwall, less pervasive and irregular adjacent to the mineralization and almost nonexistent above it. Discrimination between the unaltered shale and that characterized by hydrothermal alteration is not always straightforward and that can only be done by combined petrography, XRD analyses and major element geochemistry (Supplementary Fig. 1).

The less altered shale mainly consists of a foliated groundmass of fine-grained illite \pm muscovite, sparse (<5%) framboidal pyrite (<50 μm), disperse grains of anhedral quartz, carbonates, ilmenite (altered to rutile) and zircon (Figs. 4a and 4b). It has relatively low contents of base metals (16-109 $\mu\text{g/g}$ Cu, 4-171 $\mu\text{g/g}$ Pb and 26-110 $\mu\text{g/g}$ Zn; Supplementary Table 1). The presence of a well-marked mm-thick sedimentary layering and the lack of bioturbation are indicative of a deposition in an anoxic environment (Tornos et al. 2008; Sáez et al. 2011). Despite preserving most of the original mineralogy and textures, the irregular presence of disseminated carbonates of likely hydrothermal origin suggests that these rocks were affected by a subtle alteration. In fact, no primary carbonates have been found in shale away from the zones of hydrothermal alteration in the Iberian Pyrite Belt.

Near the orebody, and especially beneath it, the shale was pervasively hydrothermally altered. Chloritic alteration is closely associated to zones of brecciation or veinlets of carbonates and sulfides \pm quartz. During chloritization the rock lost its primary layering and the illite was replaced. The new assemblage contains clinocllore \pm chamosite, variable amounts of carbonates, abundant anhedral

pyrite, and disseminated sphalerite, chalcopyrite, galena, and hydrothermal zircon. Chamosite is dominant in Lousal and clinocllore is more common in Neves Corvo and Tharsis. The carbonates occur in association with quartz and as small patches in the chlorite groundmass. The base metal contents are very variable, but usually higher than in the less altered shale (15-358 $\mu\text{g/g}$ Cu, 10-862 $\mu\text{g/g}$ Pb and 52-1001 $\mu\text{g/g}$ Zn; [Supplementary Table 1](#)).

The carbonate ore

The carbonate ore is characterized by the presence of significant amount of carbonate intergrown with sulfide and is fairly common within the massive sulfides of the southern IPB ([Strauss 1990](#); [Kase et al. 1990](#); [Tornos et al. 1998](#); [Velasco et al. 2000](#); [Tornos 2006](#)).

It includes two dominant varieties. The principal one consists of alternating submillimetric layers of zoned dolomite to ankerite and fine- to medium-grained pyrite with minor chalcopyrite, sphalerite, galena, arsenopyrite, pyrrhotite, Cu-Pb sulfosalts, chlorite, quartz, zircon and graphite ([Figs. 4c and 4d](#)). In detail, the earliest textures found on pyrite correspond to framboids or colloform aggregates that occur in isolated grains or enclosed in late pyrite, sphalerite or galena.

However, the predominant pyrite texture is fine-grained anhedral, which is inclusion free and it could well be derived from the recrystallization of earlier framboids. Most of the grains lack of any evidence of former framboids, something that suggests that they represent the fallout from the hydrothermal plumes generated during hydrothermal venting on the seafloor. These early types of pyrite recrystallized and packed into a late coarse-grained euhedral pyrite. Pyrrhotite is especially frequent in the Migollas orebody as an early phase partially replaced by pyrite.

The second variety of carbonate is commonly brecciated, and usually occurs as mm- to cm-sized angular to sub-rounded fragments. It is supported by a coarse-grained mineralogically similar assemblage to the fine-grained layered carbonate ore, with sulfides and siderite instead dolomite. The carbonate ore shows relatively low base metal concentrations (355-1150 $\mu\text{g/g}$ Cu, 730-1560 $\mu\text{g/g}$ Pb and 2290-3210 $\mu\text{g/g}$ Zn; [Supplementary Table 1](#)).

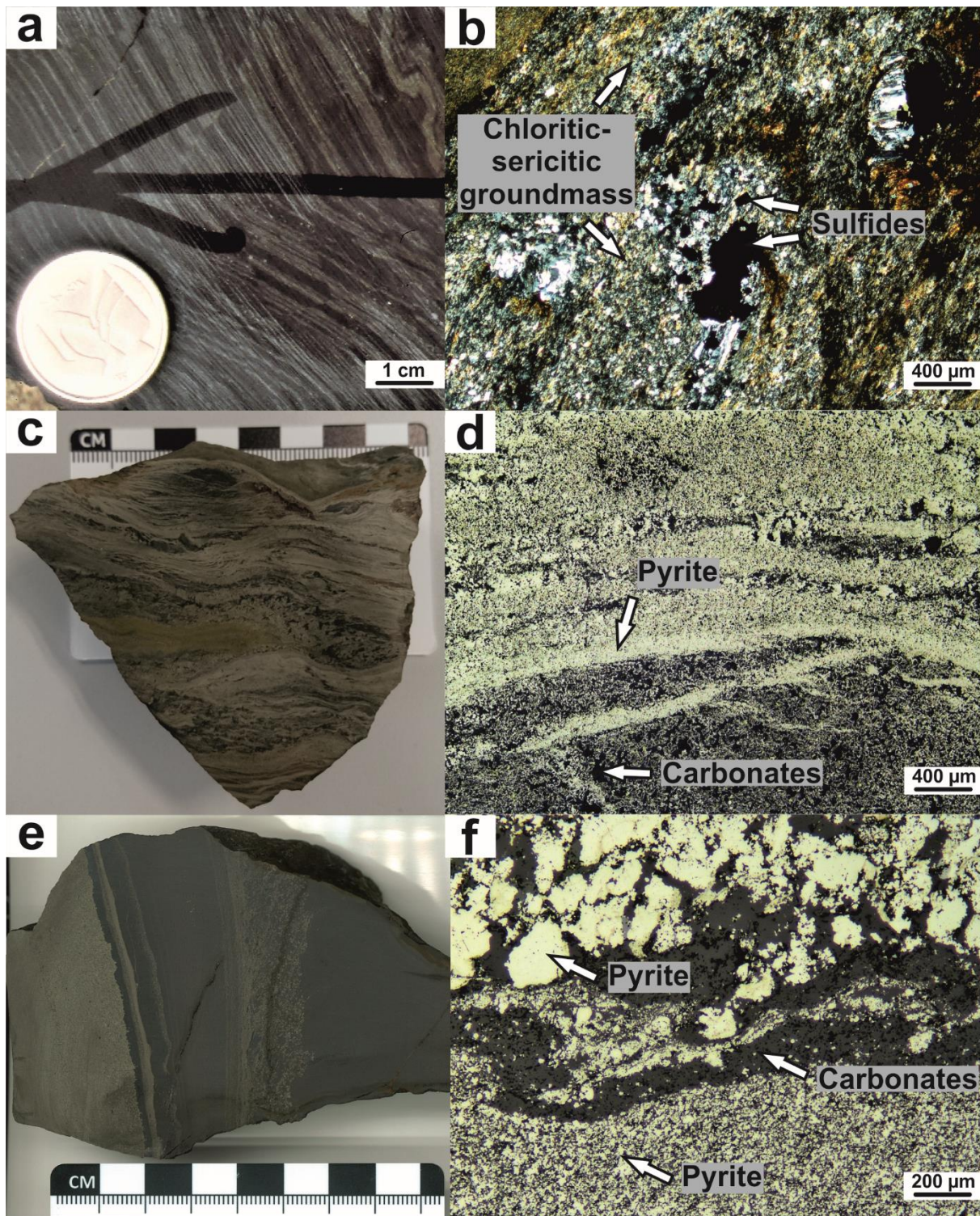


Fig 4. Representative photographs of hand specimens and thin sections of the studied lithologies. (a-b) Regional unaltered dark shale, host of the massive sulfides in the southern IPB. This shale has disseminated fine-grained anhedral pyrite and local lenticular stratabound concentrations of coarse-grained pyrite. The chloritic-sericitic groundmass hosts disseminated anhedral and euhedral pyrite; (c-d) Carbonate ore from Tharsis, comprised of alternating thin layers of sulfides, dominantly pyrite, and carbonates. Under reflected light the lamination is highlighted by the alternance of layers with fine- and coarse-grained anhedral pyrite; and (e-f) Banded ore from Tharsis, with a turbidite-like structure including a basal unit of brecciated carbonate ore, pyrite with graded bedding and shale.

However, in both Tharsis and Sotiel-Migollas it has rather constant and relatively high Au tenors (>1 µg/g; Strauss and Beck 1990; MATSA, pers. comm.). To our knowledge, this rock has not been described in VMS elsewhere. Only few VMS deposits in eastern Australia and Tasmania (Rosebery, Hercules, Mt. Chalmers, and Thalangas) and Namibia (Rosh Pinah) host mineralization enriched in carbonate. However, they are strikingly different from the carbonate ore in the IPB.

The carbonate ore has been interpreted as of biogenic origin, likely microbial mats formed on the surface of exhalative mounds (Tornos et al. 2008), which were the locus of widespread microbial activity similar to what has been described in present day systems (Moyer et al. 1995; Skirnisdottir et al. 2000; Davis and Moyer 2008). The fine-grained layers of pyrite and carbonates are likely the product of BSR related to the metabolism of chemotrophic microorganisms (Bailey et al. 2009); such a metabolism should increase the activity of dissolved CO₂ and reduced sulfur promoting the precipitation of carbonates and sulfides, respectively.

The banded ore

The uppermost unit of the massive sulfides at Tharsis, and in lesser proportions in several other deposits (e.g. Migollas, Lousal, Aznalcóllar, Las Cruces), includes a characteristic rock made of alternating dark shale (2-50 cm thick) and fine-grained sulfides (1-5 mm) (Figs. 4e and 4f). This rock has abundant sedimentary structures, such as graded bedding, syndimentary faulting, soft clasts, parallel and cross lamination, slump structures, and mass flow breccias. At Tharsis, the banded ore form sequences of 1-40 cm thick with turbidite-like features. Each of these units includes a basal zone of brecciated carbonate ore with common soft clasts of shale and a basal erosive contact; individual fragments are between 5-20 mm and are supported by pyrite and carbonate. This unit is overlain by fine- to medium-grained (20-100 µm) laminated anhedral pyrite rich in framboids. The upper zone contains very fine-grained (1-5 µm) anhedral pyrite that transitionally grades into shale with sparse framboidal and anhedral pyrite. The rock is crosscut by small veinlets with chalcopyrite, sphalerite, galena, sulfosalts, quartz and carbonates, sometimes aligned along cleavage, suggesting widespread

tectonic remobilization.

As a whole, these rocks probably formed during the growth and collapse of the biogenic mounds, probably synchronously with the reactivation of faults controlling the hydrothermal system ([Supplementary Fig. 2](#)). The basal carbonate-pyrite breccia should represent mass flows derived from the dismantling of the earlier carbonate ore, either formed by earthquake activity and/or hydrothermal explosions ([Tornos et al. 2008](#)), while the fine-grained pyrite formed during the gradual settling of suspended sulfides.

Textural evolution of the pyrite

Pyrite is, by far, the dominant mineral within the massive sulfides in the southern IPB, as is typical in VMS deposits worldwide ([Eldridge et al. 1983](#); [Lydon 1984](#); [Large 1992](#); [Ohmoto 1996](#); [Solomon et al. 2004](#); [Huston et al. 2010](#)). It shows a complex textural evolution that has been described in detail by [Kase et al. \(1990\)](#), [Oho et al. \(1993\)](#), [Velasco et al. \(1998\)](#), [Sáez et al. \(1999\)](#) and [Gaspar \(2002\)](#), among others. In this study, we have grouped pyrite in five varieties: framboidal, colloform aggregates, fine-grained anhedral, subhedral, and euhedral. The details are shown in [Supplementary Table 2](#) and [Fig. 5](#).

Firstly, the formation of sedimentary or early diagenetic framboidal pyrite ([Figs. 5a](#) and [5b](#)) likely involves the nucleation of intermediate Fe sulfides by biotic/abiotic processes in supersaturated environments ([Wilkin and Barnes 1997](#) and references therein; [Kohn et al. 1998](#); [Gong et al. 2008](#)). In sedimentary environments, the size and distribution of the framboids are related to the water redox conditions, smaller particles precipitating under extreme anoxic environments, whereas the larger ones form in dysoxic to oxic water columns ([Wilkin et al. 1996](#); [Wignall and Newton 1998](#)). The colloform textures ([Fig. 5c](#)) are considered to have formed also by rapid precipitation in open spaces, sometimes from colloidal gels. However, the environmental conditions in which they formed are still under debate ([Barrie et al. 2009](#)). The timing of growth of the fine-grained anhedral pyrite ([Figs. 5b](#) and [5d](#)) is likely to be formed by early recrystallization of the most primitive textures (e.g. framboidal and

colloform pyrite). The subhedral, and minor euhedral, grains found in Neves Corvo (Fig. 5e) are rather uncommon in the IPB, and were interpreted by Tornos and Conde (2002) as likely primary bacterial structures, on which pyrite nucleated and replaced these precursors (Strauss 1970). The subhedral pyrite also shows similarities with recrystallized framboids. Euhedral crystals (Fig. 5f) are considered to be formed during the late stages of pyrite evolution and related with extensive recrystallization of former pyrite grains.

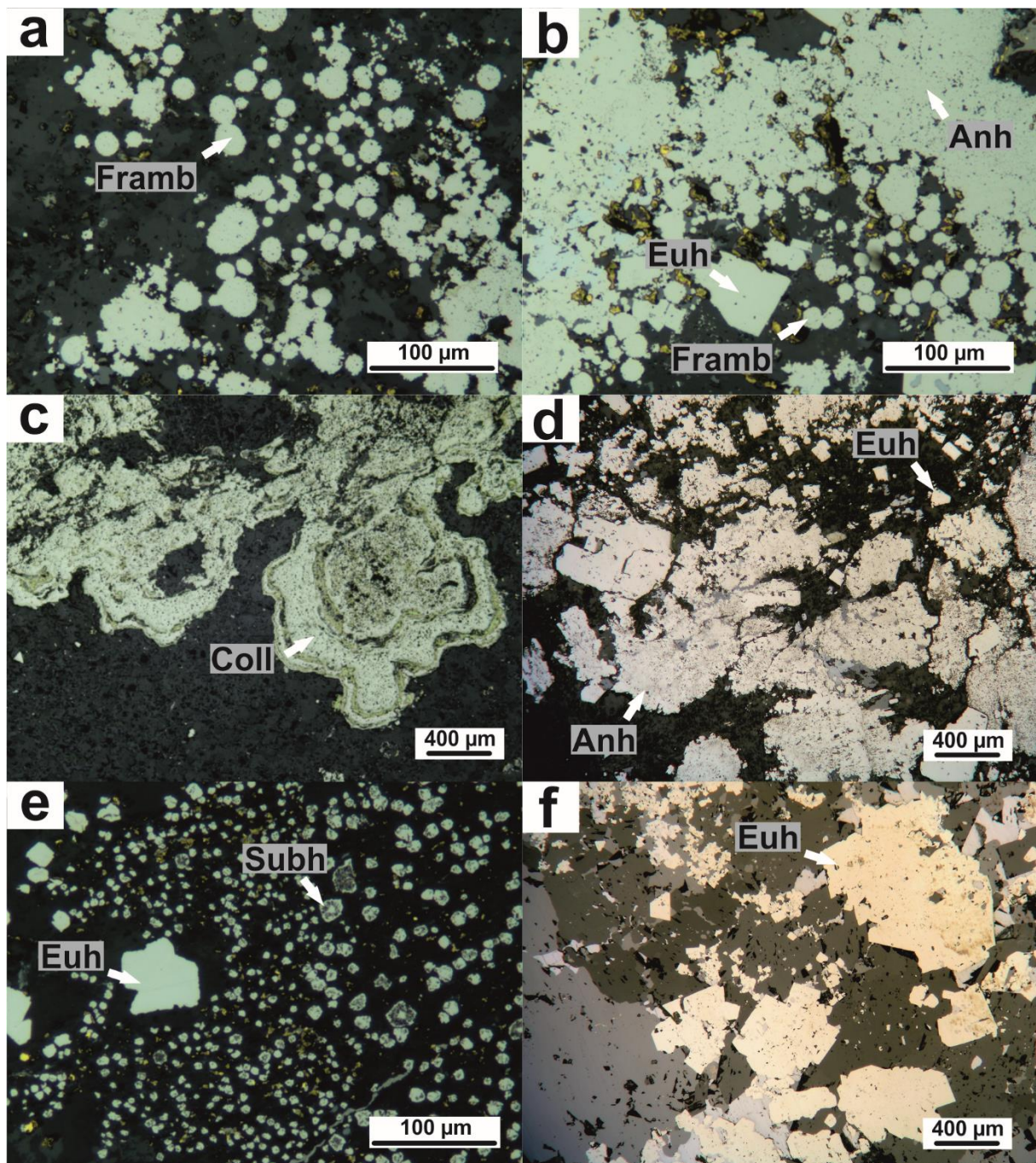


Fig 5. Photomicrographs of pyrite textures. (a) Individual framboids and clusters with variable sizes in a groundmass of ferroan dolomite, Sotiel-Migollas; (b) Similar assemblage than (a) but with framboids partially recrystallized to anhedral and euhedral pyrite, Sotiel Migollas; (c) Colloform textures with layers of pyrite and minor chalcopyrite-sphalerite, Sotiel-Migollas; (d) Structureless anhedral pyrite and disseminated euhedral grains hosted by a carbonate groundmass, carbonate ore, Tharsis; (e) Subhedral crystals and coarse-grained euhedral grains, less altered shale, Neves Corvo; and (f) Euhedral pyrite, with sphalerite, minor pyrrhotite and galena enclosed in a carbonate groundmass, carbonate ore, Tharsis.

Methodology

Sampling

Twenty-eight representative samples of the carbonate ore (n=8) and the host shale (n=20; Figs. 4a to 4f), have been taken at different depths in nine drillholes from Sotiel-Migollas (drillholes GM-2, GM-8, GM-10, GM-39 and MM-24, Migollas lense), Tharsis area (drillhole PG-1, from the Mina del Cura area), Neves Corvo (drillholes NL-26A - Lombador orebody - and PSC-46 - Rosa Magra exploration target area -) and Lousal (drillhole MBV-02) deposits. These samples have been complemented by twenty of the carbonate ore (n=11), the banded ore (n=2) and the shale (n=7) taken from outcrops in the western part of the Filón Norte open pit (Tharsis deposit). Analyses include the chemical composition, C-O and Sr isotopes and cathodoluminescence (CL) of the carbonates, and high-resolution sulfur isotope analysis of the different generations of pyrite.

Electron microprobe (EPMA)

The chemical composition of the carbonates has been obtained using both a JEOL Superprobe JXA-8900M at the Centro de Microscopía Electrónica of the Universidad Complutense de Madrid (Spain) and a JEOL Hyperprobe JXA-8500F at the GFZ German Research Centre for Geosciences (Potsdam, Germany). Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) has been carried out using an accelerating voltage of 15kV, a current of 10-20nA and a spot diameter of 5 µm. Dolomite, siderite, barite, celestite, calcite, rhodonite and stroncianite have been used as internal standards.

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

We have used a CAMECA 1280-HR SIMS instrument in Potsdam in order to conduct 292 sulfur isotope ratio determinations on pyrite from our study area. This technology allows high precision data to be rapidly determined on regions of interest <20 μm in size, allowing us the tease apart information using point selection based on careful textural assessment of polished sample sections. Our samples have been prepared as eleven 25.4 mm diameter polished sections attached to glass discs. An additional epoxy mount has been prepared that contained the Balmat pyrite sulfur isotope ratio calibrant (Crowe and Vaughan 1996, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=15.1 \pm 0.2\text{‰}$) along with the Ruttan pyrite (Crowe and Vaughn 1996, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=1.2 \pm 0.1\text{‰}$) and Isua (Baublys et al. 2004, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=1.99 \pm 0.18\text{‰}$) quality control materials. The SIMS data collected for this project have been measured on four days, and each day has been treated individually in terms of data reduction. The Balmat primary calibrant has been analyzed a total of $n=188$ times over the course of this analytical work, for which we have achieved an analytical repeatability of $\pm 0.18\text{‰}$ (1σ) after drift correcting for the given analysis day. Also, we have used both the Ruttan and Isua pyrites as quality control materials. Interestingly, these two quality control materials yielded on average $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios that have been too heavy by 1.4‰ and 0.9‰, respectively, as averaged over the four days on which the QC materials have been analysed, see the results section below for further discussion on this matter. We have used an absolute isotope atomic ratio of $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}=0.044163$ for the zero point of the V-CDT scale (Ding et al. 2001).

Our actual SIMS measurements employed ≈ 2 nA, $^{133}\text{Cs}^+$ primary beam which has been focused to roughly a 5 μm diameter area with a Gaussian distribution on the surface of the highly polished samples; this have yielded a typical count rate of $\approx 1.7 \cdot 10^9$ ions per second on the ^{32}S mass station. The total impact energy of the primary ions was 20 keV. Each analysis has been preceded by a 60 s presputtering using a 20 or 25 μm raster followed by 100 s of data collection during which a 10 or 15 μm raster has been applied in order suppress with-run drift of the isotope ratio. Low energy, normal incidence electron flooding has been used in order to suppress sample surface charge build-up.

We have operated the 1280's mass spectrometer with a 50 eV wide energy window in

conjunction with a 108 μm field-of-view. The dynamic transfer option has been used in order to compensate for the primary beam rastering that has been conducted throughout each individual analysis. Data have been collected in FC-FC multi-collection mode with the ^{32}S signal assigned to the L2 detector and the ^{34}S signal assigned to the FC2 Faraday cup at the axial position. The instrument has been operated at a mass resolution of $M/dM \approx 5000$ for the ^{34}S mass station, which is more than adequate to eliminate the nearby $^1\text{H}^{33}\text{S}$ molecular interference. A feedback loop in conjunction with an NMR field sensor has been used in order to maintain magnetic field stability throughout the course of all analytical runs. Each analysis has been preceded by an automatic centering of both the X and Y axis on the instrument's field aperture.

Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)

We have determined the $\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW) values on dolomite-ferroan dolomite and ankerite-siderite mineral separates (5 mg) following the procedures of [McCrea \(1950\)](#) and [Al-Aasm et al. \(1990\)](#) using a Finnigan DELTAplus XP mass spectrometer at the Stable Isotope Laboratory of the Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR, Granada, Spain). NBS 18 ($\delta^{13}\text{C} = -5.0 \pm 0.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 7.2 \pm 0.1\text{‰}$; n=6) and NBS 19 ($\delta^{13}\text{C} = 1.9 \pm 0.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 28.6 \pm 0.1\text{‰}$; n=6) have been used as the reference materials, and Carrara ($\delta^{13}\text{C} = 2.59 \pm 0.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 28.21 \pm 0.1\text{‰}$; n=6), EEZ-1 ($\delta^{13}\text{C} = 2.53 \pm 0.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 25.87 \pm 0.1\text{‰}$; n=9), EEZ-5 ($\delta^{13}\text{C} = 1.8 \pm 0.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 11.86 \pm 0.1\text{‰}$; n=6) and EEZ-10 ($\delta^{13}\text{C} = -37.21 \pm 0.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 8.62 \pm 0.1\text{‰}$; n=6) samples as the in-house standards systematically interspersed in analytical batches.

Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)

The strontium isotope analyses of carbonate separates have been done with a TIMS Phoenix IsotopX at the Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) of Geochronology and Isotope Geochemistry of the Universidad Complutense de Madrid (Spain). The instrument is equipped with nine FC and one Daly detectors. SRM 987 has been used as standard, showing an analytical error of 0.005% (1σ ; n=5). Initial

Sr isotope ratios on shale have been calculated at 359 Ma, the assumed age of the host rocks at the Devonian-Carboniferous time boundary, using present day $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Rb/Sr ratios, and the ^{87}Rb decay constant of 1.42×10^{-11} (Steiger and Jäger 1977). By contrast, the data from carbonates in the carbonate and banded ores have not been corrected considering their low-Rb content.

Results

Mineralogical and chemical variability of the carbonates

The carbonates within the carbonate ore from Sotiel-Migollas show a systematic mineralogical and textural variation. Petrography, CL and EPMA analyses show that carbonates of the deeper zones of the drillhole GM-39 form monotonous masses of subhedral fine-grained to zoned euhedral medium- to coarse-grained dolomite replaced or crosscut by veinlets of late ferroan dolomite to ankerite (Supplementary Figs. 3a and 3b). Consistently, CL images show that the carbonate crystals are zoned with Fe- and Mn-poor cores and Fe-rich rims (Fig. 6). Microprobe analyses show significant variations, as plotted in the calcite-magnesite-siderite ternary diagram (e.g. Palache et al. 1951; Winchell and Winchell 1951; Boles 1978; Taylor and Sibley 1986; Rosenberg 1991 and Deer et al. 2013; Supplementary Fig. 4). At intermediate drillhole depths, zoned medium-grained rhombohedrons of ferroan dolomite dominate, with local Fe enrichment close to the edges, and late cement of ankerite (Supplementary Fig. 3c). Finally, carbonates of the uppermost drillhole are dominated by ankerite rhombohedrons with ankerite cement. Here, late Fe-rich magnesite and siderite are found in large open cavities (Supplementary Fig. 3d).

The Fe-poor carbonates are fine- to medium-grained and dominate in the laminated carbonate ore. They are intergrown with sulfides, major pyrite-pyrrhotite and minor sphalerite-chalcopyrite-galena. By contrast, the Fe-rich carbonates occur as a coarse-grained late cement or veinlets that crosscut and replace the previous groundmass.

The carbonate ore from Tharsis contains major Fe-rich magnesite and minor siderite, but no apparent crystal zonation.

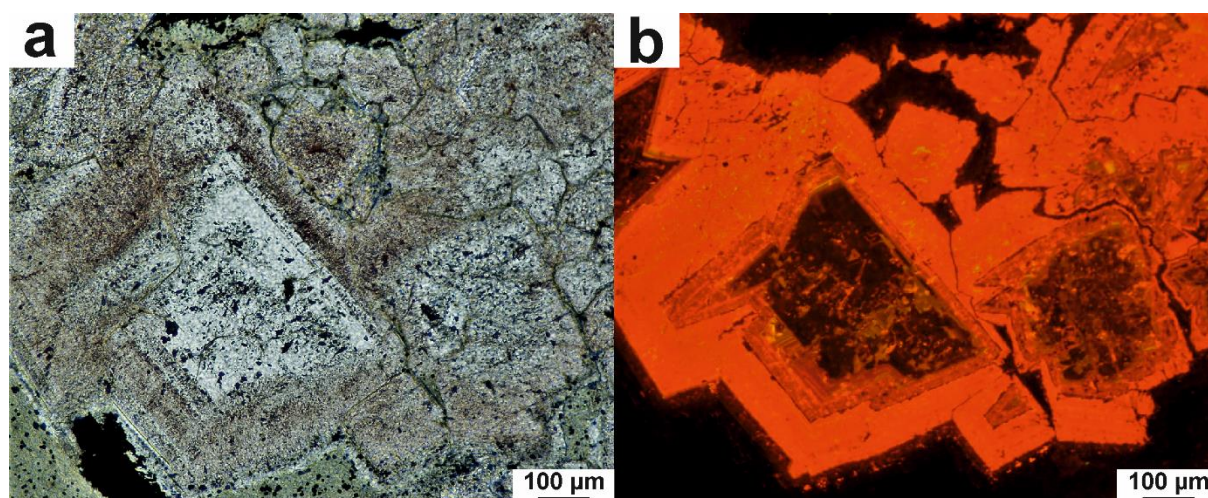


Fig 6. Photomicrographs of samples from the drillhole GM-39, Sotiel-Migollas. (a) Coarse-grained carbonate crystals with an oscillatory zonation defined by the alternation of clean and inclusion-rich layers. Inclusions are chlorite and disseminated sulfides; transmitted light; (b) CL picture showing a concentric zonation controlled by the Fe/Mn ratios. A non-luminescent core, characterized by an absence of Fe and Mn, is enclosed in a bright orange-red luminescing intermediate Mn-rich zone. The late, dull red overgrowths reflect Fe enrichment.

The carbonates within the hydrothermally altered shale are somewhat different but systematically Fe-rich. Those of Neves Corvo are dominated by Mg-Fe carbonates (Fe-rich magnesite and Mg-rich siderite) with subordinate ankerite. The highly altered shale from Lousal has compositions similar to the Tharsis carbonate ore ([Supplementary Fig. 4](#)).

Sulfur isotopes

In-situ SIMS $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ values from pyrite of varying textural types vary from -43.3 to 4.4‰ ([Fig. 7](#) and [Supplementary Tables 3](#) and [4](#)). In general terms, the small subhedral, and few euhedral, grains ([Fig. 8a](#)) and the early framboidal pyrite ([Figs. 8b](#) to [8d](#)) show the lowest $\delta^{34}\text{S}$ values. Framboids average $-25.0 \pm 7.9\text{‰}$ ($n=53$), whereas those with overgrowth average $-23.0 \pm 9.1\text{‰}$ ($n=9$). The anhedral and euhedral grains are significantly enriched in ^{34}S compared to the texturally more primitive pyrite; the cores average $-5.8 \pm 4.1\text{‰}$ ($n=171$) and the overgrown rims $-3.0 \pm 3.8\text{‰}$ ($n=12$) ([Figs. 8d](#) and [8e](#)).

Sulfur isotopes in the Sotiel-Migollas deposit show a large variation. The early framboids range from -42.3 to -4.2‰, and their recrystallized counterparts have a more restricted range from -36.0 to -5.4‰. Colloform pyrite ([Fig. 8f](#)) shows a zonation with an increase of the $\delta^{34}\text{S}$ values towards the edge

of the grains: the cores have values between -11.1 and 1.9‰, and the rims from -4.5 to 4.4‰. The fine-grained anhedral pyrite has values from -12.6 to 3.0‰, and the late euhedral crystals between -16.1 and 1.7‰. This trend is similar to that found at Tharsis, despite the lowest $\delta^{34}\text{S}$ values at Tharsis being slightly higher, the $\delta^{34}\text{S}$ of individual framboids and clusters of framboids range from -25.2 to -11.2‰. The more evolved anhedral pyrite has $\delta^{34}\text{S}$ values between -11.7 and -1.3‰. Finally, late euhedral crystals show a restricted range in values, from -12.2 to -9.2‰.

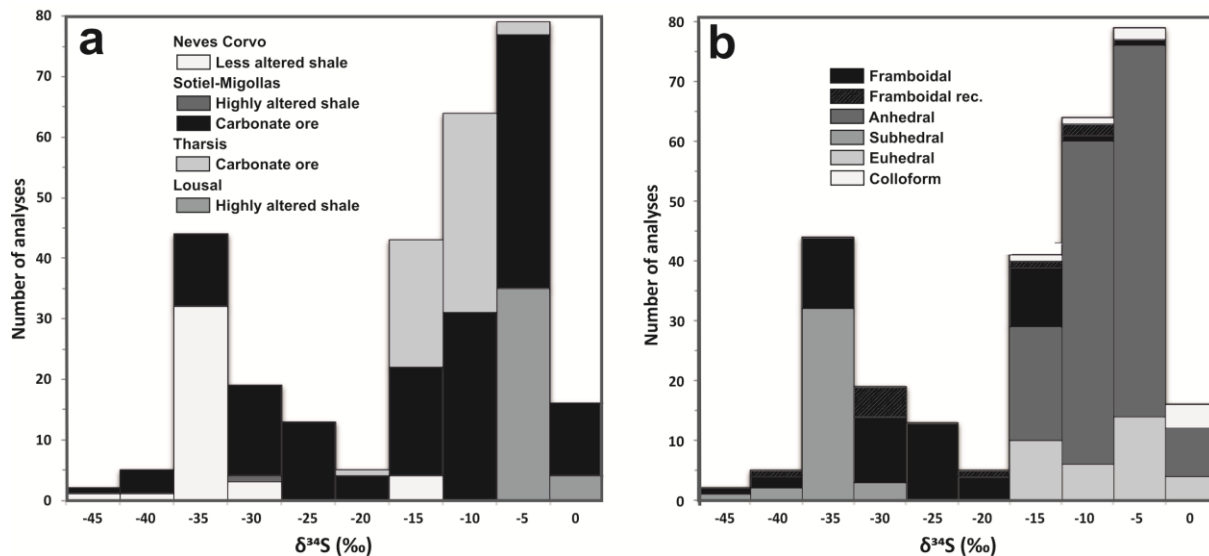


Fig 7. Histogram plots of the in-situ SIMS $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ values grouped by (a) lithology and deposit, and (b) pyrite texture.

In Neves Corvo, the subhedral pyrite is remarkable for its very negative $\delta^{34}\text{S}$ values, which includes some of the most negative ones recorded in VMS deposits (see [Ohmoto and Rye 1979](#); [Ohmoto 1986](#); [Huston 1999](#); [Wilkin and Arthur 2001](#); [Huston et al. 2010](#)). The smallest grains have significantly depleted signatures as low as -43.3‰, whereas the larger grains have less negative values (from -36.8 to -29.2‰). The anhedral pyrite of Lousal has a relative homogeneous $\delta^{34}\text{S}$ value range from -4.5 to 1.0‰.

Finally, as mentioned above (see SIMS methodology), we have detected a systematic bias in our data set such that the Ruttan and Isua quality control materials both yielded $\delta^{34}\text{S}$ results that were roughly 1‰ too light as compared to their assigned values. This suggests that the single crystal of Balmat pyrite used as the primary calibrant throughout this study might have, in fact, a sulfur isotope ratio which is $\approx 1\%$ heavier than the value reported by [Crowe and Vaughn \(1996\)](#). Such heavier values

for pyrite from the Balmat deposit have been reported by both [Kozdon et al. \(2010\)](#) and [Whitehouse \(2013\)](#), suggesting that a closer look at the Balmat material is needed. We cannot exclude that a possible bias of around 1‰ towards too light of $\delta^{34}\text{S}$ values may impact our data set, but any such bias would not affect the results of our work. These observations highlight three points. Firstly, it is important that such analytical work should always include, whenever possible, a quality control material, as otherwise it is impossible to detect the presence of any such bias that might be present in a data set. Secondly, our work demonstrates the importance of inter-comparison studies between reference materials, reinforcing the importance of a detailed homogeneity study as part of any RM characterization initiative. Thirdly, the bias between RM results reinforces the importance of using multiple grains for calibrating SIMS instrument conditions.

Carbon and oxygen isotopes

Twenty-five samples of dolomite-ferroan dolomite and ankerite-siderite from the hydrothermally altered dark shale, carbonate ore and banded ore have been measured for their $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ isotope composition ([Supplementary Table 5](#)).

The $\delta^{13}\text{C}_{\text{dolomite}}$ values vary from -12.2 to -5.2‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{dolomite}}$ from 14.1 to 25.2‰. The range of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{siderite}}$ values is similar, between -11.1 and -5.2‰, but the $\delta^{18}\text{O}_{\text{siderite}}$ values are, on average, higher than in dolomite, from 18.0 to 27.8‰.

The $\delta^{13}\text{C}$ values vary according to the type of host rock. The carbonates in the altered shale show values for dolomite from -12.2 to -8.9‰ and siderite from -11.1 to -8.4‰. The carbonate and banded ores have signatures for dolomite-ferroan dolomite between -10.0 and -5.2‰, whereas for ankerite-siderite the range is between -8.6 and -5.2‰.

The oxygen isotope data show a trend comparable to that of carbon. The carbonates of the shale and the massive sulfides have similar, lower values, but the shale isotopic range is narrower; the $\delta^{18}\text{O}_{\text{dolomite}}$ is between 14.1 and 16.2‰, and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{siderite}}$ from 18.4 to 22.7‰. The dolomite-ferroan dolomite and ankerite-siderite of the carbonate and banded ores has values from 14.4 to 25.2‰ and

18.0 and 27.8‰, respectively.

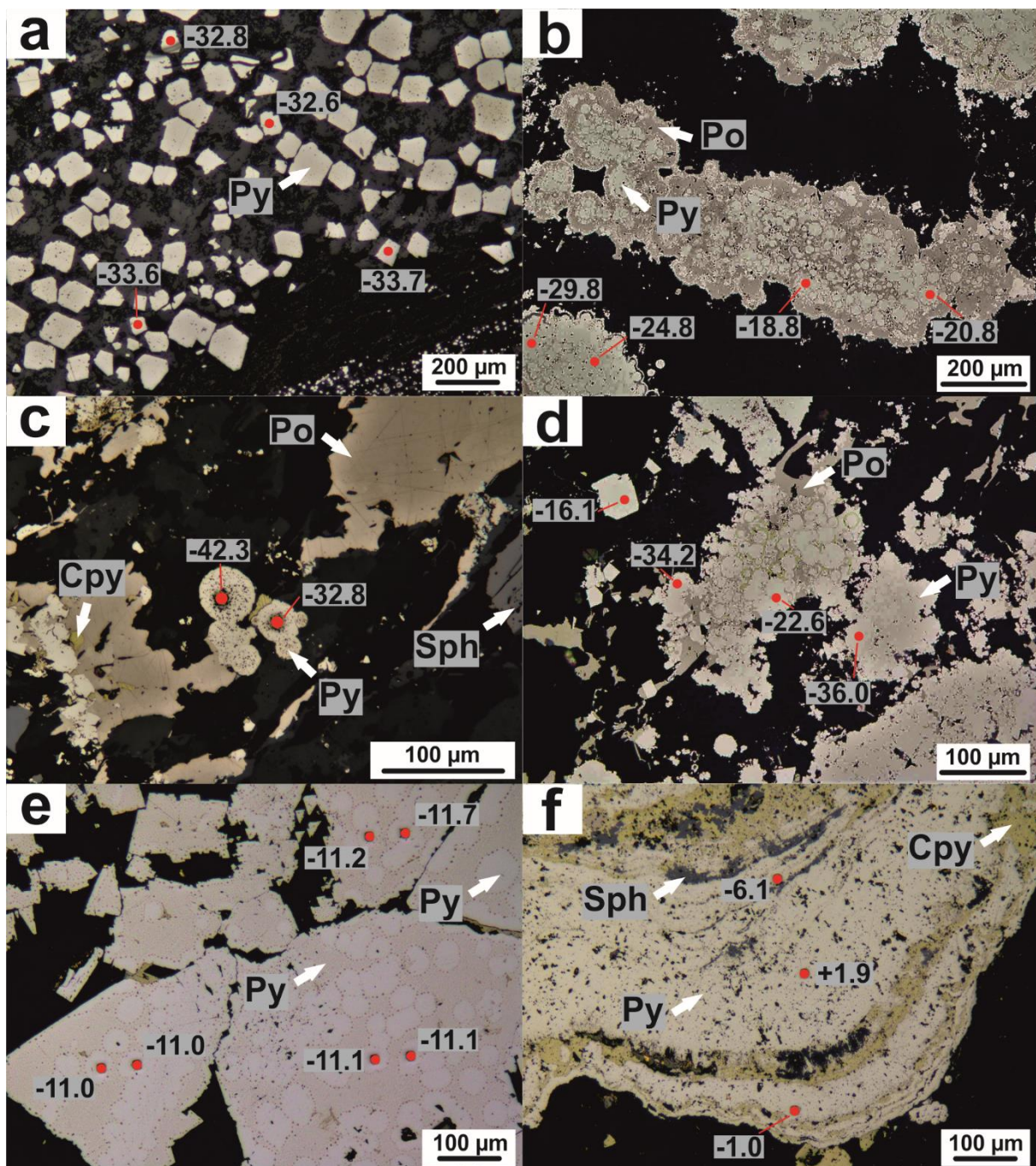


Fig 8. Photomicrographs of analysed pyrite with in-situ SIMS $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ values. (a) Medium- to coarse-sized euhedral grains, and small subhedral pyrite in the lower right corner, in unaltered shale, Neves Corvo; (b) Large clusters of framboids, partially replaced by pyrrhotite, in carbonate ore, Sotiel-Migollas; (c) Individual pyrite framboids intergrown with pyrrhotite and associated with minor anhedral pyrite, chalcopyrite and sphalerite, in carbonate ore, Sotiel-Migollas; (d) Samples showing a similar assemblage to that of (b), with widespread recrystallization of framboids to anhedral and euhedral pyrite, in carbonate ore, Sotiel-Migollas; (e) Relicts of early framboids replaced by aggregates of euhedral pyrite, in carbonate ore, Tharsis; and (f) Colloform textures formed by alternating bands of pyrite, chalcopyrite and sphalerite, in carbonate ore, Sotiel-Migollas. Py: pyrite; Po: pyrrhotite; Cpy: chalcopyrite; Sph: sphalerite.

The carbon values for dolomite and siderite in the carbonate ore from Sotiel-Migollas and Tharsis are somewhat similar (Fig. 9 and Supplementary Table 5). However, $\delta^{18}\text{O}$ values are usually more depleted in Sotiel-Migollas ($\approx 5\text{‰}$ in dolomite and $\approx 3\text{‰}$ in siderite).

Strontium isotopes

The strontium isotope values of the carbonate fraction in the carbonate ore and the altered shale extend from 0.70846 to 0.71354 (Fig. 10 and Supplementary Table 5). Most of these signatures are higher than seawater at the Devonian-Carboniferous boundary (0.70750-0.70850; Veizer et al. 1999).

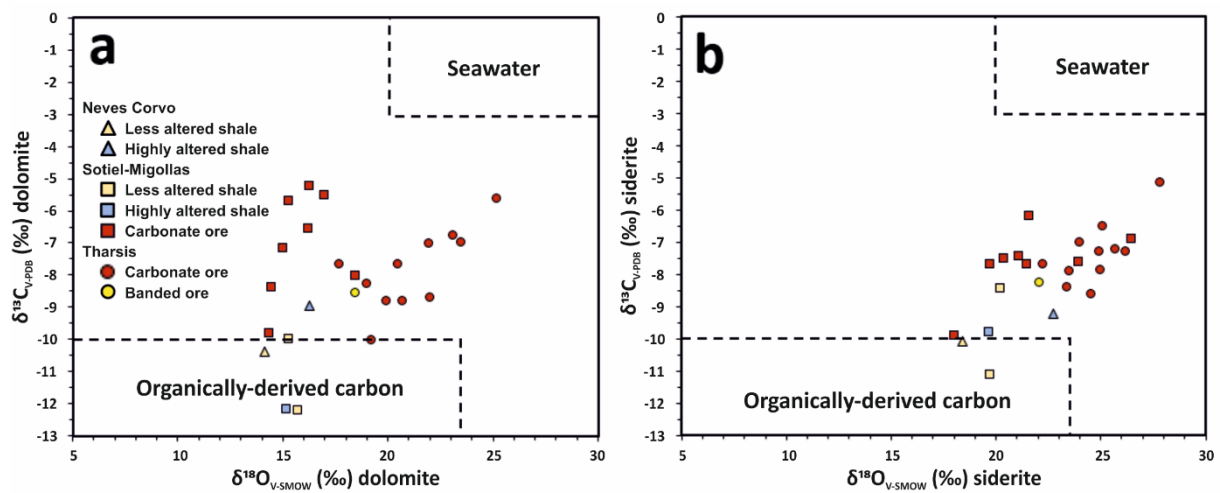


Fig 9. Plots of $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ for: (a) dolomite-ferroan dolomite; and, (b) ankerite-siderite. The isotope composition illustrate mixing between different sources of carbon (i.e. organically-derived carbon and that of seawater).

In detail, the carbonates of the less altered shale of Sotiel-Migollas have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between 0.71290 and 0.71354, significantly more radiogenic than carbonates from the less altered shale from Neves Corvo ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.70911$). The carbonate ore samples of the drillhole GM-39 in Sotiel-Migollas have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from 0.70846 to 0.71019, which are significantly lower than found for one sample of the drillhole GM-10 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71284$). In Tharsis, the range in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for the carbonate ore is between 0.70950 and 0.71276, somewhat similar to that of the carbonates in the banded ore (0.71089 and 0.71178).

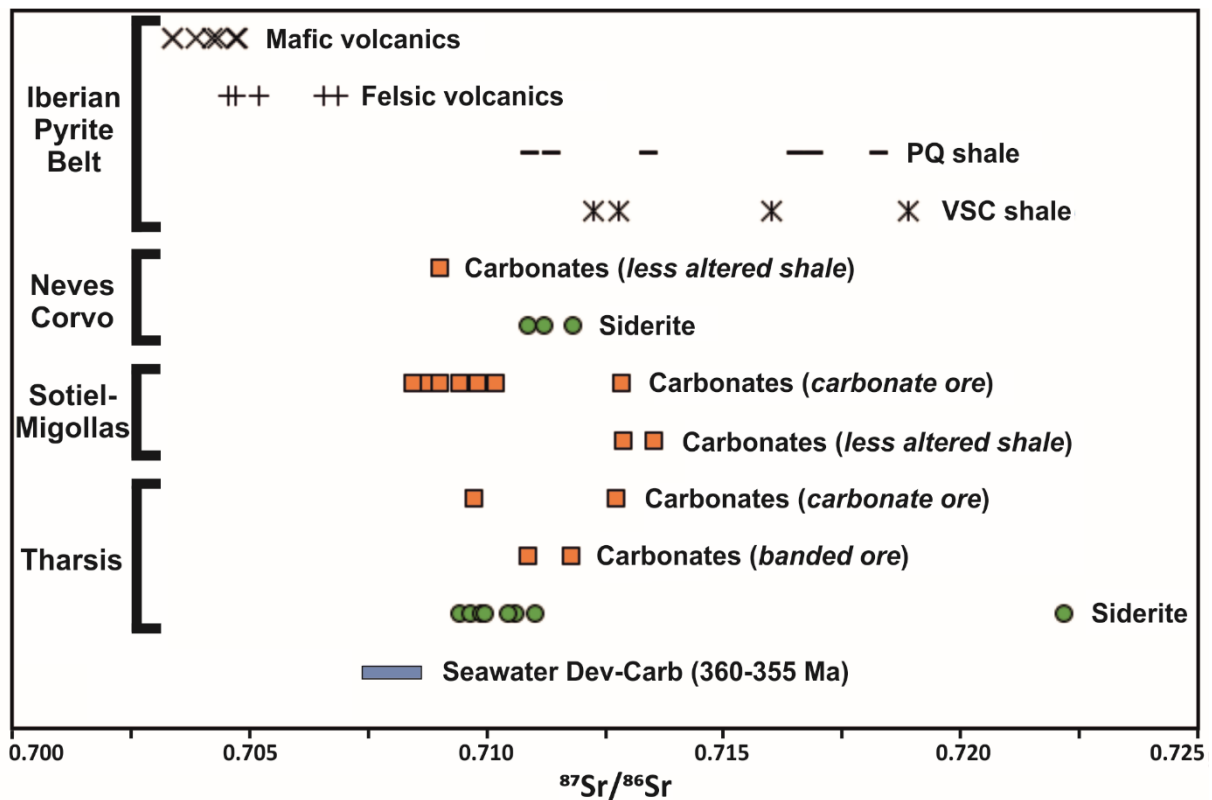


Fig 10. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of carbonates from host rocks and massive sulfides of the Iberian Pyrite Belt compared with the Sr isotope composition of seawater during the Devonian-Carboniferous boundary (Veizer et al. 1999). The plot includes the following data from the Iberian Pyrite Belt: Mafic and felsic volcanics (Mitjavila et al. 1997); shale from the PQ Group and VS Complex (Tornos 2006); ore-related siderite from Neves Corvo and carbonate ore from Tharsis (Relvas et al. 2001 and Tornos 2006, respectively).

Discussion

The formation and evolution of massive sulfide mounds

Similar to reported from elsewhere, the massive sulfides of the southern Iberian Pyrite Belt are thought to have formed when upwelling deep hydrothermal fluids mixed with seawater (Strauss and Gray 1986; Tornos 2006). This then produces a quick supersaturation and precipitation of pyrite and other sulfides at or near the seawater/seafloor interface at high seawater/deep fluid ratios. During ore formation, stagnant anoxic waters dominating the seafloor formed a bottom layer separated from the oxic and circulating open ocean (Tornos et al. 2008). This water was chemically similar to the open seawater except for the high $\Delta\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4$ ratio and an unknown metal enrichment due to the mixing of seawater and hydrothermal fluids. The hydrothermal fluids are thought to have been derived from a

wide variety of reservoirs, including convecting, partially modified seawater (Barriga 1990; Nehlig et al. 1997), connate water, expelled from the underlying PQ Group during accelerated diagenesis and crustal heating associated with magmatism (Tornos 2006; Tornos and Heinrich 2008).

Evolution of the sulfide mound includes the precipitation of sulfides at the seawater-mound interface synchronous with the diagenetic maturation and replacement of earlier mineral assemblages inside the mound due to the continued percolation of fluids at higher deep fluid/seawater ratios and at increasingly higher temperatures. Such an evolution, known as hydrothermal zone refining (e.g. Barton Jr 1978; Eldridge et al. 1983; Large et al. 1989; Ohmoto 1996; MacLellan et al. 2006), has been tracked in modern seafloor systems (e.g. Humphris et al. 1995; Herzig and Hannington 1995) and less frequently noted in the ancient record (e.g. Kuroko, Eldridge et al. 1983; Kidd Creek, Hannington et al. 1999; Boundary, Piercey et al. 2014). In the IPB, Velasco et al. (1998) suggested that the zone refining accompanied sulfide replacement and recrystallization during the Variscan orogeny.

The mineralogy and geochemistry of the massive sulfide lenses and the host shale in the southern IPB give insights into the refining of the ore. The C-O isotopes of the carbonates in the massive sulfides (Fig. 9) are similar to those reported by Tornos et al. (1998) in the Tharsis carbonate ore ($\delta^{13}\text{C}$ from -9.7 to -6.4‰ and $\delta^{18}\text{O}$ from 23.1 to 23.4‰) and Relvas et al. (2006) in the Neves-Corvo ore-related siderite ($\delta^{13}\text{C}$ ranges from -7.1 to -5.8‰ and $\delta^{18}\text{O}$ from 16.9 to 22.4‰). The $\delta^{13}\text{C}$ values of the hydrothermal carbonates in the shale are somehow similar (from -12.2 to -8.4‰), but reflect a larger contribution from organic carbon (Fig. 9), likely inherited from the host shale.

The precipitation of primary dolomite might have taken place in microbial mats (van Lith 2001) in the zone of fluid mixing between the anoxic bottom and upflowing fluids. Microbially-mediated precipitation of dolomite in natural environments (e.g. Lagoa Vermelha; van Lith 2001) and in laboratory (Warthmann et al. 2000) shows similarities with that proposed for the shale-hosted IPB deposits, such as the relationship with hypersaline fluids and a low temperature and anoxic environment. In those previous studies, BSR was a key factor for the formation of primary dolomite as they accomplish the process of dissolved sulfate removal from seawater (Burns et al. 2000).

The stable carbon signature was inherited from two endmembers: oxidized organically-derived carbon ($\delta^{13}\text{C} < -10\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} < 24\text{‰}$) and CO_2 dissolved in seawater ($\delta^{13}\text{C} > -2\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} > 21\text{‰}$; Fig. 9) (Sheppard 1986; Valley 1986; Broadbent et al. 1998). The progressive maturation of the organic matter, growth of the mound, subsequent burial and increasing input of deep, Fe-rich hydrothermal fluids would form late siderite, which overgrew and/or replaced former dolomite. The fractionation of ^{13}C between both carbonates is small (average 0.2‰, minimum -2.2‰, maximum 2.4‰), something interpreted as that the siderite inherited the carbon isotope composition from the former dolomite. However, the fractionation of ^{18}O is significantly higher than that of ^{13}C (average 4.5‰, minimum 2.5‰, maximum 8.6‰). This suggests that the Fe-rich fluids circulating during the zone refining were ^{18}O -enriched with respect to the modified seawater, where dolomite precipitated from.

The oxygen isotopes help to estimate the temperature of precipitation of these carbonate-bearing assemblages. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the dolomite in the carbonate ore ($\delta^{18}\text{O} = 14.1$ to 25.2‰) are lower than those of the late siderite ($\delta^{18}\text{O} = 18.0$ to 27.8‰). This is consistent with the interpretation that the variation is controlled dominantly by changes in the temperature. Equilibrium temperature ($^{\circ}\text{C}$) was computed from the oxygen isotope fractionation between the dolomite and H_2O and siderite and H_2O , according to the fractionation factors of Zheng (1999). The effect of a possible variation in the $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ of the fluids, which is not precisely known, during formation of each of these carbonates is thought to have been minor compared with the influence of the isotopic fractionation (Tornos et al. 1998).

The temperature of precipitation of the early dolomite can be estimated from its $\delta^{18}\text{O}$ values and assuming equilibrium with only slightly modified seawater. As shown above, mass balance using the Sr isotope data suggests that the dolomite precipitated from seawater before mixing with significant amounts of the deep fluid, whatever the source. The deep fluid thought to have been in equilibrium with the underlying basement and could have had $\delta^{18}\text{O}$ values close to 4-6‰ (Tornos and Heinrich 2008), and seawater close to 0‰ (Sheppard 1986). Thus, a fluid made up of dominantly seawater with small amount of admixed deep fluid should have $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ values between 0 and, perhaps,

1‰. The computed temperature of dolomite precipitation is estimated to have been between 55 and 140°C, presuming $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=0\text{‰}$. For a fluid with $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=1\text{‰}$, estimated temperatures were ca. 60 and 153°C. These results are broadly consistent with the calculations of [Solomon et al. \(2002\)](#) for the temperature at which the ore-forming brine pools reach a steady state thermal equilibrium (60-100°C), and the temperatures estimated by [Tornos et al. \(1998\)](#) for the Tharsis carbonate ore (70-120°C).

Siderite formed in the internal zones of the mounds likely precipitated from fluids with higher $\delta^{18}\text{O}$ values, with a maximum close to 8‰, as estimated by [Tornos and Heinrich \(2008\)](#) for connate water equilibrated with the underlying PQ Group. For an assumed average $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=4\text{‰}$ and 1:1 mixing ratio, a range of temperatures between 70 and 155°C would be predicted. Higher values, e.g. $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=6\text{‰}$, yield a broad range of higher temperatures from 85 to 240°C that does not compare to the results of [Tornos et al. \(1998\)](#) and [Solomon et al. \(2002\)](#). Therefore, we infer that the carbonate ore in Sotiel-Migollas could have formed at temperatures as high as 155°C, slightly higher than those at Tharsis (115°C). Whereas, hydrothermal alteration of shale at Sotiel-Migollas and Neves Corvo occurred at similar temperatures (110-150°C).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from the carbonate ore show a wide range of compositions, from 0.70846 to 0.71284 ([Fig. 10](#)), which are similar to previous data on the Tharsis carbonate ore (0.70934 to 0.71092, except one anomalous value of 0.72208; [Tornos 2006](#)) and the Neves Corvo ore-related siderite (0.71088 to 0.71182; [Relvas et al. 2001](#)). The higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of the Sotiel-Migollas altered shale (0.71290 to 0.71354) than the related carbonate ore (0.70846 to 0.71284) suggest that the former carbonates inherited some of the Sr from the host shale (0.71223 to 0.71890). The ultimate origin of this highly radiogenic Sr is the derivation of shale from the erosion of an old basement, which variably mixed with that of the felsic volcanic rocks ([Fig. 10](#)) or seawater.

We have estimated the relative proportions of the fluid endmembers involved in the formation of the carbonate and banded ores following the model proposed by [Faure \(1986\)](#) for binary mixtures ([Supplementary Fig. 5](#)). The calculations have been made assuming that seawater during the Devonian-Carboniferous boundary had a Sr isotope ratio of 0.7080 ([Veizer 1989](#)) and a concentration of 7.8 $\mu\text{g/g}$;

as well, deep fluids, typical of arc tectonic settings, had an Sr isotope ratio of 0.7167 (Faure and Powell 2012) and a concentration of 8.7 $\mu\text{g/g}$ for vent fluids, as estimated in the PACMANUS hydrothermal field (Reeves et al. 2011) which could be considered as a present day analogue for the Iberian Pyrite Belt (Tornos et al. 2015). The results show that the ambient seawater controlled the Sr isotope composition of the precipitating carbonates; it supplied ca. 39 to 95% of the total Sr.

One of the most outstanding characteristics of the VMS deposits in the southern IPB and others elsewhere is the large variability of sulfur isotope compositions (e.g. Brunswick No. 12, Goodfellow and Peter 1996; Kuroko, Ohmoto 1996; Black Sea, Wilkin and Arthur 2001; Wolverine, Bradshaw et al. 2008; Ming, Brueckner et al. 2015; Lemarchant, Lode et al. 2017). Previous studies in the IPB on mineral separates by LA-ICPMS and bulk samples by IRMS (Arnold et al. 1977; Mitsuno et al. 1988; Kase et al. 1990; Yamamoto et al. 1993; Tornos et al. 1998; Velasco et al. 1998; Yanguas and Velasco 2000; Tornos 2006) have highlighted that sulfur isotopes are biased towards negative values, including some of the lowest recorded in nature. Nonetheless, most of the LA-ICPMS and IRMS results are more positive and less variable than those reported in this study by SIMS (Figs. 7a and 7b). This discrepancy in the compositional ranges likely suggests that relatively large-scale and bulk samples tend to average $\delta^{34}\text{S}$ values, while extreme signatures are diluted. Thus, the scale of analysis seems of critical importance and the larger the sample is the smaller is the recorded variability. This study illustrates that SIMS data indicate isotopic variability at the sub-grain scale that is not detected by bulk conventional analyses.

The $\delta^{34}\text{S}$ values of massive sulfides worldwide are usually lower than the coeval seawater sulfate, with $\Delta\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ values between 16 to 45‰ (Ohmoto 1996; Habicht and Canfield 1997; Huston 1999; Seal 2006). The $\delta^{34}\text{S}$ value of marine sulfate close to the Devonian-Carboniferous limit was close to 23‰ (Kampschulte and Strauss 2004). A hypothetical scenario where sulfides precipitated exclusively from the biogenic reduction of seawater sulfate in an open system, the lowest values predicted would be always higher than -22‰. Our most negative sample, with a $\delta^{34}\text{S}$ value of -43.3‰ (sample Nc-30), implies a fractionation close to 66‰, which is one of the highest recorded in natural systems (-55‰, Ohmoto 1996; -57‰, Lyons 1997; -71‰, Rudnicki et al. 2001; -73‰, Lode et al. 2017).

Lode et al. (2017) have recently reported in-situ sulfur isotopes from the metalliferous sedimentary rocks of the Lemarchant deposit, a Cambrian VMS mineralization in the Tally Pond belt (Newfoundland, Canada). This deposit shares several features with the deposits described here, such as the style of mineralization, the ore assemblage, and the hosting sequence. However, the Lemarchant deposit lacks of carbonate ore, although they mention the presence of sulphide mounds, microbial mats and Ca-Fe-Mg-Mn carbonates. Also, the SIMS $\delta^{34}\text{S}$ values of the texturally varied pyrite (framboidal and euhedral) yield a wide and similar range of values from -38.9 to 14.4‰ (Lode et al. 2017). Our conclusions about the ore forming processes and the sources of sulfur partially agree with those of Lode et al. (2017).

At temperatures below ca. 100-140°C, abiogenic reduction of aqueous sulfate to reduced sulfur is kinetically inhibited and can only take place by microbial metabolism (Machel 2001). Hot (<120°C) anoxic bottoms can host abundant chemolithoautotrophic microorganisms, being the organic matter degraded and used as a catalyst for the sulfate reduction (Kaplan and Rittenberg 1964). Here, the degree of sulfur isotope fractionation not only depends on the type of extremophilic organisms involved and the availability of different electron donors, but also on the open/close nature of the system to both SO_4^{2-} and H_2S (Ohmoto 1986; Habicht and Canfield 1997, 2001; Seal 2006). In brief, microorganisms acquire the energy for their metabolism through the disproportionation of these compounds (e.g. elemental sulfur, thiosulfate or sulfite). The cyclic pathway begins with seawater sulfate reduction to sulfide followed by sulfide oxidation. The process continues with the disproportionation forming H_2S more depleted in ^{34}S than the previous SO_4^{2-} that is reused n-times for the following reduction (Canfield and Thamdrup 1994; Habicht and Canfield 2001; Bawden et al. 2003). Thus, large depletions in ^{34}S values can be interpreted as the product of a combined multi-step process of sulfate reduction (BSR), sulfide oxidation and microbial disproportionation of sulfur intermediate compounds (Thamdrup et al. 1993).

In a simplified model, pyrite reveals evolving $\delta^{34}\text{S}$ values (Supplementary Tables 3 and 4) from very negative to positive which can be explained as sulfide derivation from in-situ BSR of seawater

sulfate in an open to an increasingly closed system (Ohmoto 1986; Rudnicki et al. 2001). The more negative $\delta^{34}\text{S}$ values could be produced firstly in a system with abundant dissolved sulfate but, over time, the SO_4^{2-} /total organic carbon (TOC) ratios would decrease and the resulting S isotope ratios of the formed sulfides, controlled by a Rayleigh distillation in a gradually closing system, would become enriched in ^{34}S . This variability is likely recorded in the large spread of $\delta^{34}\text{S}$ values in the earliest framboidal and subhedral pyrite.

Marked isotopic variability also occurs in the sulfide mounds due to the admixture of isotopically different sulfur sources and the development of a hydrothermal zone refining. Similar to Sr, reduced sulfur in the massive sulfides of the IPB can have a dual source. Some would derive from in-situ BSR processes and another from unknown proportion from the leaching of underlying rocks and transported by the upflowing fluids. These late fluids were undersaturated in reduced sulfur and allowed the transport of unusually high amounts of metals, promoting the precipitation of S-depleted assemblages in the stockwork (Tornos et al. 1998; Tornos and Heinrich 2008). The presence of two sources of sulfur is clearly reflected in the contrasting $\delta^{34}\text{S}$ values of the stockwork and the overlying massive sulfides (Tornos 2006), being the deep sulfur more enriched in ^{34}S than that derived from seawater sulfate.

Consequently, there was a textural and isotopic evolution (zone refining) from primary framboidal, colloform and fine-grained subhedral pyrite, with predominantly low $\delta^{34}\text{S}$ values, towards late, coarse-grained euhedral pyrite, with significantly higher $\delta^{34}\text{S}$ values. This can only be interpreted as related to the inflow of deep ^{34}S -rich reduced aqueous sulfur synchronously with the hydrothermal maturation.

Thus, we propose that the sulfur isotope signatures track the complex evolution of these massive sulfide mounds. The earliest textures showing a wide range of $\delta^{34}\text{S}$ values record a cyclic process of BSR, sulfide oxidation and disproportionation of sulfur intermediate compounds in a system with large fluctuations in the SO_4^{2-} /TOC ratios. This is ultimately controlled by the input of the organic matter into the basin and the degree of mixing between the brine pool and the overlying water.

However, there is a superimposed maturation inside the mounds and related to the reaction of the early sulfides with the deep fluids that produced a metasomatism, which yields an increase and thereafter homogenization of $\delta^{34}\text{S}$ values. This zone refining gradually dominated in the system and only remnants of primary textures with low $\delta^{34}\text{S}$ values are found within the internal zones of the orebody. This model partly differs with that of the hypothesis proposed by [Velasco et al. \(1998\)](#), who inferred that the isotopic shift and textural maturation were the result of the external input of ^{34}S -enriched fluids during the Variscan deformation and metamorphism.

Nevertheless, the system was probably much more complex than depicted here. As quoted, the sample Nc-30 has the most negative $\delta^{34}\text{S}$ values on pyrite (-43.3‰), together with much depleted $\delta^{13}\text{C}$ values ($\delta^{13}\text{C}_{\text{dol}}=-10.4\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{sid}}=-10.1\text{‰}$) and one of the less radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios on carbonates ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.70911$). However, this less altered shale has relatively high metal grades (109 $\mu\text{g/g}$ Cu, 171 $\mu\text{g/g}$ Pb, and 61 $\mu\text{g/g}$ Zn). Overall, this sample is a valid illustration of the preservation of the most primitive isotope signatures, interpreted as distal to the mineralization.

Isotope stratigraphy of an exhalative mound

The study of a 50 m thick section of the drillhole GM-39 ([Fig. 11](#)) from the Migollas orebody (Sotiel-Migollas deposit), mostly comprising carbonate ore rocks, gives a detailed insight of how these submarine sulfide-rich mounds formed and evolved. On the basis of the geological evidence in the underground mine, the Migollas orebody is nowadays interpreted as located in an overturned sequence ([Caballero and Sánchez, pers. comm.](#)). Thus, the originally uppermost facies are located in the structural footwall, and the stockwork is above the massive sulfides with the alteration increasing upwards. If that holds true, the thrust separating the VS Complex and the tectonically overlying PQ Group formed in the inverse limb of a recumbent fold due to progressive deformation, something already stated for many thrusts in the Iberian Pyrite Belt ([Silva, 1990](#)).

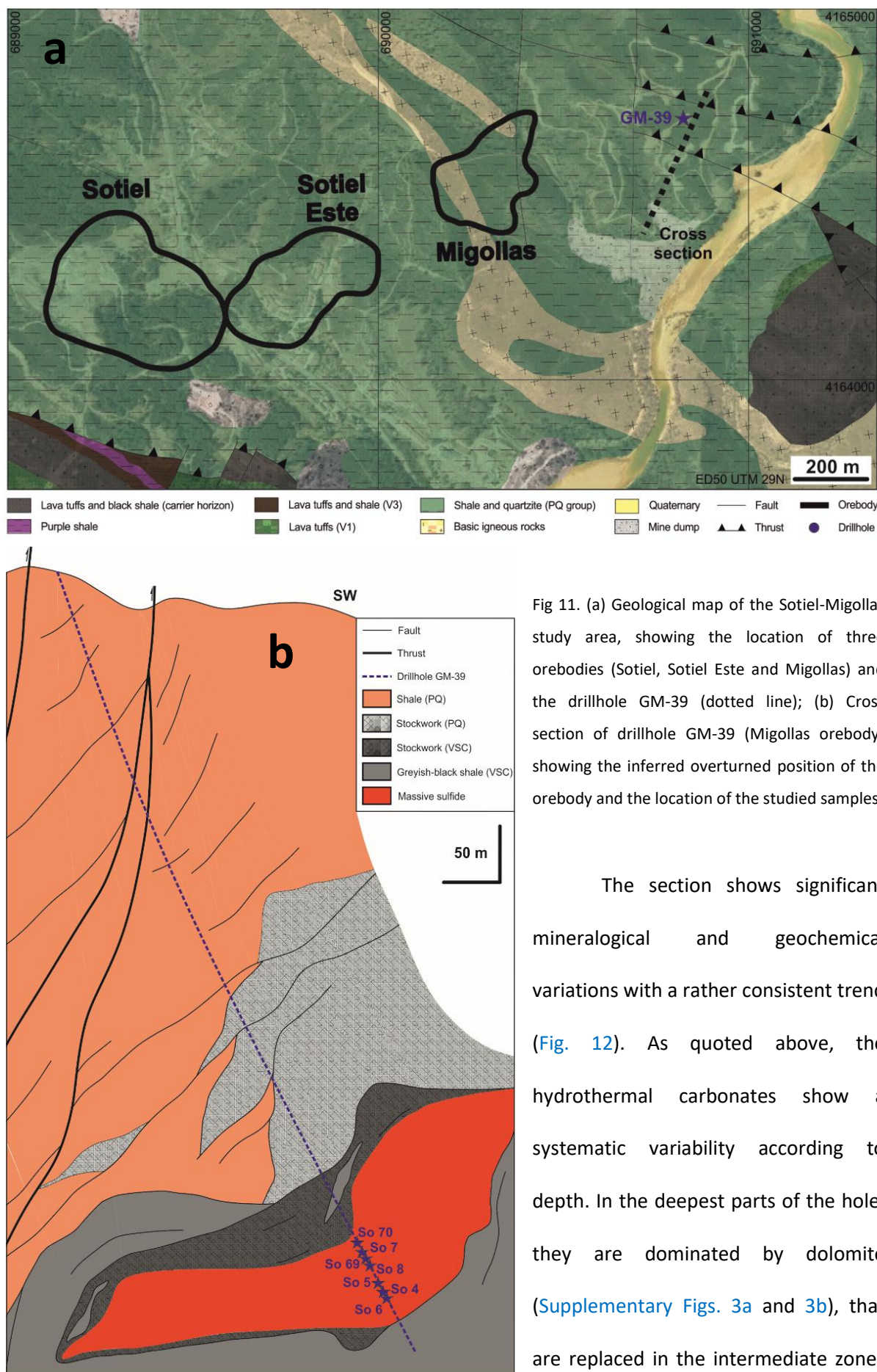


Fig 11. (a) Geological map of the Sotiel-Migollas study area, showing the location of three orebodies (Sotiel, Sotiel Este and Migollas) and the drillhole GM-39 (dotted line); (b) Cross section of drillhole GM-39 (Migollas orebody) showing the inferred overturned position of the orebody and the location of the studied samples.

The section shows significant mineralogical and geochemical variations with a rather consistent trend (Fig. 12). As quoted above, the hydrothermal carbonates show a systematic variability according to depth. In the deepest parts of the hole, they are dominated by dolomite (Supplementary Figs. 3a and 3b), that are replaced in the intermediate zones

by ferroan dolomite. Ankerite (Supplementary Fig. 3c) and, even, siderite-Fe-rich magnesite (Supplementary Fig. 3d) are widespread in the shallower parts.

The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of carbonates reflect a general upward trend towards slightly more positive values (from ≈ 2 to 4‰ ; Fig. 12). The $\delta^{13}\text{C}$ values in the deepest zone are more negative and, thus, suggest a major contribution from organic-derived carbon that is gradually substituted by the marine endmember towards the top. Dolomite $\delta^{13}\text{C}$ values turns to more positive than siderite towards the top, which might be related to a higher input of seawater source during the early dolomite precipitation. The homogeneity of the $\delta^{18}\text{O}$ values indicates that the thermal gradient was smooth through the whole mound. Furthermore, both $\delta^{34}\text{S}$ values and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios decrease with depth.

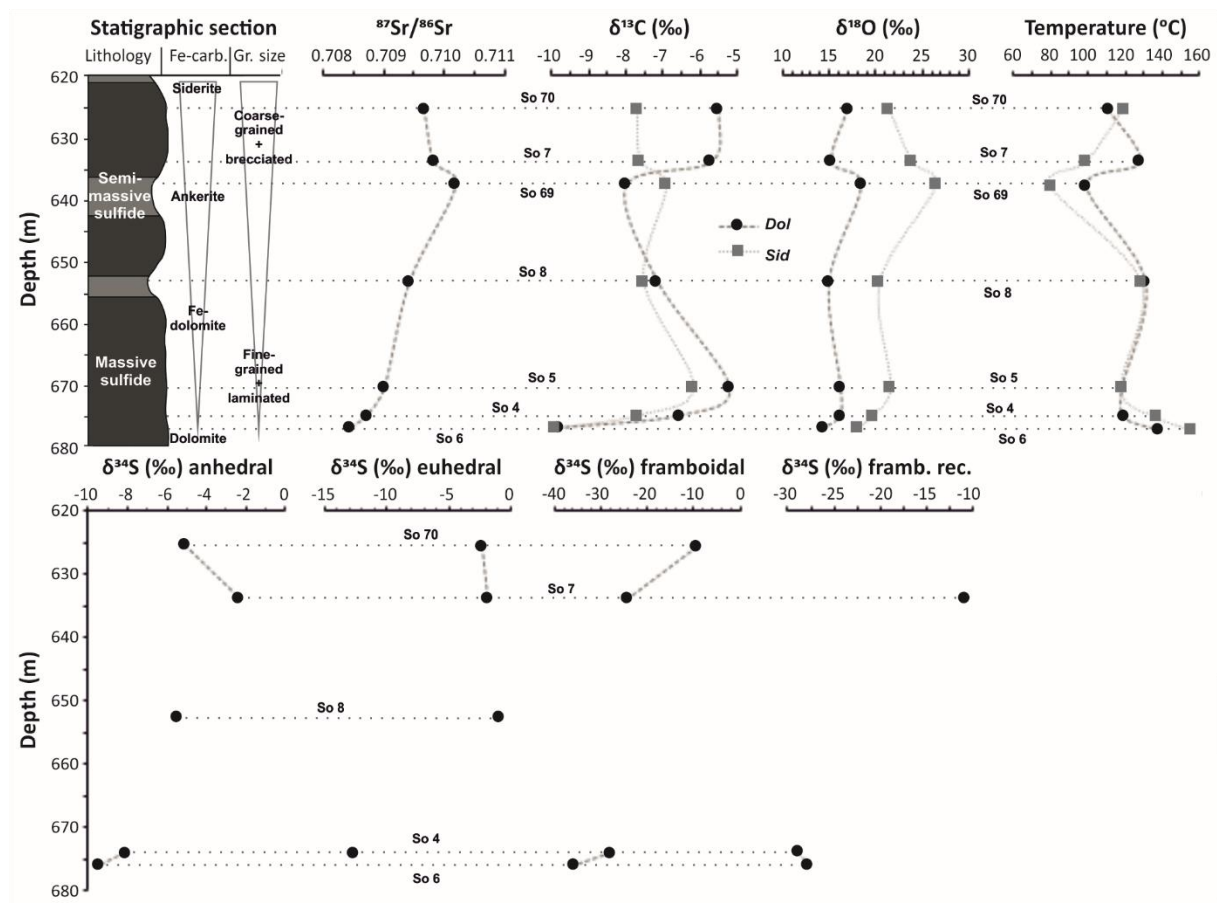


Fig 12. Simplified stratigraphic column of drillhole GM-39 (Sotiel-Migollas), including variations in the isotope stratigraphy of carbon and oxygen of carbonates and the estimated temperatures of their formation. Sulfur isotope compositions are plotted separately for different pyrite textures: anhydral, euhedral, framboidal and framboidal recrystallized ('framb. rec.') with overgrowths. Dotted horizontal lines represent the samples depth, labelled as 'So x'.

Consistent with what has been proposed above, we interpret that these rocks formed at high seawater/deep fluid ratios (i.e., close to the surface of the mound). The evolution to more positive $\delta^{34}\text{S}$ signatures and higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the upper zones should reflect a higher proportion of deep fluids. As a whole, our data suggest that more evolved signatures are found in the upper part of the sequence, while the most seawater-like ones are found at depth.

The geochemical study of the massive sulfides is consistent with an overturned section. This helps to elucidate the original relationships of the ore and the host rocks, and can be critical for understanding the architecture of the basin and direct further exploration. This study reveals that the southern IPB deposits share similar isotope geochemistry to that observed in other sediment-hosted mineralization (Rosh Pinah, [Page and Watson 1976](#); Kuroko, [Eldridge et al. 1983](#); HYC, [Large et al. 1998](#); Bathurst mining camp, [Solomon 2008](#); Wolverine, [Bradshaw et al. 2008](#); Skouriotissa, [Keith et al. 2016](#)), present day brine pools (Atlantis II Deep, [Schardt 2016](#)), modern anoxic bottom waters (Norwegian fjords, [Skei 1983](#); Black Sea, [Ozsoy and Unluata 1997](#)) or felsic-hosted hydrothermal vent fields (PACMANUS, [Reeves et al. 2011](#)).

Conclusions

The study of the mineralization and host rocks in the shale-hosted VMS deposits within the southern Iberian Pyrite Belt gives insights on the evolution of hydrothermal systems and shows that hydrothermal maturation has a major influence in their present day mineralogy and geochemistry.

The carbonate ore, interpreted as fossil biogenic mounds with coeval precipitation of pyrite and carbonates as microbial mats, proliferated near hydrothermal vents in anoxic bottom waters. The mineralogical, textural and isotope data reveal a temporal and vertical zonation of the mounds that likely reflects the maturation or diagenesis processes during their growth on the seafloor. The early stages of the hydrothermal carbonates, which occur at or near the seawater-mound interface, might evidence Sr isotope composition from seawater and that of C from dominantly organic derivatives. The sulfides also preserved sulfur derived from BSR under anoxic conditions in a partially open system. A

gradual dominance of deep hydrothermal fluids (zone refining) would be reflected in the increase of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, $\delta^{13}\text{C}$ values dominated by seawater signature (CO_2 in the deep fluid is negligible), and dolomite replaced by ankerite-siderite. This hydrothermal maturation from the external zones of the mound, with high seawater/deep fluid ratios, towards the core, with geochemistry mostly controlled by deep fluids, is coeval to a homogenization and increase of $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite, grain coarsening and recrystallization of sulfides, and base metal enrichment in a system that became more restricted in time.

High-precision SIMS analyses in pyrite show that the massive sulfides and the host shale of the Iberian Pyrite Belt records an ample range of $\delta^{34}\text{S}$ values, predominantly negative. The lowest signatures are present on the earliermost pyrite, including one of the most negative values ever described in VMS deposits ($\delta^{34}\text{S}=-43.3\text{‰}$). This suggests that sulfur derived from a multi-step process involving BSR, sulfide oxidation and/or disproportionation of elemental sulfur.

References

- Allen RL, Weihed P (2002) Global comparisons of volcanic-associated massive sulphide districts. *Geol Soc London, Spec Publ* 204:13-37.
- Al-Aasm IS, Taylor BE, South B (1990) Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem Geol: Isotope Geoscience section* 80:119-125.
- Armstrong JT (1995) CITZAF: A package of correction programs for the quantitative electron microbeam X-ray-analysis of thick polished materials, thin films, and particles. *Microbeam Anal* 4:177-200.
- Arnold M, Bernard AJ, Soler E (1977) Premier apport de la géochimie des isotopes du soufre à la compréhension de la genèse des minéralisations pyriteuses de la province de Huelva (Espagne) par. *Mineral Deposita* 12:197-218.
- Bailey JV, Orphan VJ, Joye SB, Corsetti FA (2009) Chemotrophic microbial mats and their potential for preservation in the rock record. *Astrobiol* 9:843-859.

Barrie CD, Boyce AJ, Boyle AP, Williams PJ, Blake K, Ogawara T, Akai J, Prior DJ (2009) Growth controls in colloform pyrite. *Amer Mineral* 94:415-429.

Barriga FJAS (1990) Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. In: Dallmeyer RD, Garcia EM (eds) *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin, 369-379.

Barton Jr, PB (1978) Some ore textures involving sphalerite from the Furutobe mine, Akita prefecture, Japan. *Mining Geol* 28:293-300.

Baublys KA, Golding SD, Young E, Kamber BS (2004) Simultaneous determination of $\delta^{33}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ using masses 48, 49 and 50 on a continuous flow isotope ratio mass spectrometer. *Rapid Commun Mass Sp* 18:2765-2769.

Bawden TM, Einaudi MT, Bostick BC, Meibom A, Wooden J, Norby JW, Orobona MJT, Chamberlain CP (2003) Extreme ^{34}S depletions in ZnS at the Mike gold deposit, Carlin Trend, Nevada: Evidence for bacteriogenic supergene sphalerite. *Geology* 31:913-916.

Boles JR (1978) Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of southwest Texas. *Contrib Mineral Petrol* 68:13-22

Bonifazi G, Gorga R (1993) Characterization of the complex sulfide ore of Sotiel (Spain) by scanning electron-microscopy and electron-microprobe analysis. *Scanning Microscopy* 7:1181-1193.

Bradshaw GD, Rowins SM, Peter JM, Taylor BE (2008) Genesis of the Wolverine volcanic sediment-hosted massive sulfide deposit, Finlayson Lake district, Yukon, Canada: Mineralogical, mineral chemical, fluid inclusion, and sulfur isotope evidence. *Econ Geol* 103:35-60.

Broadbent GC, Myers RE, Wright JV (1998) Geology and origin of shale-hosted Zn-Pb-Ag mineralization at the Century Deposit, Northwest Queensland, Australia. *Econ Geol* 93:1264-1294.

Busby C (2005) Possible distinguishing characteristics of very deepwater explosive and effusive silicic volcanism. *Geology* 33:845-848.

Brueckner SM, Piercey SJ, Layne GD, Piercey G, Sylvester PJ (2015) Variations of sulphur isotope signatures in sulphides from the metamorphosed Ming Cu(-Au) volcanogenic massive sulphide deposit, Newfoundland Appalachians, Canada. *Mineral Deposita* 50:619-640.

- Burns SJ, McKenzie JA, Vasconcelos C (2000) Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic. *Sedimentology* 47:49-61.
- Canfield DE, Thamdrup B (1994) The production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Science* 266:1973-1975.
- Castroviejo R, Quesada C, Soler M (2011) Post-depositional tectonic modification of VMS deposits in Iberia and its economic significance. *Mineral Deposita* 46:615-637.
- Crowe DE, Vaughan RG (1996) Characterization and use of isotopically homogeneous standards for in situ laser microprobe analysis of $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios. *Amer Mineral* 81:187-193.
- Davis RE, Moyer CL (2008) Extreme spatial and temporal variability of hydrothermal microbial mat communities along the Mariana Island Arc and southern Mariana back-arc system. *J Geophys Res: Solid Earth* 113:1-17.
- Deer WA, Howie RA, Zussman J (2013) An introduction to the rock forming minerals. Mineral Soc London, 549 pp.
- Dickin AP (2005) Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press, 512 pp.
- Ding T, Valkiers S, Kipphardt H, De Bièvre P, Taylor PDP, Gonfiantini R, Krouse R (2001) Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulphur. *Geochim Cosmochim Acta* 65:2433-2437.
- Eldridge CS, Barton PB, Ohmoto H (1983) Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies. *Econ Geol Monogr* 5:241-281.
- Faure G (1986) Principles of isotope geology. Wiley, New York, 589 pp.
- Faure G, Powell JL (2012) Strontium isotope geology, 5, 188 pp.
- Galley AG, Bailes AH, Kitzler G (1993) Geological setting and hydrothermal evolution of the Chisel Lake and North Chisel Zn-Pb-Cu-Ag-Au massive sulfide deposits, Snow Lake, Manitoba. *Explor Min Geol* 2:271-295.
- Galley AG, Hannington MD, Jonasson IR (2007) Volcanogenic massive sulfide deposits. In: Goodfellow WD (ed) Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit types, district metallogeny, the

evolution of geological provinces, and exploration methods, vol Spec Publ 5. Geol Assoc Can, Mineral Deposits Division, 141-161.

Gaspar OC (2002) Mineralogy and sulfide mineral chemistry of Neves-Corvo ores, Portugal: Insight into their genesis. *Can Mineral* 40:611-636.

Gong YM, Shi GR, Weldon EA, Du YS, Xu RAN (2008) Pyrite framboids interpreted as microbial colonies within the Permian Zoophycos spreiten from southeastern Australia. *Geol Mag* 145:95-103.

González F, Moreno C, Sáez R, Clayton G (2002) Ore genesis age of the Tharsis Mining District (Iberian Pyrite Belt): a palynological approach. *J Geol Soc* 159:229-232.

González F, Moreno C, Santos A (2006) The massive sulphide event in the Iberian Pyrite Belt: confirmatory evidence from the Sotiel-Coronada Mine. *Geol Mag* 143:821-827.

Goodfellow WD, Peter JM (1996) Sulphur isotope composition of the Brunswick No. 12 massive sulphide deposit, Bathurst Mining Camp, New Brunswick: implications for ambient environment, sulphur source, and ore genesis. *Can J Earth Sci* 33:231-251.

Greenwood PF, Brocks JJ, Grice K, Schwark L, Jaraula CMB, Dick JM, Evans KA (2013) Organic geochemistry and mineralogy. I. Characterisation of organic matter associated with metal deposits. *Ore Geol Rev* 50:1-27.

Habicht KS, Canfield DE (1997) Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 61:5351-5361.

Habicht KS, Canfield DE (2001) Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. *Geology* 29:555-558.

Hannington MD, Barrie CT, Bleeker W (1999) The Giant Kidd Creek Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Western Abitibi Subprovince, Canada; summary and synthesis. *Econ Geol Monogr* 10:661-672.

Herzig PM, Hannington MD (1995) Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor a review. *Ore Geol Rev* 10:95-115.

Hoefs J (2009) *Stable isotope geochemistry*. Springer, Berlin, 286 pp.

Humphris SE, Herzig PM, Miller DJ, Alt JC, Becker K, Brown D, Brugmann G, Chiba H, Fouquet Y, Gemmell JB, Guerin G, Hannington MD, Holm NG, Honnorez JJ, Iturrino GJ, Knott R, Ludwig R, Nakamura K, Petersen S, Reysenbach AL, Rona PA, Smith S, Sturz AA, Tivey MK, Zhao X (1995) The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit. *Nature* 377:713-716.

Huston DL (1999) Stable isotopes and their significance for understanding the genesis of volcanic-hosted massive sulfide deposits: a review. *Rev Econ Geol* 8:157-180.

Huston DL, Pehrsson S, Eglington BM, Zaw K (2010) The geology and metallogeny of volcanic-hosted massive sulfide deposits: variations through geologic time and with tectonic setting. *Econ Geol* 105:571-591.

Jørgensen BB (2006) Bacteria and Marine Biogeochemistry. In: Schulz H, Zabel M (eds) *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, 169-206.

Kase K, Yamamoto M, Nakamura T, Mitsuno C (1990) Ore mineralogy and sulfur isotope study of the massive sulfide deposit of Filon Norte, Tharsis Mine, Spain. *Mineral Deposita* 25:289-296.

Keith M, Haase KM, Klemm R, Krumm S, Strauss H (2016) Systematic variations of trace element and sulfur isotope compositions in pyrite with stratigraphic depth in the Skouriotissa volcanic-hosted massive sulfide deposit, Troodos ophiolite, Cyprus. *Chem Geol* 423:7-18.

Kendall C, Caldwell EA (1998) Fundamentals of isotope geochemistry. In: Kendall C, McDonnell JJ (eds) *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier Science, 51-86.

Kohn MJ, Riciputi LR, Stakes D, Orange DL (1998) Sulfur isotope variability in biogenic pyrite: Reflections of heterogeneous bacterial colonization? *Amer Mineral* 83:1454-1468.

Kozdon R, Kita NT, Huberty JM, Fournelle JH, Johnson CA, Valley JW (2010) In situ sulfur isotope analysis of sulfide minerals by SIMS: Precision and accuracy, with application to thermometry of ≈ 3.5 Ga Pilbara cherts. *Chem Geol* 275:243-253.

Large RR (1992) Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; features, styles, and genetic models. *Econ Geol* 87:471-510.

Large RR, Huston DL, McGoldrick PJ, Ruxton PA, McArthur G (1989) Gold distribution and genesis in Australian volcanogenic massive sulfide deposits, and their significance for gold transport models. *Econ Geol Monogr* 6:520-536.

Large RR, Bull SW, Cooke DR, McGoldrick PJ (1998) A genetic model for the HYC deposit, Australia; based on regional sedimentology, geochemistry, and sulfide-sediment relationships. *Econ Geol* 93:1345-1368.

Leistel JM, Marcoux E, Thiéblemont D, Quesada C, Sánchez A, Almodóvar GR, Pascual E, Sáez R (1998) The volcanic-hosted massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue. *Mineral Deposita* 33:2-30.

Lode S, Piercey SJ, Layne GD, Piercey G, Cloutier J (2017) Multiple sulphur and lead sources recorded in hydrothermal exhalites associated with the Lemarchant volcanogenic massive sulphide deposit, central Newfoundland, Canada. *Mineral Deposita* 52:105-128.

Lydon JW (1984) Ore Deposit Models - 8. Volcanogenic Massive Sulphide Deposits Part 1: A Descriptive Model. *Geosci Can*; Volume 11, Number 4.

Lydon JW (1988) Ore Deposit Models - 14. Volcanogenic Massive Sulphide Deposits Part 2: Genetic Models. *Geosci Can*; Volume 15, Number 1.

Lyons, TW (1997) Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochim Cosmochim Acta* 61:3367-3382.

MacLellan KL, Lentz DR, McClenaghan SH (2006) Petrology, geochemistry, and genesis of the copper zone at the Brunswick No. 6 volcanogenic massive sulfide deposit, Bathurst Mining Camp, New Brunswick, Canada. *Explor Min Geol* 15:53-75.

Marcoux E, Moëlo Y, Leistel JM (1996) Bismuth and cobalt minerals as indicators of stringer zones to massive sulfide deposits, Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita* 31:1-26.

Matos JX, Oliveira V (2003) Mina do Lousal (Faixa Piritosa Ibérica) - Percurso geológico e mineiro pelas cortas e galerias da antiga mina. *IGME* 2:117-128.

- McCrea JM (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J Chem Phys* 18:849-857.
- Menor-Salván C, Tornos F, Fernandez-Remolar DC, Amils R (2010) Association between catastrophic paleovegetation changes during Devonian-Carboniferous boundary and the formation of giant massive sulfide deposits. *Earth Planet Sci Lett* 299:398-408.
- Mitjavila J, Martí J, Soriano C (1997) Magmatic evolution and tectonic setting of the Iberian Pyrite Belt volcanism. *J Petrol* 38:727-755.
- Mitsuno C, Nakamura T, Yamamoto M, Kase K, Oho M, Suzuki S, Thadeu D, Carvalho D, Arribas A (1988) Geological studies of the "Iberian Pyrite Belt" with special reference to its genetical correlation of the Yanahara ore deposits and others in the inner zone of southwest Japan, University of Yokohama.
- Moyer CL, Dobbs FC, Karl DM (1995) Phylogenetic diversity of the bacterial community from a microbial mat at an active, hydrothermal vent system, Loihi Seamount, Hawaii. *Appl Environ Microb* 61:1555-1562.
- Munhá J (1983) Low-grade regional metamorphism in the Iberian Pyrite Belt." *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal* 69:3-35.
- Nehlig P, Cassard D, Marcoux E (1997) Geometry and genesis of feeder zones of massive sulphide deposits: constraints from the Rio Tinto ore deposit (Spain). *Mineral Deposita* 33:137-149.
- Ohmoto H (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Rev Min Geochem* 16:491-559.
- Ohmoto H (1996) Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The Kuroko perspective. *Ore Geol Rev* 10:135-177.
- Ohmoto H, Rye RO (1979) Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes HL (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Wiley, New York, 509-567.
- Oho Y, Suzuki S, Mitsuno C, Beck JS (1993) Sedimentary structures of the sulfides deposits at Tharsis mine in the Iberian Pyrite Belt. *Resour Geol* 43:49-58.

Oliveira JT (1983) The marine carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. In: Lemos de Sousa L, Oliveira JT (eds) The Carboniferous of Portugal. Mem Serv Geol Port 29:3-37.

Oliveira JT (1990) South Portuguese Zone: introduction. Stratigraphy and synsedimentary tectonism. In: Dallmeyer RD, Martínez García E (eds) PreMesozoic Geology of Iberia. Verlag, 333-347.

Oliveira JT, Pereira Z, Carvalho P, Pacheco N, Korn D (2004) Stratigraphy of the tectonically imbricated lithological succession of the Neves Corvo mine area, Iberian Pyrite Belt, Portugal. Mineral Deposita 39:422-436.

Ozsoy E, Unluata U (1997) Oceanography of the Black Sea: A review of some recent results. Earth Sci Rev 42:231-272.

Page DC, Watson MD (1976) The Pb-Zn deposit of Rosh Pinah mine, South West Africa. Econ Geol 71:306-327.

Palache C, Berman H, Frondel C (1951) Dana's system of mineralogy, vol. 2. Wiley, New York.

Piercey SJ (2015) A semipermeable interface model for the genesis of seafloor replacement-type volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits. Econ Geol 110:1655-1660.

Piercey SJ, Squires GC, Brace TD (2014) Lithostratigraphic, Hydrothermal, and Tectonic Setting of the Boundary Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Newfoundland Appalachians, Canada: Formation by Seafloor replacement in a Cambrian Rifted Arc. Econ Geol 109:661-687.

Quesada C (1998) A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. Mineral Deposita 33:31-44.

Quesada C (2001) A geodynamic scenario for the formation and evolution of the Iberian Pyrite Belt: some hypothesis and many speculations. In: Tornos F, Pascual E, Sáez R, Hidalgo R (eds) GEODE Workshop Massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt: New advances and comparison with equivalent systems, 48-50.

Reeves EP, Seewald JS, Saccocia P, Bach W, Craddock PR, Shanks WC, Sylva SP, Walsh E, Pichler T, Rosner M (2011) Geochemistry of hydrothermal fluids from the PACMANUS, Northeast Pual and

Vienna Woods hydrothermal fields, Manus Basin, Papua New Guinea. *Geochim Cosmochim Acta* 75:1088-1123.

Relvas JMRS, Tassinari CCG, Munhá J, Barriga FJAS (2001). Multiple sources for ore-forming fluids in the Neves Corvo VHMS Deposit of the Iberian Pyrite Belt (Portugal): strontium, neodymium and lead isotope evidence. *Mineral Deposita* 36:416-427.

Relvas JMRS, Barriga FJAS, Pinto A, Ferreira A, Pacheco N, Noiva P, Barriga G, Baptista R, de Carvalho D, Oliveira V, Munhá J, Hutchinson RW (2002) The Neves-Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal; impacts and future, 25 years after the discovery. In: Goldfarb R, Nielsen J (eds) *Integrated methods for discovery: Global exploration in the 21st century*. Soc Econ Geol, Spec Publ 9, 155-176.

Relvas JMRS, Barriga FJAS, Longstaffe FJ (2006) Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal. II. Oxygen, hydrogen, and carbon isotopes. *Econ Geol* 101:791-804.

Rosenberg PE (1991) Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: An X-Ray, Mössbauer and TEM study - Discussion. *Amer Mineral* 76:659-660.

Rudnicki MD, Elderfield H, Spiro B (2001) Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures. *Geochim Cosmochim Acta* 65:777-789.

Sáez R, Almodóvar GR, Pascual E (1996) Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 11:429-451.

Sáez R, Pascual E, Toscano M, Almodóvar GR (1999) The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineral Deposita* 34:549-570.

Sáez R, Moreno C, Gonzalez F, Almodovar GR (2011) Black shales and massive sulfide deposits: causal or casual relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis, and Draa Sfar. *Mineral Deposita* 46:585-614.

Sánchez España J (2000) Mineralogía y geoquímica de yacimientos de sulfuros masivos en el área nor-oriental de la Faja Pirítica Ibérica (San Telmo-San Miguel-Peña del Hierro), norte de Huelva, España.

Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco. PhD thesis. 321 pp.

Sánchez España J, Velasco F, Boyce AJ, Fallick AE, (2003) Source and evolution of ore-forming hydrothermal fluids in the northern Iberian Pyrite Belt massive sulphide deposits (SW Spain): evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Mineral Deposita* 38:519-537.

Santos A, Prada JM, Rosales F (1993) Aspectos geológicos y geofísicos del yacimiento Migollas. Symposium of polymetallic sulfides of the Iberian Pyrite Belt, (Evora, Portugal).

Santos A, Caballero B, Prada JM (1996) Descripción geológica de los yacimientos de Sotiel-Coronada. *Boletín Geológico y Minero* 107:511-518.

Schardt C (2016) Hydrothermal fluid migration and brine pool formation in the Red Sea: The Atlantis II Deep. *Mineral Deposita* 51:89-111.

Schemerhorn LJG (1971) An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero* 82-84:239-268.

Seal RR (2006) Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Rev Mineral Geochem* 61:633-677.

Sharp ZD, Atudorei V, Durakiewicz T (2001) A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals. *Chem Geol* 178:197-210.

Sheppard SMF (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. *Rev Mineral Geochem* 16:165-183.

Silva JB, Oliveira JT, Ribeiro A (1990) Structural outline of the South Portuguese Zone. In: Dallmeyer RD, Martínez E (eds) Pre-Mesozoic geology of Iberia, 349-362.

Skei J (1983) Geochemical and sedimentological considerations of a permanently anoxic fjord-Framvaren, South Norway. *Sediment Geol* 36:131-145.

Skirnisdottir S, Hreggvidsson GO, Hjorleifsdottir S, Marteinson VT, Petursdottir SK, Holst O, Kristjansson JK (2000) Influence of sulfide and temperature on species composition and community structure of hot spring microbial mats. *Appl Environ Microb* 66:2835-2841.

- Solomon M (2008) Brine pool deposition for the Zn-Pb-Cu massive sulphide deposits of the Bathurst mining camp, New Brunswick, Canada. I. Comparisons with the Iberian pyrite belt. *Ore Geol Rev* 33:329-351.
- Solomon M, Quesada C (2003) Zn-Pb-Cu massive sulphide deposits: Brine pool types occur in collisional orogens, black smoker types in backarc and/or arc basins. *Geology* 31:1029-1032.
- Solomon M, Tornos F, Gaspar OC (2002) Explanation for many of the unusual features of the massive sulfide deposits of the Iberian pyrite belt. *Geology* 30:87-90.
- Solomon M, Tornos F, Large RR, Badham JNP, Both RA, Zaw K (2004) Zn-Pb-Cu volcanic-hosted massive sulphide deposits: criteria for distinguishing brine pool-type from black smoker-type sulphide deposition. *Ore Geol Rev* 25:259-283.
- Steiger RH and Jäger E (1977) Subcommittee on geochronology: convention in the use of decay-constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet Sci Lett* 36:359-362.
- Strauss GK (1970) Sobre la Geología de la provincia piritífera del Suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de piritita de Lousal (Portugal). *Memoria del Instituto Geológico y Minero de España* 77.
- Strauss GK, Gray KG (1986) Base metal deposits in the Iberian Pyrite Belt. In: Friederichs GH, Genkin AD, Naldrett AJ, Ridge JD, Sillitoe RH, Vokes FM (eds) *Geology and metallogeny of copper deposits*, 304-324.
- Strauss GK, Beck JS (1990) Gold mineralisations in the SW Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita* 25:237-245.
- Strauss GK, Madel J, Fernández Alonso F (1977) Exploration practice for strata-bound volcanogenic sulphide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt: Geology, geophysics, and geochemistry. In: Klemm DD, Schneider HY (eds) *Time-and Strata-Bound Ore Deposits*, 55-93.
- Taylor TR, Sibley DF (1986) Petrographic and geochemical characteristics of dolomite types and the origin of ferroan dolomite in the Trenton Formation, Ordovician, Michigan Basin, USA. *Sedimentology* 33:61-86.

- Thamdrup B, Finster K, Hansen JW, Bak F (1993) Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese. *Appl Environ Microb* 59:101-108.
- Tornos F (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 28:259-307.
- Tornos F, Conde C (2002) La influencia biogénica en la formación de los yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta* 32:235-238.
- Tornos F, Heinrich CA (2008) Shale basins, sulfur-deficient ore brines and the formation of exhalative base metal deposits. *Chem Geol* 247:195-207.
- Tornos F, González Clavijo E, Spiro B (1998) The Filon Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulfide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineral Deposita* 33:150-169.
- Tornos F, Solomon M, Conde C, Spiro B (2008) Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt: Geological, lithogeochemical, and stable isotope evidence for deposition in a brine pool. *Econ Geol* 103:185-214.
- Tornos F, Peter JM, Allen RL, Conde C (2015) Controls on the siting and style of volcanogenic massive sulphide deposits. *Ore Geol Rev* 68:142-163.
- Valley JW (1986) Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. *Rev Mineral Geochem* 16:445-489.
- van Lith Y (2001) The role of sulphate-reducing bacteria in dolomite formation a study of a recent environment, bacterial cultures, and dolomite concretions. Geological Institute, ETH, Zürich, Switzerland. PhD thesis. 178 pp.
- Veizer J (1989) Strontium Isotopes in Seawater through Time. *Annu Rev Earth Planet Sci* 17:141-167.
- Veizer J, Ala D, Azmy K, Bruckschen P, Buhl D, Bruhn F, Carden GAF, Diener A, Ebner S, Godderis Y, Jasper T, Korte C, Pawellek F, Podlaha OG, Strauss H (1999) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem Geol* 161:59-88.

Velasco F, Sanchez España J, Boyce AJ, Fallick AE, Sáez R, Almodóvar GR (1998) A new sulfur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt deposits: evidence of a textural control on sulfur isotopic composition. *Mineral Deposita* 34: 4-18.

Velasco F, Yanguas A, Sanchez España J, Yusta I, Herrero JM (1999) A Hg-rich gold mineral association in the Migollas massive sulfide deposit from the Iberian Pyrite Belt, Spain. In: Stanley CJ et al. (eds) *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Balkema, Rotterdam, 609-612.

Velasco F, Sanchez España J, Yanguas A, Tornos F (2000) The occurrence of gold in the sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt: evidence of precious metal remobilisation. In: Gemmell JB, Pongratz J (eds) *Volcanic Environments and Massive Sulfide Deposits, Program and Abstracts, CODES Spec Publ*, 221-223.

Velasco F, Herrero JM, Suárez S, Yusta I, Alvaro A, Tornos F (2013) Supergene features and evolution of gossans capping massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 53:181-203. Goldschmidt Conference 2015. Prague, 3252.

Velasco-Acebes J, Tornos F (2017) Geochemical evolution of exhalative massive sulfide mounds in the southern Iberian Pyrite Belt. 14th SGA Biennial Meeting. Quebec City, 645-648.

Warthmann R, van Lith Y, Vasconcelos C, McKenzie JA, Karpoff AM (2000) Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments. *Geology* 28:1091-1094.

White JDL, McPhie J, Skilling I, (2000) Peperite: a useful genetic term. *B Volcanol* 62:65-66.

Whitehouse MJ (2013) Multiple sulfur isotope determination by SIMS: Evaluation of reference sulfides for $\Delta^{33}\text{S}$ with observations and a case study on the determination of $\Delta^{36}\text{S}$. *Geostandards and Geoanalytical Research* 37:19-33.

Wignall PB, Newton R (1998) Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. *Amer J Sci* 298:537-552.

Wilkin RT, Arthur MA (2001) Variations in pyrite texture, sulfur isotope composition, and iron systematics in the Black Sea: evidence for Late Pleistocene to Holocene excursions of the $\text{O}_2\text{-H}_2\text{S}$ redox transition. *Geochim Cosmochim Acta* 65:1399-1416.

Wilkin RT, Barnes HL (1997) Formation processes of framboidal pyrite. *Geochim Cosmochim Acta* 61:323-339.

Wilkin RT, Barnes HL, Brantley SL (1996) The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochim Cosmochim Acta* 60:3897-3912.

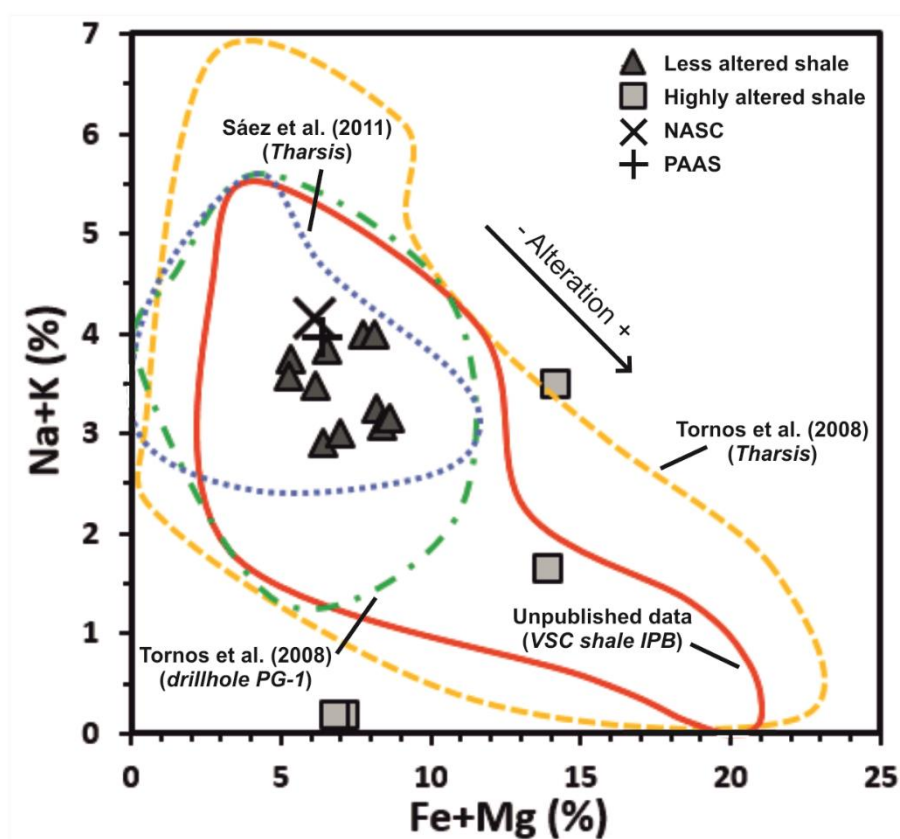
Winchell AN, Winchell H (1951) *Elements of optical mineralogy, part II*. Wiley, New York.

Yamamoto M, Kase K, Carvalho D, Nakamura T, Mitsuno C (1993) Ore mineralogy and sulfur isotopes of the volcanogenic massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt, *Resour Geol Spec Issue*. 67-80.

Yanguas A, Velasco F (2000) Variación de los isótopos de azufre en el yacimiento de Sotiel-Migollas (Faja Pirítica Ibérica); evidencias de una fuente bacteriogénica. *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe* 25:301-303.

Zheng YF (1999) Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochem J* 33:109-126.

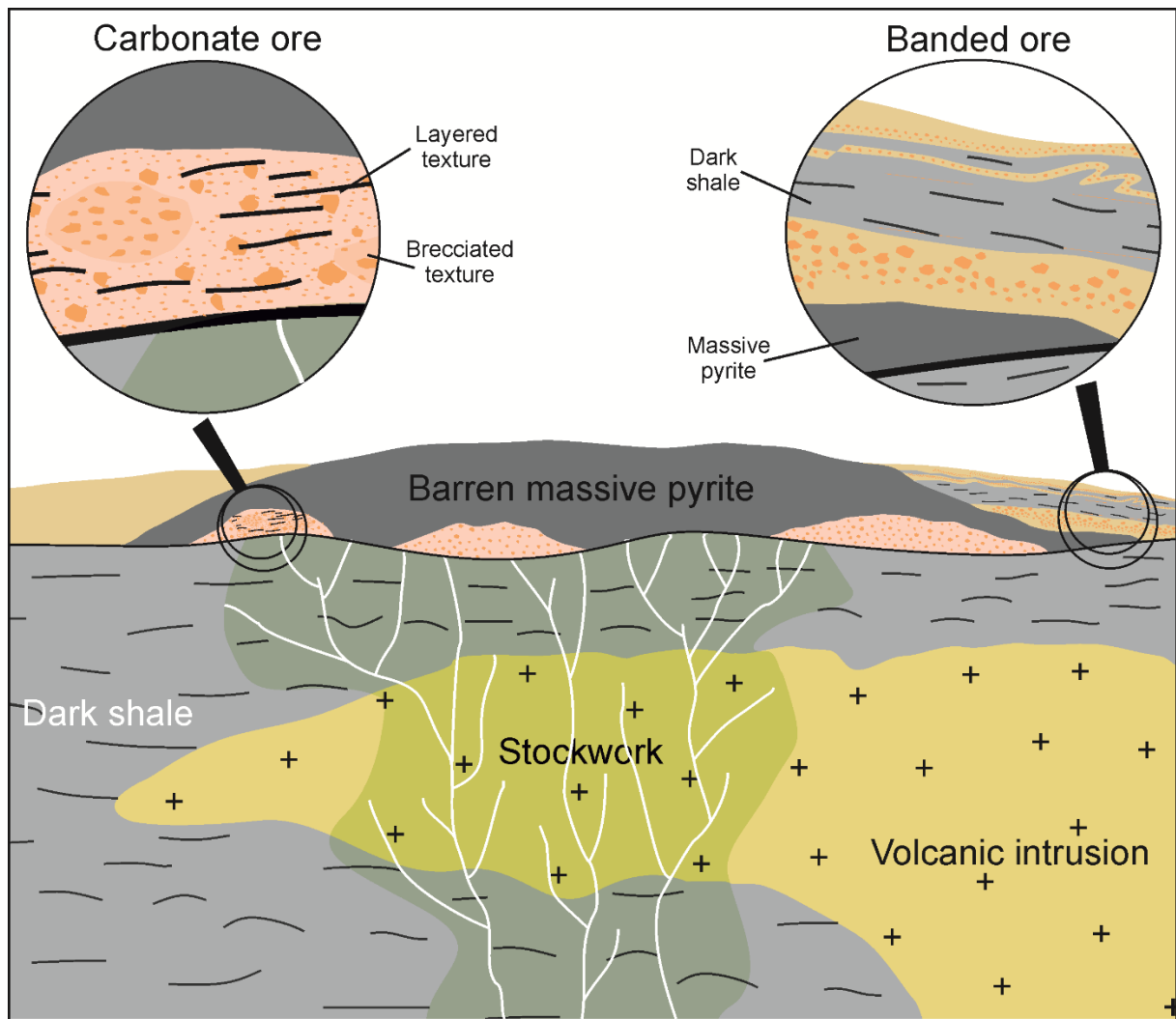
Supplementary material



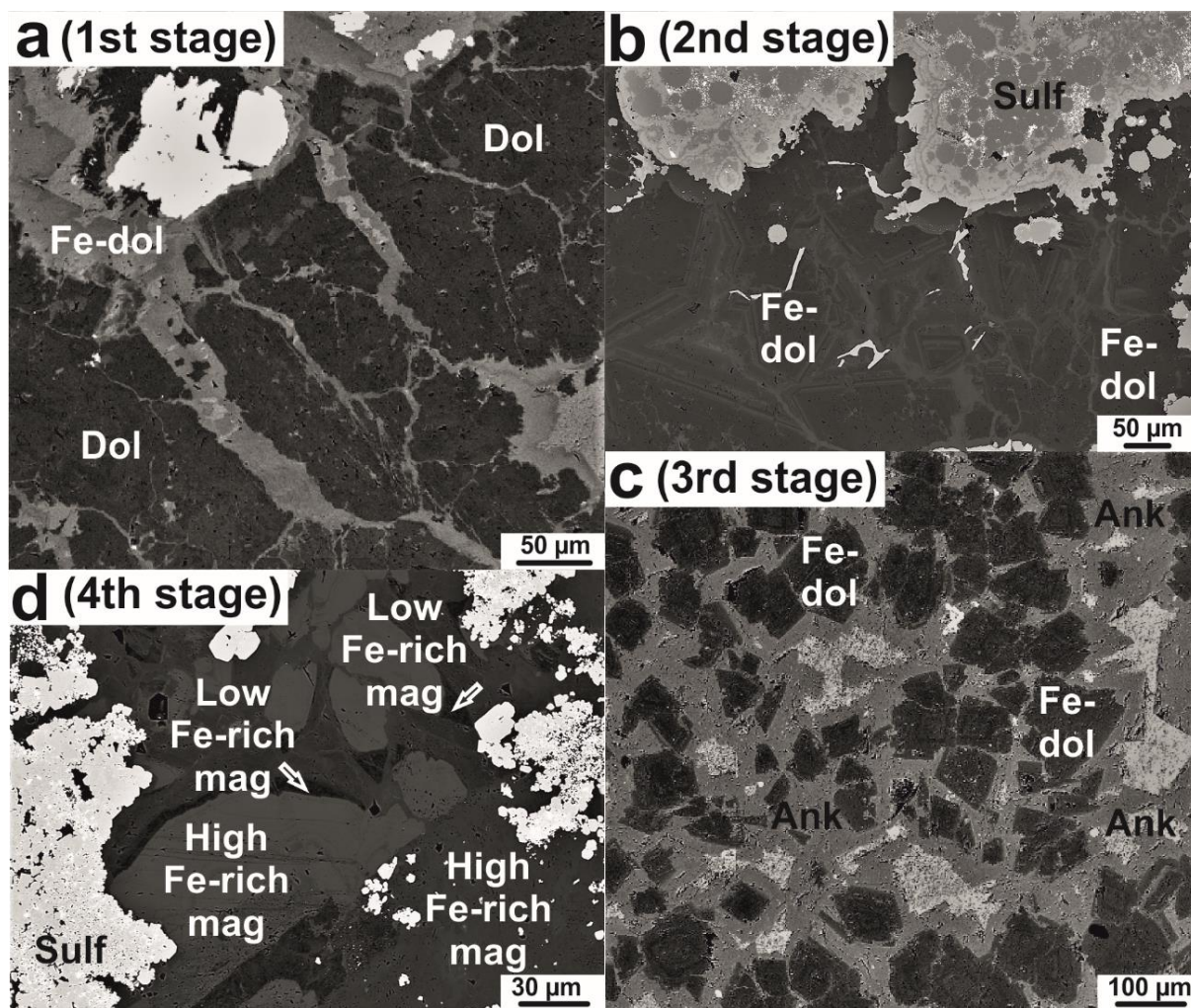
Supplementary Fig 1. Divariant Fe+Mg vs Na+K diagram for the dark shale in the Iberian Pyrite Belt. The less altered shale of this study plots in the same cluster as that of NASC (North American Shale Composite) and PAAS (Post-Archean Australian Shale), both considered examples of unaltered shale. Hydrothermally altered shale is enriched in Fe+Mg and depleted in Na+K. Data from Tornos et al. (2008), Sáez et al. (2011) and Velasco-Acebes et al. (unpub. data).

References:

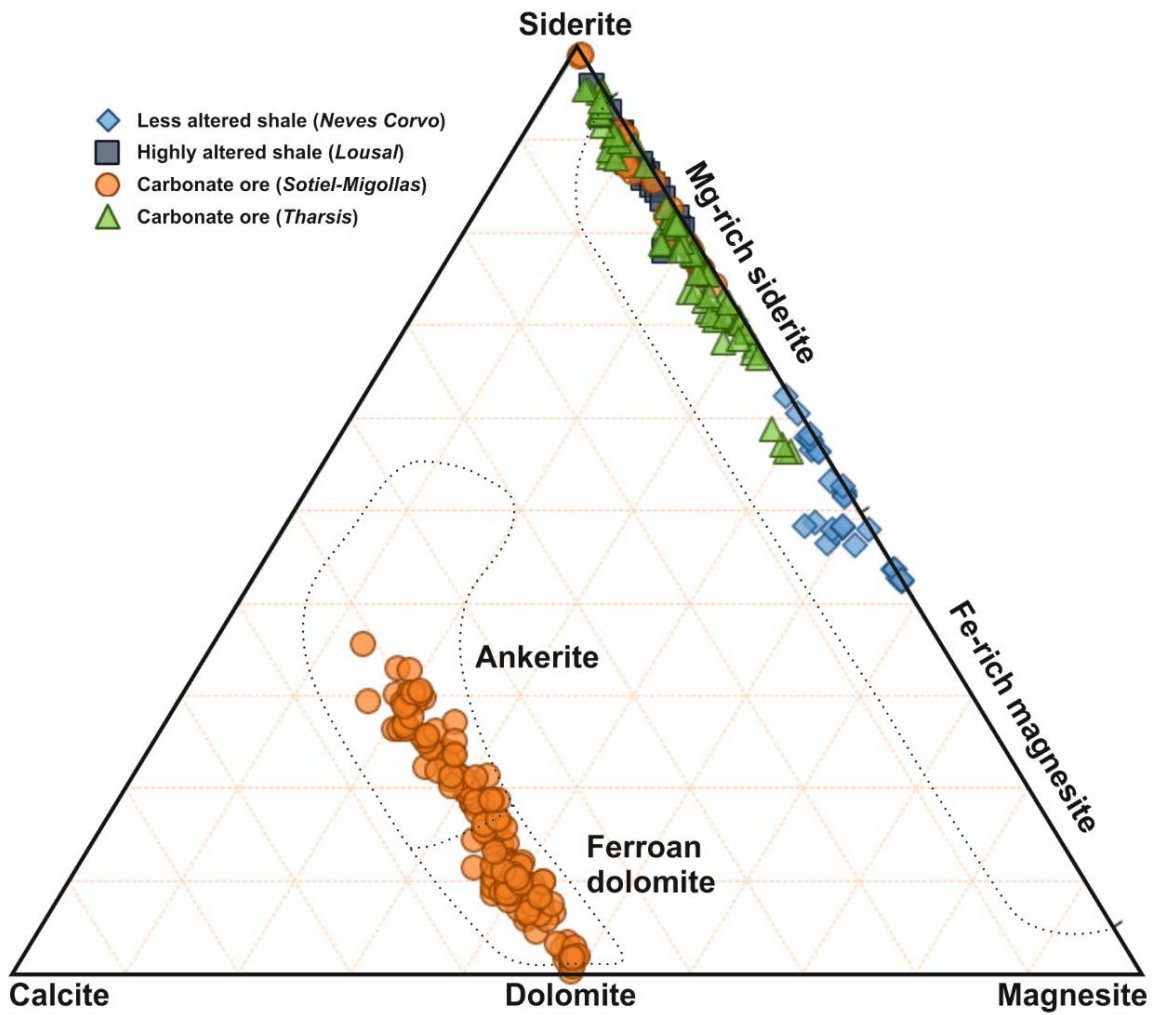
- Tornos F, Solomon M, Conde C, Spiro B (2008) Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt: Geological, lithogeochemical, and stable isotope evidence for deposition in a brine pool. *Econ Geol* 103:185-214.
- Sáez R, Moreno C, Gonzalez F, Almodovar GR (2011) Black shales and massive sulfide deposits: causal or casual relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis, and Draa Sfar. *Mineral Deposita* 46:585-614.



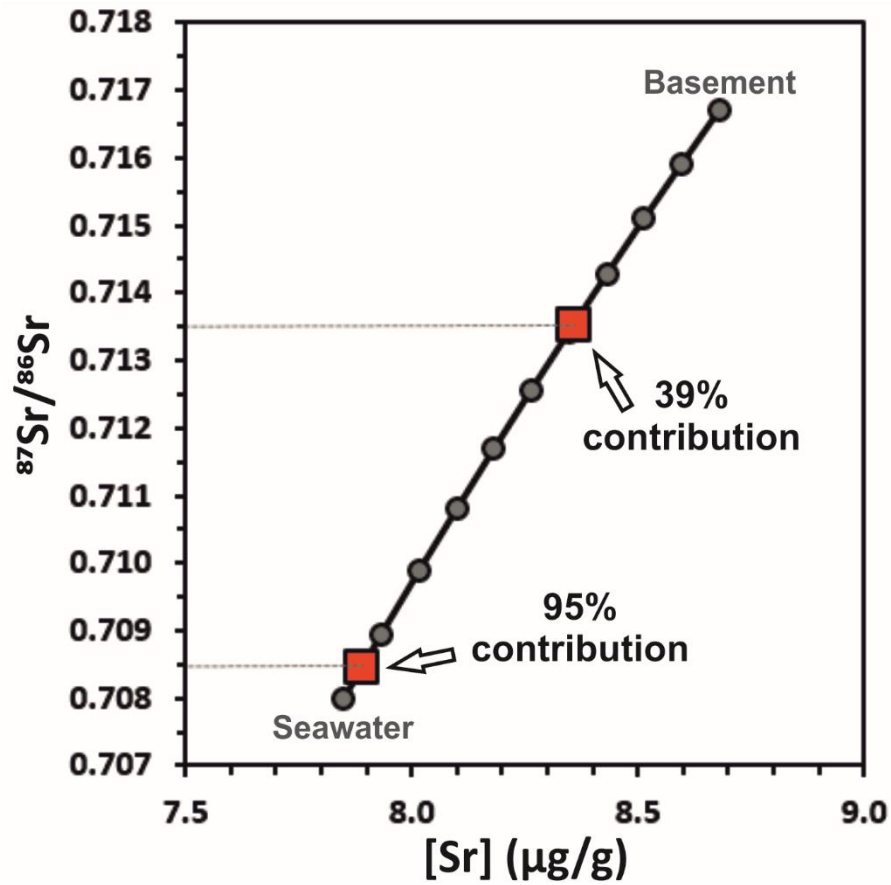
Supplementary Fig 2. Schematic illustration of inferred relationships between the different types of ore and the host rocks.



Supplementary Fig 3. Scanning electron microscope images representing four stages of evolution of Ca-Mg-Fe carbonates with alteration, drillhole GM-39 (Migollas). (a) Early dolomite crosscut by veinlets of ferroan dolomite; (b) Zoned euhedral ferroan dolomite associated with framboidal pyrite and other several sulfides, dominantly pyrrhotite, chalcopyrite and sphalerite; (c) Partial replacement of ferroan dolomite by ankerite (both light grey and whitish); and (d) Late Fe-rich magnesite. Dol: dolomite; Fe-dol: ferroan dolomite; Ank: ankerite; Low Fe-rich mag: Low-grade Fe-rich magnesite; High Fe-rich mag: High-grade Fe-rich mag; Sulf: sulfides.



Supplementary Fig 4. Ternary diagram of Ca-Mg-Fe carbonates (calcite-magnesite-siderite) of the carbonate ore and the hydrothermally altered shale.



Supplementary Fig 5. Estimation of the relative contribution of Sr (39-95%) from the different reservoirs to the carbonate ore; the squares show the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios used for the estimation of the minimum and maximum contribution (based on Faure 1986).

References:

- Faure G (1986) Principles of isotope geology. Wiley, New York.

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	Cu (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)	
Sotiel-Migollas	GM-2	So-52	810.4	Less altered shale	34	9	32	
		GM-8	So-57	756.4	Highly altered shale	42	7	110
	GM-39	So-70	625.5	Carbonate ore	355	1280	2290	
		So-7	633.8	Carbonate ore	502	930	2360	
		So-69	637.5	Carbonate ore	429	1470	2870	
		So-8	652.7	Carbonate ore	1150	1560	2390	
		So-5	669.5	Carbonate ore	730	1450	3210	
		So-4	674.0	Carbonate ore	362	730	2400	
		So-6	675.9	Carbonate ore	950	1240	2880	
		MM-24	So-9	625.0	Less altered shale	20	5	26
			So-10	626.9	Less altered shale	47	15	93
			So-12	636.2	Less altered shale	32	19	50
			So-14	656.6	Less altered shale	50	17	66
			So-16	660.2	Highly altered shale	113	64	120
			So-18	669.6	Less altered shale	21	9	65
			So-20	683.7	Less altered shale	32	16	43
			So-22	702.7	Less altered shale	40	6	37
			So-24	712.2	Less altered shale	16	4	29
			So-26	732.8	Highly altered shale	154	10	74
		So-28	743.7	Less altered shale	49	23	136	
So-30	755.4	Less altered shale	16	4	81			
Tharsis	Filón Norte open pit	FP-FT-320		Highly altered shale	59	320	102	
		FP-FT-321		Highly altered shale	69	41	377	
		FP-FT-322		Less altered shale	120	34	157	
		FP-FT-332		Highly altered shale	358	10	152	
		FP-FT-564		Highly altered shale	15	31	1001	
		FP-FT-572		Highly altered shale+Stockwork	78	89	387	
		FP-FT-573		Highly altered shale+Stockwork	46	862	299	
		PG-1	FP-FT-441	22.3	Less altered shale	26	47	52
	FP-FT-465	77.5	Less altered shale	52	44	56		
Neves Corvo	PSC-46	Nc-30	1040.0	Less altered shale	109	171	61	

Supplementary Table 1. Base metal concentrations of samples from Sotiel-Migollas, Tharsis and Neves Corvo.

Pyrite texture	Petrographic description	Grain size	Lithology	Deposit	Figure
Framboidal	Spheroids grouped by microcrystals forming a densely packed individual framboid, that subsequently form clusters or polyframboids. Common peripheral overgrowths of anhedral pyrite and recrystallized framboids. No direct evidences of fossilized microorganisms	Small microcrystals (<1 μm) Individual framboids (10-40 μm) Clusters (<200 μm)	Shale, carbonate ore	Sotiel-Migollas, Tharsis	5a-5b
Colloform	Concentric μm -sized layering of pyrite which alternates with rhythmic bands of pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite and galena. Grain coarsening to the edge of the aggregate	300 μm -2 mm	Carbonate ore	Sotiel-Migollas	5c
Anhedral	Large irregular masses of pyrite with minor base metal sulfides, but also as small individual grains. This pyrite is the most widespread texture in the southern IPB	From <10-20 μm to large structureless masses	Shale, carbonate ore, banded ore	Sotiel-Migollas, Tharsis, Lousal, Neves Corvo	5d
Subhedral	The smallest grains (<30 μm) show relicts of argillaceous cores overgrowth by radial-like pyrite, surrounded by a groundmass of phyllosilicates. The medium- and large-sized grains are homogeneous (no relicts) and the sericitic-chloritic matrix show disseminated carbonates	5-250 μm	Shale	Neves Corvo	5e
Euhedral	Homogeneous cubic crystals, sometimes overgrown from preexisting earlier pyrite. Abundant μm -sized anhedral inclusions of base metal sulfides and sulfosalts	50-800 μm	Shale, carbonate ore, banded ore	Sotiel-Migollas, Tharsis, Lousal, Neves Corvo	5f

Supplementary Table 2. Summary of the most relevant characteristics of the pyrite textures mentioned in this study.

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	Pyrite texture	Spots	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) min	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) max	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) av	St. dev. (1 σ)	
Sotiel-Migollas	GM-8	So-58	761.9	Highly altered shale	Frambooidal	1	-27.9	-27.9	-27.9	0.0	
		So-70	625.5	Carbonate ore	Frambooidal	4	-10.9	-5.0	-9.2	2.8	
	GM-39					Colloform	8	-11.1	4.4	-1.8	5.1
						Anhedral	16	-6.2	-4.3	-5.1	0.6
						Anhedral (recryst.)	1	-0.6	-0.6	-0.6	0.0
						Euhedral	3	-2.6	-1.9	-2.3	0.4
						Frambooidal	7	-32.5	-17.1	-24.2	4.8
						Frambooidal (recryst.)	2	-15.8	-6.3	-11.0	6.7
	So-7					Anhedral	3	-4.0	1.4	-2.4	1.4
						Euhedral	10	-5.2	1.7	-1.9	2.4
Euhedral (recryst.)						3	-5.8	-2.6	-3.9	1.7	
Anhedral						20	-11.3	3.0	-5.5	3.8	
Anhedral (recryst.)						3	0.0	4.1	1.8	2.1	
Euhedral						4	-2.4	0.4	-0.9	1.3	
Frambooidal						29	-36.7	-18.8	-27.8	4.8	
Frambooidal (recryst.)						3	-36.0	-25.4	-28.9	6.1	
Anhedral						11	-12.6	-4.4	-8.1	2.7	
Euhedral						9	-16.1	-10.9	-12.7	1.5	
So-6					Frambooidal	4	-42.3	-32.5	-35.8	4.6	
					Frambooidal (recryst.)	3	-28.6	-27.4	-27.9	0.6	
					Anhedral	1	-9.4	-9.4	-9.4	0.0	
					Anhedral (recryst)	3	-8.8	-2.5	-4.6	3.6	
					Frambooidal	4	-25.2	-15.3	-22.1	4.6	
					Frambooidal (recryst)	1	-14.0	-14.0	-14.0	0.0	
					Anhedral	22	-11.7	-6.7	-10.0	1.6	
					Euhedral	2	-12.2	-11.7	-11.9	0.4	
					Anhedral	7	-11.0	-1.3	-7.2	3.1	
					Frambooidal	4	-15.8	-11.2	-12.7	2.1	
Tharsis	Filón Norte open pit	Th-1			Anhedral	19	-10.7	-2.6	-7.5	2.1	
					Anhedral (recryst)	2	-7.4	-7.1	-7.3	0.2	
					Euhedral	5	-10.0	-9.2	-9.7	0.4	
					Subhedral	37	-43.3	-29.2	-32.5	2.5	
					Anhedral	39	-4.5	1.0	-1.7	1.4	
					Total IPB data		290	-43.3	4.4	-13.0	11.9

Supplementary Table 3. In-situ SIMS $\delta^{34}\text{S}$ values (V-CDT) from pyrite of varying textures of samples from Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo and Lousal. Results are shown as minimum (min), maximum (max), average (av) and standard deviation (st. dev) values.

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	Pyrite texture	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	
Sotiel-Migollas	GM-8	So-58	761.9	Highly altered shale	Framboidal	-27.9	
						-10.9	
	GM-39	So-70	625.5	Carbonate ore	Framboidal	-10.6	
						-10.4	
							-5.0
						Colloform	-11.1
							-6.1
							1.9
							-4.5
							-1.0
							0.4
							1.8
							4.4
						Anhedral	-6.2
							-6.2
							-6.0
							-5.5
							-5.4
							-5.4
							-5.0
							-4.9
							-4.8
							-4.7
							-4.6
							-4.6
							-4.5
							-4.4
							-4.4
							-4.3
					Anhedral (recrystallized)	-0.6	
					Euhedral	-2.6	
						-2.5	
						-1.9	
		So-7	633.8	Carbonate ore	Framboidal	-32.5	
						-27.5	
						-24.6	
						-23.3	
						-23.1	
						-21.6	
						-17.1	
						-15.8	
						-6.3	
						-4.0	
						-2.0	
						-1.4	
						-5.2	
						-5.0	
		-3.6					
		-3.5					
		-1.7					

Supplementary Table 4. Full database of the 290 in-situ $\delta^{34}\text{S}$ values (V-CDT) obtained by SIMS.

Supplementary Table 4 (continued)

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	Pyrite texture	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)			
Sotiel-Migollas	GM-39	So-7	633.8	Carbonate ore	Euhedral	-1.6			
						-1.4			
						0.6			
						0.7			
						1.7			
					Euhedral (recrystallized)	-5.8			
						-3.4			
						-2.6			
						-11.3			
						-11.1			
					So-8	652.7	Carbonate ore	Anhedral	-9.8
									-9.4
									-8.8
									-8.6
									-7.7
		-6.0							
		-5.7							
		-5.5							
		-4.9							
		-4.3							
		-4.2							
		-3.8							
		-3.8							
		-3.7							
		-2.9							
		-2.5							
		1.7							
		3.0							
		Anhedral (recrystallized)	0.0						
			1.2						
			4.1						
			Euhedral	-2.4					
				-1.4					
-0.1									
0.4									
So-4	674.0	Carbonate ore	Framboidal	-36.7					
				-35.1					
				-34.2					
				-33.8					
				-33.3					
				-32.2					
				-32.2					
				-31.6					
				-31.1					
				-30.6					
				-30.0					
				-29.8					
-29.1									
-28.4									
-27.5									
-26.9									

Supplementary Table 4 (continued)

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	Pyrite texture	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	
Sotiel-Migollas	GM-39	So-4	674.0	Carbonate ore	Framboidal	-26.5	
						-25.8	
						-25.5	
						-25.0	
						-24.8	
						-24.1	
						-23.5	
						-23.0	
						-22.6	
						-22.0	
						-21.5	
					Framboidal(recrystallized)	-20.8	
						-18.8	
						-36.0	
						-25.5	
						-25.4	
						Anhedral	-12.6
							-10.9
							-10.6
							-9.8
							-8.9
							-7.9
							-7.6
Euhedral	-5.5						
	-5.4						
	-5.4						
	-4.4						
	-16.1						
	-13.1						
	-12.9						
	-12.9						
	-12.8						
	-12.3						
	-12.2						
	-11.2						
So-6	675.9	Carbonate ore	Framboidal	-10.9			
				-42.3			
				-35.8			
				-32.8			
				-32.5			
			Framboidal(recrystallized)	-28.6			
				-27.8			
				-27.4			
				Anhedral	-9.4		
					Anhedral (recrystallized)	-8.8	
				-2.6			
Tharsis	Filón Norte open pit	Th-1	Carbonate ore	Framboidal	-2.5		
					-25.2		
					-24.4		

Supplementary Table 4 (continued)

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	Pyrite texture	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Tharsis	Filón Norte open pit	Th-1		Carbonate ore	Framboidal	-23.4
						-15.3
					Framboidal (recrystallized)	-14.0
					Anhedral	-11.7
						-11.2
						-11.1
						-11.1
						-11.1
						-11.1
						-11.1
						-11.0
						-11.0
						-11.0
						-11.0
						-10.9
			-10.9			
			-9.9			
			-9.8			
			-9.7			
			-9.3			
			-8.9			
			-7.3			
			-7.0			
			-7.0			
			-6.7			
			Euhedral	-12.2		
				-11.7		
			Th-6	Carbonate ore	Anhedral	-11.0
						-9.3
						-7.8
						-7.8
						-6.9
						-6.2
				-1.3		
		Th-33	Carbonate ore	Framboidal	-15.8	
					-13.0	
					-11.3	
					-11.2	
				Anhedral	-10.7	
					-9.9	
					-9.8	
					-9.8	
					-8.9	
					-8.9	
					-8.6	
					-8.3	
					-7.7	
					-7.6	
					-7.2	
					-7.1	
					-7.1	

Supplementary Table 4 (continued)

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	Pyrite texture	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)						
Tharsis	Filón Norte open pit	Th-33		Carbonate ore	Anhedral	-6.4						
						-6.3						
						-6.2						
						-6.1						
						-3.7						
						-2.6						
						Anhedral (recrystallized)	-7.4					
						-7.1						
						Euhedral	-10.0					
						-9.9						
						-9.9						
						-9.4						
						-9.2						
						Neves Corvo	PSC-46	Nc-30	1040.0	Less altered shale	Subhedral	-43.3
												-36.8
-34.9												
-34.7												
-34.6												
-34.2												
-33.9												
-33.9												
-33.8												
-33.7												
-33.6												
-33.6												
-33.5												
-33.1												
-32.8												
-32.7												
-32.6												
-32.3												
-31.7												
-31.7												
-31.7												
-31.6												
-31.6												
-31.4												
-31.1												
-31.0												
-31.0												
-30.7												
-30.7												
-30.4												
-30.4												
-30.3												
-30.1												
-30.0												
-29.9												
-29.5												

Supplementary Table 4 (continued)

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	Pyrite texture	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Neves Corvo	PSC-46	Nc-30	1040.0	Less altered shale	Subhedral	-29.2
Lousal	MBV-02	Lo-33	315.0	Highly altered shale	Anhedral	-4.5
						-4.3
						-4.3
						-4.1
						-3.4
						-3.4
						-3.3
						-3.0
						-3.0
						-2.9
						-2.9
						-2.7
						-2.3
						-2.2
						-2.1
						-2.0
						-1.9
						-1.3
						-1.2
						-1.2
						-1.2
						-1.1
						-1.1
						-1.1
						-1.0
						-0.9
						-0.7
						-0.7
						-0.7
						-0.7
						-0.6
						-0.5
						-0.5
						-0.3
						-0.2
						0.1
						0.4
						0.4
						1.0

Deposit	Drillhole	Sample ID	Depth (m)	Lithology	$\delta^{13}\text{C}_{\text{dol}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{dol}}$ (‰)	T_{dol} (°C)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{sid}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sid}}$ (‰)	T_{sid} (°C)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	St. dev (1 σ)
Sotiel-Migollas	GM-2	So-52	810.4	Less altered shale	-12.2	15.7	124	-11.1	19.7	137	0.71354	0.000003
		So-57	756.4	Highly altered shale	-12.1	15.2	129	-9.8	19.6	138		
	GM-10	So-66	549.0	Carbonate ore	-8.4	14.4	138	-7.4	21.1	123	0.71284	0.000004
		So-70	625.5	Carbonate ore	-5.5	17.0	111	-7.7	21.5	119	0.70967	0.000003
	GM-39	So-7	633.8	Carbonate ore	-5.7	15.3	128	-7.6	23.9	99	0.70983	0.000003
		So-69	637.5	Carbonate ore	-8.0	18.5	99	-6.9	26.5	80	0.71019	0.000003
	MM-24	So-8	652.7	Carbonate ore	-7.2	15.0	131	-7.5	20.4	129	0.70944	0.000003
		So-5	669.5	Carbonate ore	-5.2	16.3	118	-6.2	21.6	118	0.70902	0.000003
	Tharsis	So-4	674.0	Carbonate ore	-6.6	16.2	119	-7.7	19.7	137	0.70873	0.000003
		So-6	675.9	Carbonate ore	-9.8	14.4	138	-9.9	18.0	156	0.70846	0.000003
Filón Norte open pit	MM-24	So-10	626.9	Less altered shale	-10.0	15.3	128	-8.4	20.2	131	0.71290	0.000004
		Th-1		Carbonate ore	-7.7	20.5	83	-7.0	24.0	98	0.71276	0.000003
	Th-4	Th-4		Carbonate ore	-5.6	25.2	55	-5.2	27.8	72		
		Th-6		Carbonate ore	-7.0	21.9	74	-6.5	25.1	90	0.70975	0.000003
	Th-18	Th-18		Banded ore	-8.6	18.5	99	-8.3	22.1	114	0.71178	0.000003
		Th-25		Carbonate ore	-8.7	22.0	73	-8.6	24.5	94	0.70950	0.000003
	Th-27	Th-27		Carbonate ore	-7.0	23.5	64	-7.3	26.2	82		
		Th-30		Carbonate ore	-8.3	19.0	95	-7.9	25.0	91		
	Th-31	Th-31		Carbonate ore	-7.7	17.7	105	-7.3	24.9	91		
		Th-32		Carbonate ore	-10.0	19.2	93	-7.7	22.2	113		
Th-33	Th-33		Carbonate ore	-6.8	23.1	67	-7.2	25.7	86			
	Th-34		Carbonate ore	-8.8	20.7	82	-8.4	23.4	103			
Th-35	Th-35		Carbonate ore	-8.8	19.9	88	-7.9	23.5	102			
	Th-58		Banded ore								0.71089	0.000003
Neves Corvo	NL-26A	Nc-5	1317.5	Highly altered shale	-8.9	16.2	119	-9.2	22.7	109		
PSC-46	Nc-30		1040.0	(±stockwork)	-10.4	14.1	141	-10.1	18.4	151	0.70911	0.000003
				Less altered shale								

Supplementary Table 5. Stable isotope analyses of samples from Sotiel-Migollas, Tharsis and Neves Corvo. The $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ values (V-SMOW) were obtained from dolomite-ferroan dolomite (dol) and ankerite-siderite (sid). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are from all the carbonates.

CAPÍTULO 2

Variaciones isotópicas de Fe, Cu, Zn y S en los sulfuros de las mineralizaciones exhalativas, Faja Pirítica Ibérica meridional

Iron, copper, zinc and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the exhalative ore deposits, southern Iberian Pyrite Belt

Resumen

Este trabajo recoge, por primera vez y de forma conjunta, la geoquímica isotópica de Fe-Cu-Zn-S en algunos de los minerales principales - pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita - de diversos depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos encajados en pizarra - Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal - de la zona meridional de la Faja Pirítica Ibérica. Las muestras seleccionadas pertenecen al sulfuro masivo rico en pirita, a otros tipos de sulfuros masivos como el cuprífero, el rico en carbonatos - carbonatado - y el rico en metales base - bandeado -, al stockwork infrayacente y a la pizarra encajante de la mineralización. En todas estas rocas, la pirita muestra una amplia variedad textural, incluyendo texturas framboidales, anhedrales, subhedrales y euhedrales, que se interpretan como relacionadas con la maduración diagenética - incluyendo el refinado hidrotermal o *hydrothermal ore refining* - y metamórfica de la mineralización.

Los valores de $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ en la pirita (n=84) oscilan desde -2.62 hasta 2.58‰, en la esfalerita (n=9) varían entre -0.99 y 0.66‰, y en la pirrotita (n=12) entre -1.93 y -0.40‰. La composición de $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM-976}}$ en la calcopirita (n=107) presenta un rango desde -1.11 hasta 0.95‰, mientras que el $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM-3702}}$ en la esfalerita (n=4) oscila entre 0.11 y 1.45‰. Por su parte, los isótopos de azufre se han medido en pirita (n=125), con valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ entre -53.7 y 9.4‰, pirrotita (n=31) (de -6.8 a 2.1‰) y calcopirita (n=79) (entre -10.1 a 6.2‰).

Sistemáticamente, la pirita en los sulfuros masivos tiene unos valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ más bajos y heterogéneos que en la pizarra y el stockwork, algo coherente con un fraccionamiento asociado a procesos redox a baja temperatura (<100-120°C). Esto sugiere una importante, pero variable, actividad microbiana en los *mounds* que produjo la reducción del Fe durante los estadios tempranos de formación del depósito, al igual que ocurre con el azufre. Esta influencia biogénica es menos evidente en el Cu, aunque también existen indicios de una posible reducción microbiana de este metal, tales como su propio comportamiento geoquímico y sus analogías en el sistema hidrotermal con el Fe. El Zn, pese a ser un nutriente muy importante, muestra valores de $\delta^{66}\text{Zn}$ sin signos aparentes de actividad biogénica. La evolución del sistema - *refining* - pudo llevar asociado un

incremento de los valores isotópicos de Fe, Cu, Zn y S que se asocian predominantemente a procesos abiogénicos. Estos datos sugieren, por primera vez, que en los sulfuros masivos hubo una pequeña contribución de Fe y Cu producto de la reducción biogénica de complejos oxidados disueltos en el agua marina, junto con un origen predominantemente hidrotermal de estos metales.

Se han obtenido valores extremadamente negativos de $\delta^{34}\text{S}$ en una muestra de pirita euhedral del stockwork de Tharsis (media -50.9‰ ; $n=4$), algo que contrasta con valores generalmente positivos en rocas similares en este y otros depósitos de la Faja Pirítica. En las zonas de alimentación de fluidos, el azufre siempre ha sido interpretado como de origen predominantemente profundo y derivado de la reducción abiogénica de sulfato. Sin embargo, estos nuevos resultados son indicativos de que en estos sistemas hidrotermales hubo una local e intensa actividad microbiana bajo la interfase agua-sedimento. Esta actividad tuvo lugar bien en fisuras del stockwork por las que percoló agua marina rica en sulfato o en pequeños nichos en la parte superior del conducto, cerca del fondo de la cuenca, y en un ambiente muy reductor.

Palabras clave: Isótopos no convencionales, fraccionamiento isotópico, Faja Pirítica Ibérica, actividad microbiana, procesos redox.

Abstract

This is the first study where Fe-Cu-Zn unconventional isotopes and S isotope geochemistry have been performed on single grains of sulfide minerals - pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite and sphalerite - from several shale-hosted volcanogenic massive sulfide deposits - Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo and Lousal - in the southern Iberian Pyrite Belt. The samples collected belong to the pyrite-rich massive sulfide, another types of massive sulfides such as the cupriferous ore, the carbonate ore and the banded ore, the underlying stockwork and the host shale. The pyrite textural variability, which includes framboidal, anhedral, subhedral and euhedral, is interpreted as related to the diagenetic - including the hydrothermal ore refining - and metamorphic maturation of the

mineralization.

The $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ values on pyrite range from -2.62 to 2.58‰ (n=84), on sphalerite from -0.99 to 0.66‰ (n=9), and on pyrrhotite from -1.93 to -0.40‰ (n=12). The $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM-976}}$ signatures on chalcopyrite varies between -1.11 and 0.95‰ (n=107), while $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM-3702}}$ values on sphalerite varies from 0.11 to 1.45‰ (n=4). Finally, sulfur isotopes have been measured on pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ between -53.7 and 9.4‰; n=125), pyrrhotite (from -6.8 to 2.1‰; n=31) and chalcopyrite (between -10.1 to 6.2‰; n=79).

Systematically, the pyrite in the massive sulfides shows more negative and heterogeneous $\delta^{56}\text{Fe}$ signatures than in the host shale and the stockwork, which is consistent with an isotope fractionation related to low-temperature (<100-120°C) redox processes. This suggests an important, but irregular, microbial activity in the mounds during the early stages of the deposit formation, as occurs with $\delta^{34}\text{S}$ signatures. This biogenic influence is less evident on Cu, although several traces suggest a possible microbial reduction of these metal, such as the own Cu geochemical behavior and the analogies with Fe in the hydrothermal system. Zinc, despite being highly demanded as a nutrient, shows $\delta^{66}\text{Zn}$ values apparently not involved with biogenic activity, at least on these deposits. The system evolution - hydrothermal ore refining - might have increased the Fe, Cu, Zn and S isotope composition of the sulfide minerals owing to dominant abiogenic processes. These data suggest, for the first time, that there was a minor contribution of Fe and Cu in the massive sulfides derived from the biogenic reduction of oxidized complexes dissolved in the seawater, along with a dominant hydrothermal origin of these metals.

Extremely depleted $\delta^{34}\text{S}$ values have been obtained on euhedral pyrite from the stockwork of Tharsis (average -50.9‰; n=4), which contrast with generally positive signatures found on similar type of rocks in this and other deposits in the Iberian Pyrite Belt. In the feeder zones of fluids, sulfur has always been interpreted as dominantly of deep origin and derived from the abiogenic reduction of sulfate. However, these new results indicate that a local and intense microbial activity occurred below the seawater-sediment interface in these hydrothermal systems. This activity took place

within the stockwork fractures where sulfate-rich water percolated, or in microenvironments close to the surface under highly reducing conditions.

Keywords: Unconventional isotopes, isotope fractionation, Iberian Pyrite Belt, microbial activity, redox processes.

Introducción

La geoquímica de los isótopos estables denominados no convencionales (Li, B, Mg, Si, Cl, Ca, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Mo...), ha tenido un importante avance en los últimos 20 años gracias a la mejora en las técnicas de espectrometría de masas (Maréchal et al. 1999; Albarède 2004; Beard y Johnson 2004; Cloquet et al. 2008; White 2015; Dauphas et al. 2017; Moynier et al. 2017). Hasta esa fecha, la geoquímica isotópica estaba basada fundamentalmente en el fraccionamiento isotópico de los elementos tradicionales (H, C, N, O y S) debido a su mayor variabilidad isotópica. El reto al que se enfrenta actualmente la comunidad científica es conocer en detalle el fraccionamiento de estos “nuevos” elementos y su significado, tanto en la naturaleza como en el laboratorio, y comprender los factores que controlan su comportamiento isotópico.

Al igual que ocurre en los sistemas convencionales, su fraccionamiento isotópico es más importante durante los procesos redox entre especies acuosas y minerales a baja temperatura, donde están controlados por la actividad biológica (Maréchal et al. 2000; Bullen et al. 2001; Zhu et al. 2002; Mason et al. 2005; Johnson et al. 2008, Mathur y Fantle 2015). Algunos metales de transición tales como el Fe, Cu o Zn son considerados bioesenciales (Albarède 2004; White 2015) y sus variaciones isotópicas pueden ser útiles como trazadores de la evolución de sistemas controlados por actividad biológica (Zhu et al. 2002), actividad hidrotermal (Rouxel et al. 2004b), o ciclos globales de los metales y procesos de oxigenación en los océanos (Anbar y Rouxel 2007).

Con el fin de ampliar el conocimiento sobre el origen de los sulfuros masivos volcanogénicos de la Faja Pirítica Ibérica y evaluar la utilidad de los isótopos no convencionales en la exploración

minera, se ha realizado por primera vez un estudio comparativo de la composición de los isótopos de Fe ($\delta^{56}\text{Fe}$), Cu ($\delta^{65}\text{Cu}$) y Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$), además de S ($\delta^{34}\text{S}$), en las mineralizaciones encajadas en pizarra del sector meridional de la Faja Pirítica. Esto permite estudiar los controles de la variación isotópica observada y sus relaciones con la litología y evolución textural. Ya que era interesante conocer las variaciones isotópicas a nivel intragranular, las técnicas empleadas han permitido realizar análisis puntuales de 8-30 μm mediante LA-MC-IPCMS y 5-15 μm de diámetro mediante SIMS. Estos microanálisis se han complementado con microperforación bajo microscopio para la toma de las muestras pretratadas por digestión y solución.

Contexto geológico

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) está situada al suroeste del Macizo Ibérico, dentro del terreno tectónico de la Zona Sud Portuguesa (ZSP) y ocupando áreas de España y Portugal, y. Esta región es reconocida como la mayor provincia de sulfuros masivos volcanogénicos (Volcanogenic Massive Sulfides, VMS) a escala mundial, con más de 100 depósitos, 1750 Mt de mineralización y unas 2500 Mt de stockwork (Sáez et al. 1996; Leistel et al. 1998; Tornos 2006). Actualmente, se acepta que su formación y evolución tuvieron lugar cerca del límite Devónico-Carbonífero por la colisión del terreno alóctono de Laurusia, donde se encuentra emplazada, contra el autóctono Ibérico durante el cierre del Océano Rheico durante la orogenia Varisca (Quesada 1998).

La FPI se originó debido a una tectónica de desgarre ligada a la subducción y posterior colisión oblicua y el desarrollo simultáneo de cuencas pull-apart continentales en una zona de antepaís (Tornos et al. 2008). Esta colisión desarrolló una compleja estructura tectónica con mantos imbricados vergentes al SW, modificando sustancialmente la arquitectura inicial. Los cabalgamientos y fallas inversas asociadas produjeron la inversión tectónica de las fallas sinsedimentarias, lo cual generalmente separó los sulfuros masivos de sus conductos de alimentación - stockworks -. El apilamiento tectónico aumentó localmente la potencia real de los cuerpos y enriqueció en metales base (Cu, Zn, Pb) las zonas de deformación (Silva et al. 1990). Según las clasificaciones de VMS

propuestas por [Barrie y Hannington \(1999\)](#) y [Galley et al. \(2007\)](#), la Faja Pirítica pertenecería al tipo félsico-siliciclástico, por el predominio de rocas volcánicas félsicas, abundantes intercalaciones de rocas siliciclásticas y menores cantidades de vulcanismo máfico.

El basamento de la FPI no está expuesto, siendo las rocas más antiguas del Givetiense-Fameniense - pizarra y arenisca con más de 2000 m de espesor ([Tornos 2006](#)) - englobadas en el Grupo PQ o Filítico-Cuarcítico, y depositadas en un entorno de plataforma continental ([Schemerhorn 1971](#)). Sobre esta unidad aparece el Complejo Volcano Sedimentario (CVS), depositado en una cuenca marina continental de edad Fameniense superior-Visense superior. Está compuesto por basaltos toleíticos-alcalinos y andesitas-riolitas calcoalcalinas mucho más predominantes. Las rocas volcánicas aparecen como domos, coladas y sills, e intercaladas con abundantes rocas volcanoclásticas, pizarra, chert y sulfuros masivos. La secuencia termina en el Grupo Flysch del Baixo Alentejo, una secuencia turbidítica de hasta 3000 m que representaría el relleno final de la cuenca, sincrónico con la deformación Varisca. Está datado como Visense superior-Pensilvaniense medio a superior.

La FPI presenta dos grandes dominios con diferentes secuencias litológicas y tipo de mineralización. Los sulfuros masivos de la zona norte aparecen en la parte apical de domos félsicos del Tournaisiense inferior, habiéndose formado por el reemplazamiento de las rocas volcánicas más porosas y reactivas. Destacan los depósitos de Aguas Teñidas-Magdalena, La Zarza, Río Tinto y Aljustrel. En general, tienen menor tamaño que los depósitos meridionales - a excepción de Río Tinto y Aljustrel -, pero mayor contenido de metales base ([Tornos 2006](#)).

Los yacimientos de la parte sur encajan en pizarra gris-negra de edad Struniense, generalmente por encima del nivel más inferior de rocas volcánicas félsicas, y son unos 10 Ma más antiguos que los de la zona septentrional ([Tornos 2006](#); [Oliveira et al. 2013](#)). Se formaron en un corto período de 1 Ma que coincide con los importantes cambios paleogeográficos y el comienzo del vulcanismo en la zona, que tuvo lugar en el límite Devónico-Carbonífero ([Menor-Salván et al. 2010](#)). Aquí predomina la pirita, con leyes más bajas de metales base que los depósitos de la zona norte,

aunque los depósitos son de mayor tamaño.

En este dominio meridional, los sulfuros masivos se formaron durante la actividad hidrotermal asociada al adelgazamiento cortical y deshidratación del Grupo PQ debida al incremento del gradiente geotérmico (Tornos 2006), acumulándose los fluidos hidrotermales en pequeñas cuencas de tercer orden. Los fluidos exhalados de una manera difusa en el fondo marino tenían, probablemente, una salinidad suficiente como para ser inmiscibles en el agua marina, propiciando un ambiente anóxico/euxínico y caliente donde proliferaron microorganismos sulfato-reductores (Tornos et al. 2008; Menor-Salván et al. 2010). La escasez de sulfatos en la mineralización (Velasco et al. 1998) parece estar relacionada con el carácter esencialmente euxínico de estos ambientes, aunque también pudieron haber precipitado y ser reemplazados totalmente a posteriori por sulfuros sin dejar evidencias (Tornos et al. 2008).

Los fluidos hidrotermales ascendentes eran ricos en metales pero pobres en S, por lo que la formación de los depósitos de sulfuros masivos estuvo controlada por la introducción de grandes cantidades de azufre derivado de la reducción microbiana de sulfato marino (BSR) en la zona de quimioclina - entre el fondo anóxico y las aguas marinas más someras y ricas en sulfato (Tornos y Heinrich 2008; Tornos et al. 2008).

Metodología

Muestreo

Se han seleccionado treinta y una muestras representativas del sulfuro masivo pirítico - dominado por pirita de grano fino y sin estructuración evidente - (n=1), sulfuro masivo cuprífero - mineralización rica en Cu y contenidos localmente altos de Sn interpretada como un stockwork deformado y conocido informalmente como rubané - (n=1), sulfuro masivo rico en carbonatos - mineral carbonatado - (n=13), sulfuro masivo con estructuras sedimentarias y a veces rico metales base - mineral bandeado - (n=5), pizarra encajante (n=8) y stockwork (n=3). Estas muestras provienen de los depósitos de Sotiel-Migollas (sondeos GM-10, GM-39 y MM-24 - lente Migollas -, y W-S-1 -

lente Sotiel -), Tharsis (cortas Filón Norte y San Guillermo), Neves Corvo (sondeos NL-26-A - masa Lombador - y PSC-46 - zona de exploración Rosa Magra -, junto con mineralización recogida en el interior de mina - masa Corvo) y Lousal (sondeo MBV-02 y corta a cielo abierto).

El mineral carbonatado es un tipo de sulfuro masivo, relativamente común en Sotiel y Tharsis, que se caracteriza por estar formado por carbonatos - dolomita, ankerita y siderita - intercrecidos con sulfuros - principalmente pirita, con cantidades menores de calcopirita, esfalerita y pirrotita, y accesorios como galena - y sulfosales. Suele presentar un aspecto laminado de grano fino a medio que, en ocasiones, se brechifica dando lugar a rocas cementadas por carbonato de grano grueso con fragmentos de esta facies laminada. Este tipo de roca ha sido interpretada como tapetes microbianos formados en la superficie de *mounds* exhalativos (Kase et al. 1990; Tornos et al. 2008; Velasco-Acebes et al. 2019). Por su parte, el mineral bandeado está formado por láminas alternantes de pizarra y sulfuros de grano fino con abundantes estructuras sedimentarias y localmente enriquecidos en metales base. Con frecuencia, el mineral bandeado se presenta sobre un nivel de mineral carbonatado brechoide junto con clastos blandos de pizarra. Esta zona brechoide se interpreta como flujos en masa derivados del colapso de los *mounds*, mientras que la zona laminada representa un lento depósito de sedimentos finos siliciclásticos - pizarra - y sulfuros en el fondo de la cuenca. La pizarra alterada con sulfuros diseminados representaría las facies mas distales y laterales de la mineralización.

El objetivo de muestrear una amplia variedad de litologías es el comparar geoquímicamente los distintos tipos de mineralización e intentar trazar los procesos que han tenido lugar en las diferentes zonas de la cuenca durante la formación y evolución del sistema hidrotermal, con especial atención a aquellos que involucran actividad microbiana.

Ablación laser in-situ acoplada a MC-ICPMS (LA-MC-ICPMS)

Isótopos de azufre y cobre

Los análisis isotópicos de azufre (^{32}S y ^{34}S) y cobre (^{63}Cu y ^{65}Cu) se han realizado en pirita,

calcopirita y pirrotita; esta última es especialmente abundante en el mineral carbonatado de Sotiel-Migollas, aunque también se ha observado en otras zonas de la FPI como, por ejemplo, el stockwork de Tharsis. Para los análisis se ha utilizado un sistema de ablación láser Analyte G2 acoplado a una fuente Nu Plasma High Resolution Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-MC-ICPMS) en el Finnish Geosciences Research Laboratories del Geological Survey of Finland (Espoo, Finlandia). Las muestras han sido ablacionadas en una célula HelEx (Müller et al. 2009) con un flujo de He entre 0.1 y 0.4 l/min. La recogida de datos se ha realizado en modo estático.

Para los isótopos de S, los análisis puntuales en granos de pirita y pirrotita (n=95 y n=28, respectivamente) han sido realizados a una resolución espacial de 30 μm , con un flujo de 2.2 J/cm² a 4 Hz y una señal de 5-6 V. Bajo estas condiciones, tras los 20 s iniciales, se ha realizado una ablación durante 50-60 s, tiempo necesario para obtener una precisión interna de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} \leq \pm 0.000005$ (1σ). Se usaron dos patrones internos de pirita para control de calidad (Py1 y Py2) y un patrón para control externo (PPP-1, Gilbert et al. 2014). Para un valor esperado de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -1.1 \pm 0.8\text{‰}$ (1σ) en Py1 se obtuvo un valor medio de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -1.0 \pm 0.5\text{‰}$ (2σ ; n=16). En el caso del patrón Py2, para un valor de referencia de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -0.4 \pm 0.5\text{‰}$ (1σ) se ha obtenido un valor medio de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -0.4 \pm 0.4\text{‰}$ (2σ ; n=5).

Para isótopos de S se han analizado 67 granos de calcopirita a una resolución espacial de 30 μm , con un flujo de 2.7 J/cm² a 4 Hz de frecuencia y una señal de 2 V de intensidad. En este caso, para obtener una precisión interna de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} \leq \pm 0.00005$ (1σ) se ha realizado una ablación durante 30-40 s. El estándar interno Cpy2 fue usado para control externo y de calidad de los análisis. Sobre un valor estimado de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -0.7 \pm 0.5\text{‰}$ (1σ) se ha obtenido un valor medio de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -0.5 \pm 0.5\text{‰}$ (2σ ; n=15).

Para los isótopos de Cu, se han analizado 79 granos de calcopirita a resolución espacial de 20 μm , con un flujo de 0.8 J/cm² a 3-4 Hz y 4 V de señal. Tras 20 s, se ha medido durante 60-80 s para obtener una precisión interna de $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu} \leq \pm 0.00002$ (1σ). Se ha usado el patrón interno Cpy2 para control externo. Para un valor estimado de $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM-976}} = 0.31 \pm 0.05\text{‰}$ (2σ) se ha determinado un valor

medio de $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM-976}}=0.23\pm 0.36\text{‰}$ (2σ ; $n=10$).

Isótopos de hierro

Se han realizado un total de 107 análisis en sulfuros (pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita) con el fin de determinar la composición isotópica del hierro (^{54}Fe , ^{56}Fe y ^{57}Fe) usando un sistema de ablación laser New Wave UP213 acoplado a un equipo Thermo Scientific Neptune HR-MC-ICPMS junto con un en el Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad del País Vasco (Bilbao, España). Para la calibración se ha utilizado un estándar de Ni en solución (NIST SRM 986, [Gramlich et al. 1989](#)) con el fin de corregir el fraccionamiento y minimizar las interferencias del instrumento.

Para obtener una señal de Fe superior a 4 V, a excepción de la calcopirita donde es superior a 2 V, se han realizado medidas lineales - modo *raster* - de 70 μm de longitud y diámetro variable (8 μm en pirita y pirrotita, 15 μm en calcopirita y 25 μm en esfalerita) a una velocidad de 3 $\mu\text{m/s}$ y un flujo de He de 0.3 l/min. El control de calidad y la estabilidad del instrumento ha sido establecido mediante análisis repetitivos de las piritas de Balmat y JMC. En el caso de Balmat se obtuvieron unos valores de $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}=-0.20\pm 0.16\text{‰}$ y $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}=-0.27\pm 0.13\text{‰}$ (2σ , $n=36$), cercanos a los valores asumidos por [Whitehouse y Fedo \(2007\)](#) de -0.40‰ y -0.58‰, respectivamente. Para la pirita JMC, los valores obtenidos son $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}=-0.10\pm 0.18\text{‰}$ y $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}=-0.26\pm 0.25\text{‰}$ (2σ , $n=44$), similares a los publicados por [Nishizawa et al. \(2010\)](#) de -0.10±0.08‰ y -0.14±0.14‰, respectivamente. El tratamiento posterior de los datos se ha realizado con el software *Iolite* ([Paton et al. 2011](#)).

De los 27 análisis realizados en calcopirita, 25 han registrado una intensidad <2 V, por lo que se han desechado debido a que la intensidad es inferior a la recomendada y, por ello, no siendo posible garantizar que la relación de $^{56}\text{Fe}/^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ fuese la adecuada. Debido al alto porcentaje de análisis no válidos en este mineral (93%), la veracidad de los restantes dos datos considerados como correctos no está asegurada, por lo que se ha decidido ser prudente y no discutir científicamente

ningún valor isotópico de $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{cpy}}$, a pesar de que los resultados obtenidos se muestran en la [Tabla 1](#). Como posible explicación se plantea una ionización deficiente sobre la calcopirita, lo que además conlleva errores todavía mayores. El futuro desarrollo de esta técnica permitirá un mejor conocimiento de los posibles errores relacionados con la diferente naturaleza de los minerales analizados ([Mathur, com. pers.](#)).

Solución y ablación laser acoplada a MC-ICPMS

Isótopos de cobre y zinc

Los análisis isotópicos de cobre (^{63}Cu y ^{65}Cu) y zinc (^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn y ^{68}Zn) se han llevado a cabo en calcopirita y esfalerita, respectivamente, usando una fuente Nu Plasma HR MC-ICPMS en modo estático en el Geological Survey of Finland.

Veintiocho micro-muestras de calcopirita y cuatro de esfalerita han sido extraídas de láminas delgadas mediante un sistema de micro perforación Medenbach e introducidas posteriormente en viales de 2 ml. Se ha realizado una primera limpieza con etanol y agua Mili-Q en baño de ultrasonidos para eliminar impurezas. A continuación se ha realizado una digestión con 0.2 ml de HNO_3 durante 3 semanas, tras múltiples sesiones de ultrasonidos. Finalmente, el contenido del vial se ha diluido en 1 ml de agua Mili-Q.

Una alícuota de la muestra (10%) se ha tomado para evaluar la concentración en Cu/Zn de la solución, mientras que el resto de la muestra se ha diluido hasta una concentración de 50-100 ppb para Cu y 150 ppb para Zn. Bajo estas condiciones, después de 90 s de base, el láser ha actuado durante 240 s para obtener una precisión interna de $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu} \leq \pm 0.02$ (1σ), y $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ y $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} \leq \pm 0.10$ (1σ).

Dos estándares de Cu han sido usados para el control de calidad interno (Cpy1 y Cpy2) y uno para control externo (ERM-AE647, [Moeller et al. 2012](#)). Sobre un valor estimado para Cpy1 mediante MC-ICPMS de $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM-976}} = 0.21 \pm 0.02\text{‰}$ (2σ) y para Cpy2 de $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM-976}} = 0.31 \pm 0.05\text{‰}$ (2σ), se han obtenido unos valores medios de $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM-976}} = 0.05 \pm 0.09\text{‰}$ (2σ ; $n=3$) y $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{SRM-976}} = 0.10 \pm 0.05\text{‰}$ (2σ ;

n=3), respectivamente.

Se ha utilizado como control externo el patrón de Zn IRMM-3702, considerado como el nuevo material de referencia certificado (Moeller et al. 2012). El patrón JMC Lyon ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM-3702}} = -0.29 \pm 0.05\%$; 2σ), comúnmente usado para estudios de isótopos de Zn, se considera actualmente agotado (Maréchal et al. 1999). Tras la realización de medidas por triplicado, la linealidad y la pendiente entre las ratios $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ y $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ha confirmado la ausencia de interferencias y un fraccionamiento dependiente de la masa (Fujii et al. 2009).

El tamaño de grano fino de la esfalerita y, consecuentemente, las pequeñas cantidades de Zn recuperadas para la solución fueron las principales razones para la realización de, tan solo, 4 medidas de acuerdo a los requisitos del instrumento.

Aunque la calcopirita y la esfalerita son las fases que concentran la mayor parte del Cu y el Zn, respectivamente, este método de análisis conlleva un mayor grado de incertidumbre que la ablación láser in-situ. Pese a que el muestreo mediante micro perforación se ha realizado bajo microscopio petrográfico, hay que tener presente una posible contaminación tanto de la matriz como de otras menas metálicas en forma de nano o microinclusiones. No obstante, con este método se han obtenido menores errores analíticos que con la ablación láser. Asumiendo que mediante ambos métodos se debería obtener una composición similar, alguno de los granos de calcopirita analizados por ablación y por solución muestra una pequeña desviación con respecto de lo esperado (Fig. 1).

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

Isótopos de azufre

La determinación in-situ del $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros - pirita, pirrotita y calcopirita - se ha llevado a cabo con un Cameca IMS 4f Secondary Ion Mass Spectrometer en el MAF-IIC Microanalysis Facility de la Memorial University of Newfoundland (St. John's, Canadá). Un total de 45 puntos (30 en pirita, 3 en pirrotita y 12 en calcopirita) han sido bombardeados con un haz primario de 650-850 pA de $^{133}\text{Cs}^+$, 10 keV de potencial, y un diámetro de 5-15 μm .

La magnitud del fraccionamiento del instrumento (Instrumental Mass Fractionation, IMF) debido a la masa varía sustancialmente entre los distintos sulfuros. Así, la ratio $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ medida en las muestras ha sido corregida según la IMF por comparación y, así, ser replicada en las secuencias de medida de los patrones internos UL9B (pirita, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=15.8\text{‰}$), KH87 (pirita, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=0.2\text{‰}$), PoW1 (pirrotita, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=2.3\text{‰}$) y Norilsk (calcopirita, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}=8.3\text{‰}$). Los análisis han mostrado precisiones internas $<\pm 0.2\text{‰}$ (1σ), mientras que la reproducibilidad del conjunto fue $<\pm 0.5\text{‰}$ (1σ).

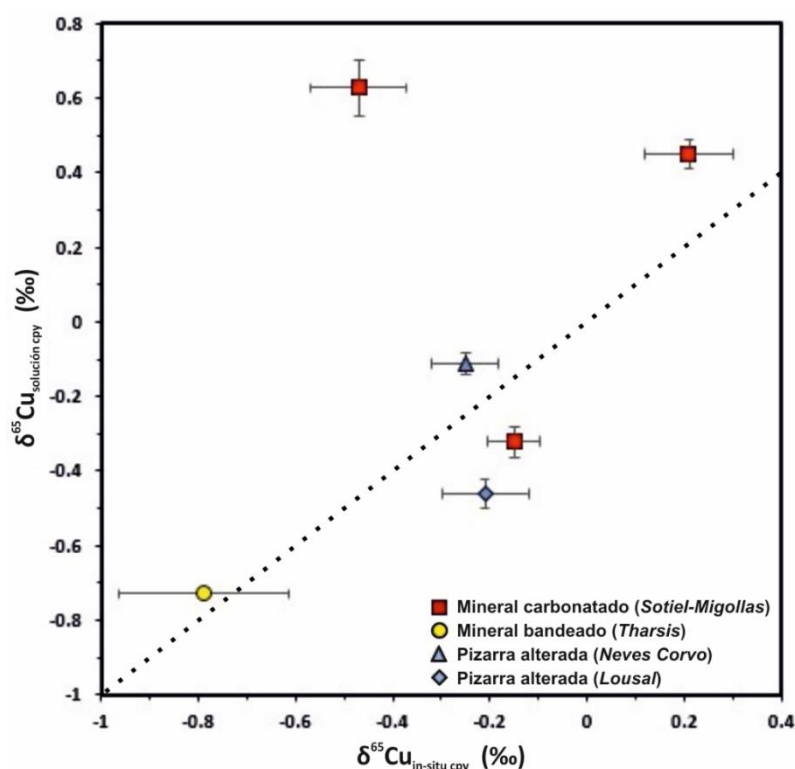


Fig 1. Comparativa de valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ de calcopirita obtenidos mediante ablación láser in-situ (eje x) y con tratamiento previo de solución (eje y).

Resultados

Isótopos de hierro

Los valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ en los diferentes sulfuros analizados ($n=107$) oscilan entre -2.62 y 2.58‰ (Tabla 1). En este estudio se utiliza la notación $\delta^{56}\text{Fe}$, destacando que los valores de $\delta^{57}\text{Fe}$ son coherentes con la línea teórica de fraccionamiento dependiente de la masa ($\delta^{57}\text{Fe}=1.47*\delta^{56}\text{Fe}$, Matthews et al. 2004; Fig. 2), lo que confirma la ausencia de interferencias residuales durante la medida.

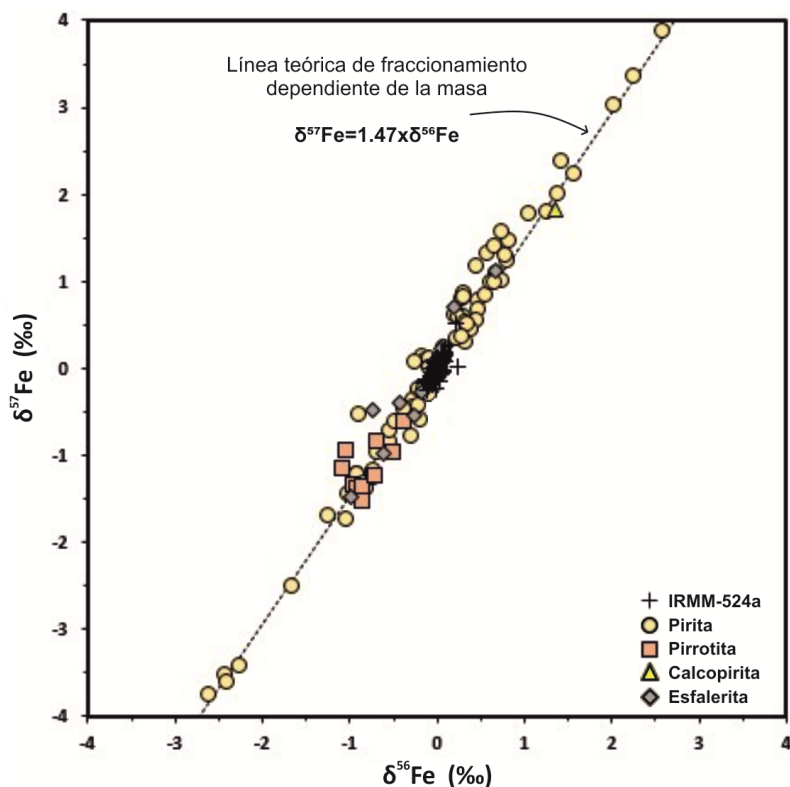


Fig 2. Distribución de $\delta^{56}\text{Fe}$ (eje x) y $\delta^{57}\text{Fe}$ (eje y) de los diferentes sulfuros analizados. Todos los análisis están en concordancia con la línea teórica de fraccionamiento dependiente de la masa.

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)
Sotiel-Migollas							
<i>GM-39</i>							
So-70 (625.5 m)	Min. carbonatado	Py	Anhedral	-2.62	0.12	-3.74	0.18
				-2.43	0.12	-3.51	0.17
		Sph		-0.62	0.15	-0.99	0.25
				-0.18	0.19	-0.28	0.30
				0.04	0.16	0.23	0.28
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	Py	Euhedral	0.66	0.22	1.11	0.35
				-1.26	0.15	-1.69	0.27
				-0.29	0.12	-0.44	0.17
				-0.28	0.17	-0.36	0.25
				-0.26	0.09	0.08	0.15
				0.29	0.10	0.83	0.17
				0.55	0.07	0.84	0.12
				1.41	0.12	2.38	0.19
				1.56	0.08	2.24	0.12
		2.02	0.15	3.04	0.24		
Po				-1.93	0.22	-2.81	0.35
				-0.86	0.10	-1.36	0.18
				-0.86	0.17	-1.53	0.38
				-0.71	0.10	-1.22	0.16

Tabla 1. Valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ y $\delta^{57}\text{Fe}$ de pirita en sus diferentes variedades texturales, pirrotita, calcopirita y esfalerita obtenidos mediante ablación láser in-situ (LA-ICPMS). Py: Pirita; Po: Pirrotita; Cpy: Calcopirita; Sph: Esfalerita.

Tabla 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)
Sotiel-Migollas							
<i>GM-39</i>							
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	Sph		-0.99	0.11	-1.47	0.24
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	Py	Anhedral	-1.03	0.08	-1.44	0.14
				-0.89	0.07	-0.52	0.12
				-0.56	0.07	-0.70	0.12
				-0.14	0.06	0.10	0.11
				0.23	0.07	0.60	0.11
			Euhedral	0.65	0.07	1.41	0.11
				0.74	0.07	1.58	0.14
		Sph		-0.74	0.09	-0.48	0.21
				-0.42	0.09	-0.39	0.18
				0.19	0.08	0.70	0.15
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Py	Anhedral	-0.03	0.09	-0.45	0.19
				0.09	0.09	0.22	0.18
		Po		-1.10	0.08	-1.14	0.16
				-1.06	0.10	-0.94	0.23
				-0.96	0.09	-1.33	0.22
				-0.92	0.09	-1.37	0.18
				-0.73	0.09	-1.22	0.16
				-0.69	0.09	-0.84	0.16
				-0.52	0.12	-0.95	0.24
				-0.40	0.09	-0.61	0.21
		Cpy		1.03	0.16	1.41	0.39
		Sph		-0.26	0.08	-0.54	0.16
<i>W-S-1</i>							
So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Py	Euhedral	-0.48	0.20	-0.60	0.31
				0.06	0.20	0.25	0.28
				0.32	0.18	0.54	0.29
				0.38	0.14	0.46	0.24
				0.44	0.13	0.56	0.21
				0.61	0.19	0.99	0.28
				0.68	0.15	1.10	0.22
				0.79	0.16	1.25	0.23
Tharsis							
<i>Filón Norte</i>							
Th-23	Pizarra alterada	Py	Anhedral	-2.26	0.18	-3.42	0.28
				-0.35	0.21	-0.54	0.38
Th-56	Min. bandeado	Py	Anhedral	-1.67	0.30	-2.49	0.46
				-0.23	0.10	-0.24	0.19
				-0.10	0.10	0.13	0.12
				0.21	0.06	0.36	0.12
				0.65	0.07	0.99	0.14
				0.73	0.08	1.02	0.15
			Euhedral	-2.41	0.24	-3.60	0.33
				1.04	0.07	1.79	0.11
				1.25	0.06	1.81	0.12
				2.25	0.22	3.37	0.32
				2.58	0.11	3.88	0.16

Tabla 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)
Tharsis							
<i>Filón Norte</i>							
Th-344	Stockwork	Py	Euhedral	-1.04	0.11	-1.73	0.17
				-0.83	0.09	-1.37	0.15
				-0.74	0.07	-1.25	0.12
				-0.38	0.06	-0.46	0.11
				-0.31	0.06	-0.77	0.12
				-0.21	0.06	-0.59	0.11
				-0.21	0.07	-0.41	0.12
				-0.16	0.08	-0.24	0.17
				-0.10	0.06	0.02	0.09
				-0.10	0.05	-0.30	0.10
				-0.06	0.06	-0.22	0.11
				0.28	0.07	0.38	0.12
				0.34	0.08	0.51	0.13
				0.77	0.14	1.30	0.26
				1.38	0.07	2.02	0.13
Neves Corvo							
<i>NL-26A</i>							
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (\pm stck)	Py	Anhedral	-0.93	0.06	-1.21	0.11
				-0.92	0.06	-1.20	0.12
				-0.60	0.06	-0.94	0.13
<i>PSC-46</i>							
Nc-30 (1040.0 m)	Pizarra poco alterada	Py	Subhedral	-0.85	0.05	-1.32	0.09
				-0.75	0.06	-1.16	0.09
				-0.69	0.10	-0.97	0.14
				-0.56	0.06	-0.84	0.10
				-0.26	0.08	-0.35	0.12
				-0.12	0.06	-0.25	0.09
				-0.10	0.05	-0.18	0.12
				0.32	0.13	0.30	0.21
				0.33	0.13	0.50	0.19
				0.46	0.13	0.68	0.20
Lousal							
<i>MBV-02</i>							
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	Py	Anhedral	0.29	0.06	0.88	0.11
				0.81	0.06	1.47	0.13
			Euhedral	0.29	0.07	0.80	0.14
Lo-33 (315.0 m)	Pizarra alterada	Py	Anhedral	-0.19	0.06	0.14	0.11
				0.20	0.06	0.62	0.11
				0.30	0.07	0.60	0.13
				0.44	0.06	1.19	0.11
				0.45	0.06	0.78	0.11
				0.56	0.10	1.33	0.15
		Cpy		1.35	0.18	1.82	0.42
<i>Corta</i>							
Lo-5	Min. bandeado	Py	Anhedral	-0.08	0.07	-0.16	0.12
				-0.06	0.06	-0.07	0.12
				0.03	0.06	-0.04	0.11

Tabla 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	Desv. est. (2σ)	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	Desv. est. (2σ)
Lousal							
<i>Corta</i>							
Lo-5	Min. bandeado	Py	Euhedral	-0.23	0.06	-0.25	0.12
				-0.10	0.06	-0.20	0.12
				-0.08	0.06	-0.23	0.13

La distribución de valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ en pirita ($n=84$) varía según el depósito (Tabla 2 y Fig. 3a) y la roca encajante (Tabla 3 y Fig. 3b), observándose además una ligera variación hacia valores más pesados de acuerdo con la evolución textural (Tabla 4 y Fig. 3c).

Depósito	Análisis	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) min	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) max	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) av	Desv. est. (1σ)
Sotiel-Migollas	28	-2.62	2.02	0.02	1.03
Tharsis	28	-2.41	2.58	0.01	1.13
Neves Corvo	13	-0.93	0.46	-0.36	0.50
Lousal	15	-0.23	0.81	0.18	0.31

Tabla 2. Valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ de pirita en los cuatro depósitos del total de muestras estudiadas. Los resultados se presentan como valores mínimos (min), máximos (max), medios (av) y la desviación estándar (desv. est.).

Litología	Análisis	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) min	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) max	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) av	Desv. est. (1σ)
Mineral carbonatado	20	-2.62	2.02	-0.11	1.18
Mineral bandeado	17	-2.41	2.58	0.22	1.21
Stockwork	18	-1.04	1.38	0.00	0.60
Pizarra poco alterada	10	-0.85	0.46	-0.22	0.48
Pizarra alterada	19	-2.26	0.79	-0.03	0.76

Tabla 3. Valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ de pirita en sus diferentes rocas encajantes del total de muestras estudiadas. Los resultados se presentan como valores mínimos (min), máximos (max), medios (av) y la desviación estándar (desv. est.).

Textura	Análisis	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) min	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) max	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) av	Desv. est. (1σ)
Subhedral	10	-0.85	0.46	-0.22	0.48
Anhedral	31	-2.62	0.81	-0.33	0.90
Euhedral	43	-2.41	2.58	0.26	0.93

Tabla 4. Valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ de pirita en sus diferentes variedades texturales del total de muestras estudiadas. Los resultados se presentan como valores mínimos (min), máximos (max), medios (av) y la desviación estándar (desv. est.).

Los rangos de $\delta^{56}\text{Fe}$ más amplios se encuentran en Sotiel-Migollas y Tharsis, que contrastan con los valores menos dispersos de Neves Corvo y Lousal. La pirita de Sotiel-Migollas muestra dos

poblaciones de resultados, con un amplio rango en el mineral carbonatado (-2.62 a 2.02‰; n=18) y uno mucho más restringido en la pirita diseminada en la pizarra alterada hidrotermalmente (-0.48 a 0.79‰; n=8). Solo en esta pizarra se ha podido observar una zonación borde-centro de los granos de pirita, con las firmas más positivas hacia el centro. Las muestras de Tharsis muestran una distribución isotópica similar, donde la pirita del mineral bandedado tiene valores que oscilan entre -2.41 y 2.58‰ (n=11), mientras que en la pirita de la pizarra alterada van desde -2.26 hasta -0.35‰ (n=2), y en el stockwork entre -1.04 y 1.38‰ (n=15). El mineral bandedado muestra una correlación positiva elevada entre $\delta^{56}\text{Fe}$ y $\delta^{34}\text{S}$ (0.94; n=5), que no ha sido observada en otras muestras.

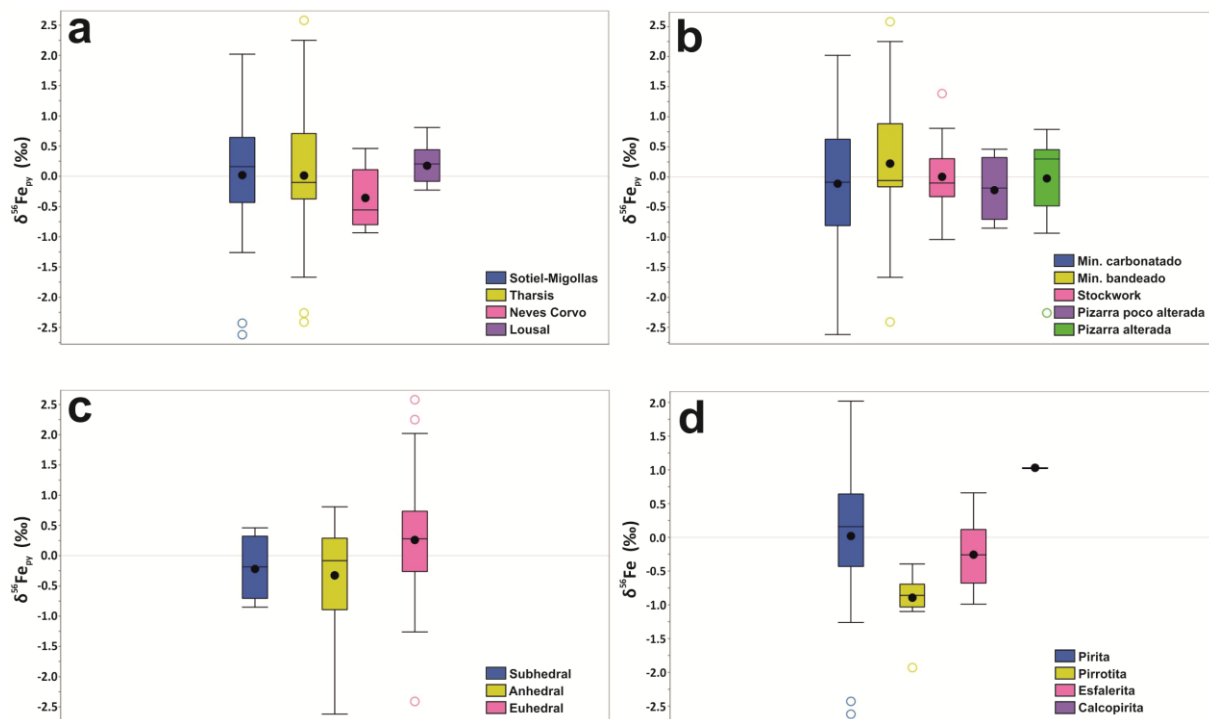


Fig 3. Gráficos de cajas y bigotes (*box & whiskers*) que ilustran la distribución de valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ en pirita en función del depósito (a), litología o roca encajante (b) y textura (c). En (d) aparecen los valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ de los diferentes sulfuros analizados en el mineral carbonatado de Sotiel-Migollas. La caja central incluye los datos desde el primer cuartil (Q1) hasta el tercero (Q3); dentro de la caja, el círculo negro representa el valor medio y la línea horizontal la mediana. Los bigotes, calculados con el método Tukey, muestran los valores extremos no anómalos. Estas anomalías o *outliers* aparecen como círculos - más de $1.5 \cdot (Q3 - Q1)$ -.

En Neves Corvo, la pirita tiene un valor medio ligeramente más negativo en la pizarra cloritizada (-0.82‰; n=3) que en la poco alterada (-0.22‰; n=10). Por último, la pirita de Lousal tiene valores aún más uniformes que la de Neves Corvo; la del mineral bandedado tiene valores que oscilan

entre -0.23 y 0.03‰ (n=6), la de la pizarra alterada hidrotermalmente desde -0.19 hasta 0.56‰ (n=6), y la del stockwork de 0.29 a 0.81‰ (n=3); mientras que la calcopirita de la pizarra presenta un único valor de $\delta^{56}\text{Fe}=1.35\text{‰}$.

El mineral carbonatado de Sotiel-Migollas es la única litología en la que se ha podido analizar la composición isotópica del Fe en otros sulfuros diferentes a la pirita - a excepción de una muestra de calcopirita en la pizarra cloritizada de Lousal -, y el rango de valores oscila entre -2.62 y 2.02‰ (n=20) con una media de 0.01‰. Así, la pirrotita muestra valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ negativos, desde -1.10 hasta -0.40‰ y media de -0.89‰ (n=12), excepto un valor anómalo de -1.93‰, la calcopirita tiene una muestra de $\delta^{56}\text{Fe}=1.03\text{‰}$ (n=1), y la esfalerita oscila entre -0.99 y 0.66‰ con un valor medio de -0.26 (n=9; Fig. 3d).

Isótopos de cobre

La composición de $\delta^{65}\text{Cu}$ en calcopirita obtenida mediante ablación láser y solución, ambos métodos acoplados a un MC-ICPMS, oscila en un rango similar - entre -1.11 y 0.95‰ - (Fig. 4). Únicamente hay tres valores anómalos procedentes de las medidas en solución.

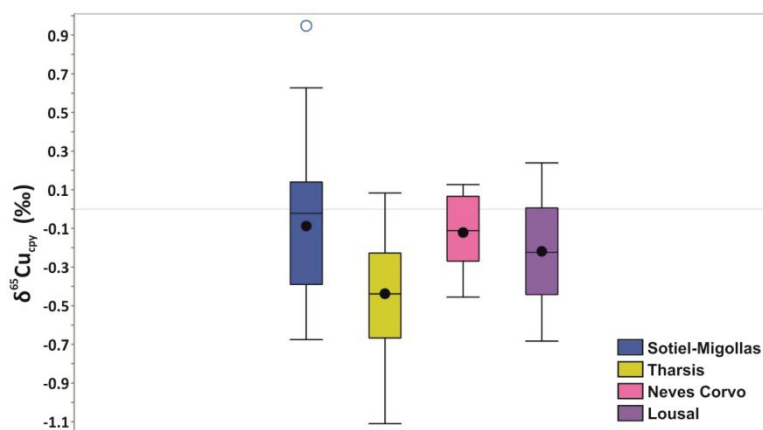


Fig 4. Gráficos de cajas y bigotes (*box & whiskers*) que ilustran la distribución de valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ en calcopirita en función del depósito estudiado.

Los resultados de LA-MC-ICPMS van desde -0.91 hasta 0.28‰ y un valor medio de -0.20‰ (n=79; Tabla 5). En detalle, el mineral carbonatado de Sotiel-Migollas tiene valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ que oscilan entre -0.54 y 0.28‰ (n=29), el sulfuro masivo bandeado de Tharsis de -0.91 a -0.20‰ (n=18),

y la pizarra alterada hidrotermalmente de Neves Corvo y Lousal desde -0.46 hasta 0.13‰ (n=20) y de -0.63 a 0.18‰ (n=12), respectivamente.

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	St. Dev (2 σ)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)
Sotiel-Migollas						
<i>GM-39</i>						
So-70 (625.5 m)	Min. carbonatado	Py	Framboidal	-23.6	0.3	
			Anhedral	-3.1	0.2	
				0.0	0.2	
		Cpy	Euhedral	-3.3	0.3	
				-4.4	0.3	-0.19
						-0.11
				-4.4	0.3	0.28
				-4.2	0.4	0.00
						0.08
				-4.1	0.3	0.03
						0.05
				-4.1	0.2	0.10
					0.25	
			-4.1	0.3	0.17	
			-3.7	0.3	-0.37	
			-0.04			
	-3.7	0.3	0.05			
			0.14			
	-3.7	0.3	0.15			
	-2.5	0.4	0.03			
			0.06			
So-7 (633.8 m)	Min. carbonatado	Py	Anhedral	-1.6	0.2	
				-1.3	0.2	
		Cpy	Euhedral	-0.9	0.2	
				-0.3	0.2	
				-2.7	0.2	
				-2.7	0.1	
				-2.5	0.2	
	-2.3	0.2				
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	Py	Euhedral	-6.5	0.3	
				-6.2	0.2	
				-6.1	0.3	
				-5.8	0.2	
				-5.4	0.4	
				-5.2	0.2	
		Po		-4.5	0.3	
				-6.1	0.3	
				-5.9	0.3	
				-5.7	0.4	
				-4.8	0.4	
				-4.7	0.3	
	-4.5	0.4				

Tabla 5. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita en sus diferentes variedades texturales, pirrotita y calcopirita, junto con $\delta^{65}\text{Cu}$ de la calcopirita, ambos obtenidos mediante ablación láser in-situ (LA-ICPMS). Py: Pirita; Po: Pirrotita; Cpy: Calcopirita.

Tabla 5 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	St. Dev (2σ)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)		
Sotiel-Migollas								
<i>GM-39</i>								
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	Cpy		-5.5	0.3			
				-5.4	0.4			
				-5.1	0.5			
So-1 (651.7 m)	Min. carbonatado	Po		-2.0	0.2			
				-1.1	0.2			
				1.7	0.2			
				2.1	0.2			
				2.1	0.2			
		Cpy		-2.3	0.2			
				-2.0	0.1			
				-1.9	0.2			
				-1.7	0.2			
				-1.4	0.2			
So-8 (652.7 m)	Min. carbonatado	Po		-2.9	0.2			
				-2.4	0.3			
				-2.3	0.2			
		Cpy		0.9	0.2			
				-4.9	0.1			
				-4.0	0.2			
So-5 (669.5 m)	Min. carbonatado	Py	Framboid	-23.5	0.4			
				-22.1	0.3			
				-22.0	0.3			
				-19.8	0.2			
				-11.7	0.3			
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Po		-4.8	0.3			
				-4.7	0.3			
		Cpy		-4.6	0.3	-0.27		
				-4.5	0.3	-0.39		
						0.25		
						-0.38		
						-0.25		
						0.28		
						-4.1	0.3	
						-4.0	0.3	-0.53
								-0.43
						-4.0	0.3	-0.48
						-3.5	0.2	-0.40
		-3.4	0.2	-0.54				
		-3.4	0.5	-0.25				
<i>GM-10</i>								
So-66 (549.0 m)	Min. carbonatado	Po		-4.2	0.2			
				-4.0	0.2			
				-3.9	0.4			
				-3.8	0.3			
				-3.7	0.2			
				-3.7	0.3			
				-3.4	0.3			
				-3.3	0.2			
				-3.1	0.4			

Tabla 5 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	St. Dev (2σ)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)			
Sotiel-Migollas									
<i>GM-10</i>									
So-66 (549.0 m)	Min. carbonatado	Po		-3.0	0.3				
				-2.8	0.4				
				0.4	0.3				
<i>W-S-1</i>									
So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Py	Euhedral	4.6	0.2				
				4.9	0.3				
				5.3	0.2				
				5.3	0.2				
				5.7	0.2				
				5.7	0.2				
				6.0	0.4				
				6.0	0.2				
				6.7	0.2				
				7.1	0.2				
				8.2	0.2				
				8.2	0.2				
				8.6	0.2				
8.7	0.2								
Tharsis									
<i>Filón Norte</i>									
Th-4	Min. carbonatado	Py	Anhedral	-3.6	0.2				
				-3.6	0.2				
				-3.3	0.2				
				-3.1	0.3				
				-2.6	0.3				
				-0.3	0.2				
						Cpy	-7.9	0.2	
							-7.5	0.2	
							-6.9	0.2	
							-4.2	0.2	
Th-15	Min. bandeado	Py	Anhedral	-2.2	0.2				
				-1.7	0.2				
						Euhedral	-7.3	0.3	
						Anhedral	-18.3	0.3	
Th-18	Min. bandeado	Py	Anhedral	-7.4	0.2				
				-6.4	0.3				
				-6.4	0.2				
				-5.2	0.2				
				-4.6	0.4				
Th-33	Min. carbonatado	Py	Anhedral	-8.9	0.2				
				-8.7	0.2				
				-5.5	0.2				
Th-56	Min. bandeado	Py	Anhedral	-5.0	0.2				
				-16.2	0.3				
				-6.7	0.3				
				-4.8	0.3				
						Euhedral	-9.9	0.3	
			-9.8	0.2					

Tabla 5 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	St. Dev (2 σ)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)	
Tharsis							
<i>Filón Norte</i>							
Th-56	Min. bandeado	Py		-9.4	0.3		
				-7.8	0.4		
				-7.4	0.4		
				-6.5	0.3		
				-6.4	0.3		
				-6.4	0.3		
				-6.3	0.2		
				-6.2	0.3		
				-5.9	0.2		
				-5.8	0.2		
				-5.3	0.2		
				-5.2	0.3		
				-5.1	0.4		
				-4.7	0.3		
				-4.4	0.2		
				-3.5	0.5		
			Cpy		-9.3	0.2	-0.48
				-9.0	0.2	-0.69	
						-0.23	
				-8.1	0.4	-0.48	
						-0.20	
				-7.6	0.3	-0.13	
						-0.10	
	-7.5	0.3		-0.69			
			-0.35				
			-0.35				
			-0.20				
			-6.6	0.4	-0.65		
			-6.4	0.3	-0.61		
					-0.91		
					-0.67		
					-0.28		
			-5.5	0.4	-0.44		
					-0.24		
Neves Corvo							
<i>NL-26A</i>							
Nc-1 (1191.2 m)	Sulf. mas. pirítico	Py	Anhedral	0.3	0.2		
				4.1	0.2		
				4.4	0.2		
				4.5	0.2		
				4.6	0.2		
				4.8	0.2		
				5.1	0.2		
				5.1	0.2		
				Euhedral	4.7	0.2	
					4.7	0.2	
			Cpy		-7.9	0.3	
					-7.1	0.3	

Tabla 5 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	St. Dev (2σ)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)
Neves Corvo						
<i>NL-26A</i>						
Nc-1 (1191.2 m)	Sulf. mas. pirítico			-7.1	0.3	
				-6.7	0.3	
				0.1	0.3	
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (\pm stck)	Py	Anhedral	4.8	0.3	
		Cpy		0.6	0.4	-0.46
						-0.27
						-0.27
						-0.12
						0.04
				0.8	0.3	-0.21
						0.10
				1.0	0.3	-0.42
						-0.02
						0.13
				1.6	0.2	-0.27
						-0.10
						0.07
						0.09
				1.6	0.4	
				1.7	0.3	-0.32
						-0.23
						-0.19
				2.0	0.2	-0.42
				2.0	0.3	0.12
						0.12
Lousal						
<i>MBV-02</i>						
Lo-33 (315.0 m)	Pizarra alterada	Py	Anhedral	-0.9	0.5	
				-0.2	0.2	
				0.0	0.2	
				1.7	0.3	
		Cpy		-1.0	0.2	-0.27
				-0.5	0.3	-0.14
				-0.4	0.4	-0.39
						0.18
				-0.1	0.3	-0.20
						-0.10
				0.1	0.3	-0.63
						-0.55
						-0.41
				0.1	0.4	-0.27
						-0.22
						-0.03
Corta						
Lo-5	Min. bandeado	Py	Anhedral	-7.9	0.2	
				-6.4	0.2	
			Euhedral	-7.1	0.3	
				-7.1	0.3	

Tabla 5 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	St. Dev (2 σ)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)	
Lousal							
<i>Corta</i>							
Lo-5	Min. bandeado	Cpy		-6.7	0.2		
					-7.3	0.3	
					-7.0	0.2	
					-6.8	0.2	
					-6.8	0.2	

El rango de valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ de los análisis realizados mediante digestión y solución varían entre -1.11 y 0.95‰ (Tabla 6). Así, las muestras del sulfuro masivo carbonatado de Sotiel van desde -0.68 hasta 0.95‰ (n=9), mientras que en el de Tharsis varían de -0.74 a 0.08‰ (n=3). También en Tharsis, el mineral bandeado presenta valores que oscilan entre -1.11 y 0.01‰ (n=4) y la calcopirita de la pizarra alterada hidrotermalmente va desde -0.54 hasta -0.36‰ (n=2). En Neves Corvo, la calcopirita del sulfuro masivo pirítico tiene un valor de $\delta^{65}\text{Cu}$ de -0.06 y la del cuprífero un valor de 0.01‰, mientras que la de la pizarra con mineralización diseminada un valor de -0.11‰. Finalmente, el sulfuro masivo bandeado de Lousal presenta un rango de valores entre -0.44 y 0.10‰ (n=2), la pizarra alterada hidrotermalmente va desde -0.68 hasta 0.24‰ (n=3) y la calcopirita del stockwork entre 0.01 y 0.12‰ (n=2).

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	Desv. est. (1 σ)	$\delta^{67}\text{Zn}$ (‰)	Desv. est. (1 σ)	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)	Desv. est. (1 σ)
Sotiel-Migollas									
<i>GM-39</i>									
So-70 (625.5 m)	Min. carbonatado	-0.32	0.04						
		0.45	0.04						
So-7 (633.8 m)	Min. carbonatado	0.05	0.13						
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	-0.57	0.01						
So-1 (651.7 m)	Min. carbonatado	-0.52	0.05						
So-8 (652.7 m)	Min. carbonatado			0.11	0.18	1.93	0.57	-0.41	0.50
So-5 (669.5 m)	Min. carbonatado	0.95	0.00	1.45	0.05	2.42	0.48	1.24	0.08
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	-0.61	0.04	1.35	0.04	1.68	0.38	1.06	0.11
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	0.63	0.08						
<i>GM-10</i>									
So-66 (549.0 m)	Min. carbonatado	-0.68	0.13						

Tabla 6. Valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ de calcopirita y $\delta^{66}\text{Zn}$, $\delta^{67}\text{Zn}$ y $\delta^{68}\text{Zn}$ de la esfalerita, ambos obtenidos mediante solución y posterior ablación láser (LA-ICPMS).

Tabla 6 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	Desv. est. (1 σ)	$\delta^{67}\text{Zn}$ (‰)	Desv. est. (1 σ)	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)	Desv. est. (1 σ)
Tharsis									
Filón Norte									
Th-2	Min. bandeado	0.01	0.02						
Th-4	Min. carbonatado	-0.74	0.08						
Th-6	Min. carbonatado	0.08	0.09						
Th-15	Min. bandeado	-1.11	0.02						
Th-18	Min. bandeado	-0.29	0.08						
Th-21	Pizarra alterada	-0.54	0.02						
Th-23	Pizarra alterada	-0.36	0.06						
Th-30	Min. carbonatado	-0.44	0.03						
Th-56	Min. bandeado	-0.73	0.01						
Neves Corvo									
NL-26A									
Nc-1 (1191.2 m)	Sulf. mas. pirítico	-0.06	0.04	0.42	0.02	1.10	0.79	-0.16	0.12
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (\pm stck)	-0.11	0.03						
Corvo									
Nc-21	Sulf. mas. cuprífero	0.01	0.10						
Lousal									
MBV-02									
Lo-22 (174.0 m)	Pizarra alterada	-0.68	0.02						
		0.24	0.04						
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	0.01	0.06						
		0.12	0.00						
Lo-33 (315.0 m)	Pizarra alterada	-0.46	0.04						
Corta									
Lo-5	Min. bandeado	-0.44	0.01						
		0.10	0.04						

Isótopos de zinc

El mineral carbonatado de Sotiel-Migollas muestra un rango de valores $\delta^{66}\text{Zn}$ entre 0.11 y 1.45‰ (n=3), mientras que el sulfuro masivo pirítico de Neves Corvo tiene una composición de 0.42‰ (n=1) (Tabla 6).

Este estudio está basado en la notación $\delta^{66}\text{Zn}$, aunque también se muestran en la Tabla 6 las notaciones $\delta^{67}\text{Zn}$ y $\delta^{68}\text{Zn}$. Los resultados de las muestras no siguen la esperada línea teórica de fraccionamiento dependiente de la masa ($\delta^{67}\text{Zn}=1.50*\delta^{66}\text{Zn}$, y $\delta^{68}\text{Zn}=1.98*\delta^{66}\text{Zn}$, Fujii et al. 2009), a diferencia de como sí hacen los patrones. La variación de estas ratios puede estar influenciada por factores tales como la presencia de materia orgánica, la configuración del instrumento u otras variables (Andronikov y Mathur, com. pers.).

Isótopos de azufre

La pirita estudiada muestra cuatro texturas diferentes: framboidal, anhedral de grano fino, subhedral y euhedral. Estas dependen de su localización en el sistema y de la maduración diagenética de los sulfuros tras su precipitación (Velasco et al. 1998; Velasco-Acebes et al. 2019). Los nuevos valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos por SIMS en la pirita subhedral varían desde -45.0 a -30.7‰ (n=4), en la anhedral de -19.6 a 2.6‰ (n=10), y en la euhedral desde -53.7 a 9.4‰ (n=16; Tabla 7 y Fig. 5b). Estas variaciones insisten en señalar un marcado aumento de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de acuerdo con la evolución textural (Fig. 6b).

Los resultados de LA-ICPMS muestran la misma tendencia que se refleja en SIMS (Fig. 6a). Así, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los framboides que van desde -23.6 hasta -11.7‰ (n=6), en la pirita anhedral desde -18.3 a 5.1‰ (n=41), y en la euhedral de -9.9 a 8.6‰ (n=48; Tabla 5 y Fig. 5a). Los valores en los granos anhedrales y euhedrales obtenidos con SIMS y LA-ICPMS muestran rangos similares, excluyendo 4 puntos anómalos que coinciden con los resultados más negativos, obtenidos por SIMS (-53.7 a -45.4‰). Gracias a la alta precisión y mayor resolución espacial de este instrumento, se pueden determinar valores isotópicos de menores volúmenes de muestra que con la ablación láser (5-15 μm frente a 30 μm), algo muy necesario en minerales con gran variabilidad isotópica a escala de grano. En conjunto, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de este Capítulo 2 (Tablas 5 y 7) son totalmente consistentes con los mostrados en el Capítulo 1 de esta tesis doctoral (Tabla 3 del Capítulo 1) y publicados previamente en Velasco-Acebes et al. (2019).

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)
Sotiel-Migollas					
<i>GM-39</i>					
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	Py	Euhedral	-8.0	0.0001
				-7.8	0.0002
				-6.8	0.0001
				-1.6	0.0001
		Po	-6.8	0.0002	
				-6.0	0.0002
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Po		-5.3	0.0002

Tabla 7. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita en sus diferentes variedades texturales, pirrotita y calcopirita obtenidos mediante SIMS. Py: Pirita; Po: Pirrotita; Cpy: Calcopirita.

Tabla 7 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)
Sotiel-Migollas					
<i>GM-39</i>					
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Cpy		-7.3	0.0001
<i>MM-24</i>					
So-26 (732.8 m)	Pizarra alterada	Py	Euhedral	9.4	0.0003
		Cpy		9.4	0.0002
				3.6	0.0002
				6.2	0.0002
<i>W-S-1</i>					
So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Py	Euhedral	3.0	0.0002
		Cpy		4.1	0.0001
				5.0	0.0001
Tharsis					
<i>Filón Norte</i>					
Th-18	Min. bandeado	Py	Anhedral	-13.8	0.0002
		Cpy		-4.4	0.0001
				-10.1	0.0002
				-9.0	0.0002
Th-23	Pizarra alterada	Cpy		-7.6	0.0001
				-7.1	0.0002
Th-56	Min. bandeado	Py	Anhedral	-19.6	0.0001
				-13.3	0.0002
			Euhedral	-9.1	0.0001
				-8.5	0.0001
				-7.9	0.0002
		Cpy		-8.4	0.0001
Th-344	Stockwork	Py	Euhedral	-53.7	0.0002
				-53.5	0.0002
				-51.1	0.0001
				-45.4	0.0002
<i>San Guillermo</i>					
FP-FT-121	Stockwork	Py	Anhedral	0.6	0.0002
				1.3	0.0002
				2.6	0.0001
Neves Corvo					
<i>NL-26A</i>					
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (\pm stck)	Py	Anhedral	1.7	0.0001
				2.2	0.0002
<i>PSC-46</i>					
Nc-30 (1040.0 m)	Pizarra poco alterada	Py	Subhedral	-45.0	0.0003
				-39.8	0.0002
				-32.1	0.0001
				-30.7	0.0002
<i>Corvo</i>					
Nc-21	Sulfuro masivo cuprífero	Cpy		1.7	0.0002
				2.0	0.0001
Lousal					
<i>MBV-02</i>					
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	Py	Anhedral	-5.0	0.0001
			Euhedral	-2.4	0.0002

Tabla 7 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Desv. est. (2 σ)
Lousal					
<i>MBV-02</i>					
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	Py	Euhedral	-2.4	0.0002

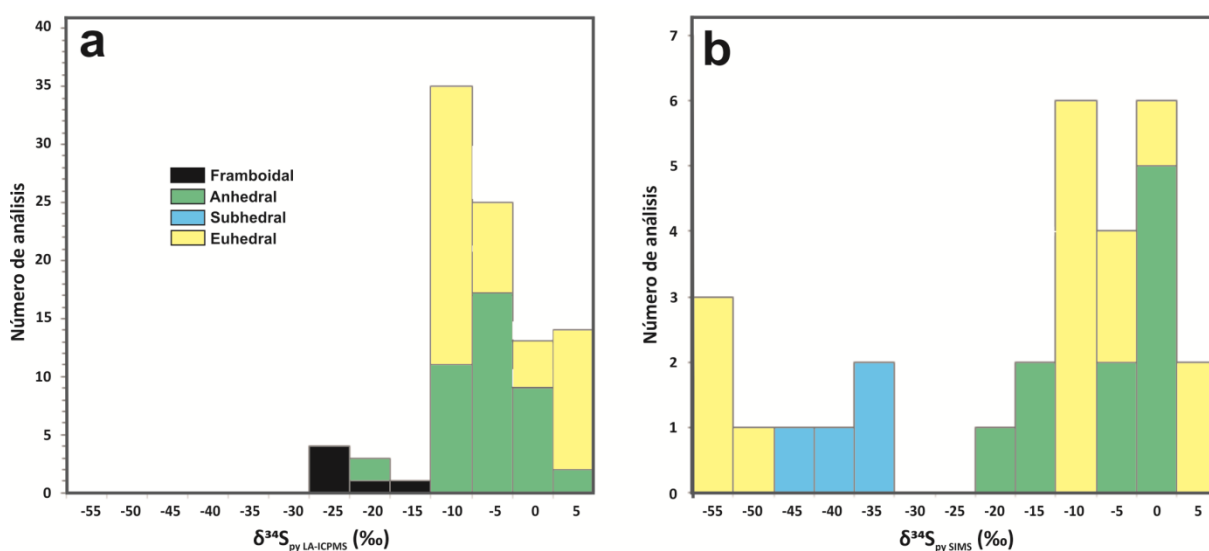


Fig 5. Histograma con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita en función de su textura obtenidos mediante LA-ICPMS (a) y SIMS (b).

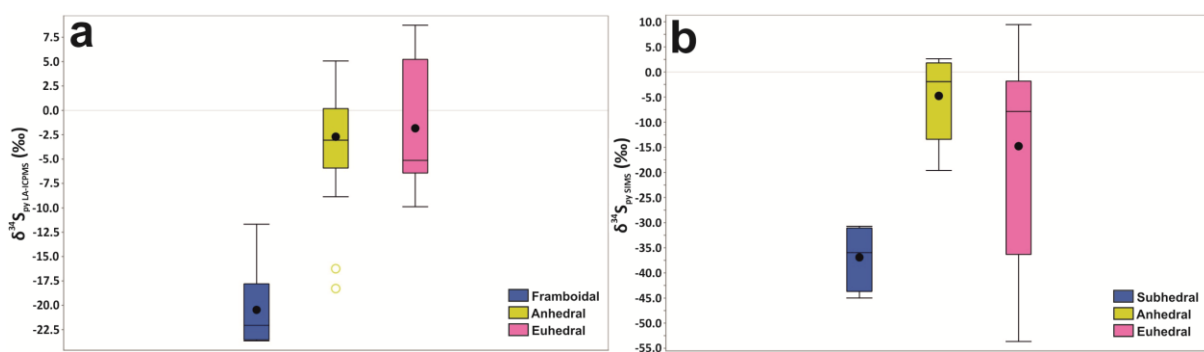


Fig 6. Gráficos de cajas y bigotes (*box & whiskers*) que ilustran la distribución de valores de $\delta^{34}\text{S}$ en pirita en función de su textura obtenidos mediante LA-ICPMS (a) y SIMS (b).

Las firmas isotópicas de la pirita varían según el tipo de mineralización (Fig. 7 y Tabla 9). En líneas generales, la del mineral carbonatado y el bandeado muestra valores de $\delta^{34}\text{S}$ más negativos (-23.6 a 0.0‰; n=77) que la del stockwork (-5.0 a 2.6‰; n=6), la del sulfuro masivo pirítico (0.3 a 5.1‰; n=10) y la pirita diseminada en la pizarra con alteración hidrotermal (-0.9 a 9.4‰; n=24). Sin embargo, destaca la presencia de dos conjuntos de datos anómalos: la pirita subhedral en la pizarra poco

alterada de Neves Corvo (-45.0 a -30.7‰; n=4) y los cristales euhedrales en el stockwork de Tharsis (-53.7 a -45.4‰; n=4).

Mineral	Textura	$\delta^{34}\text{S}$ LA-ICPMS (‰) ⁽¹⁾	$\delta^{34}\text{S}$ SIMS (‰) ⁽¹⁾	$\delta^{34}\text{S}$ SIMS (‰) ⁽²⁾
Pirita	Framboidal	-23.6 a -11.7		-42.3 a -5.0
	Anhedral	-18.3 a 5.1	-19.6 a 2.6	-12.6 a 4.1
	Subhedral		-45.0 a -30.7	-43.3 a -29.2
	Euhedral		-53.7 a -45.4	
		-9.9 a 8.6	-9.1 a 9.4	-16.1 a 1.7
Pirrotita		-6.1 a 2.1	-6.8 a -5.3	
Calcopirita		-9.3 a 2.0	-10.1 a 6.2	

Tabla 8. Cuadro resumen con los rangos de valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita en sus diferentes variedades texturales, pirrotita y calcopirita obtenidos mediante ablación láser in-situ (LA-ICPMS) y SIMS. (1) Este estudio. (2) Tomado del Capítulo 1 de esta tesis doctoral y publicados previamente en [Velasco-Acebes et al. \(2019\)](#).

La calcopirita presenta un rango de valores obtenidos por SIMS desde -10.1 a 6.2‰ (n=12; [Fig. 8 y Tabla 7](#)) y mediante LA-MC-ICPMS desde -9.3 a 2.0‰ (n=67; [Fig. 8 y Tabla 5](#)), respectivamente. Presenta una tendencia similar a la pirita ([Tabla 9](#)), con valores de $\delta^{34}\text{S}$ más empobrecidos en el mineral carbonatado y bandeado (-10.1 a -1.4‰; n=52) que en la pizarra (-1.0 a 6.2‰; n=18), si exceptuamos la calcopirita de la pizarra alterada de Tharsis (-7.6 a -7.1‰; n=2).

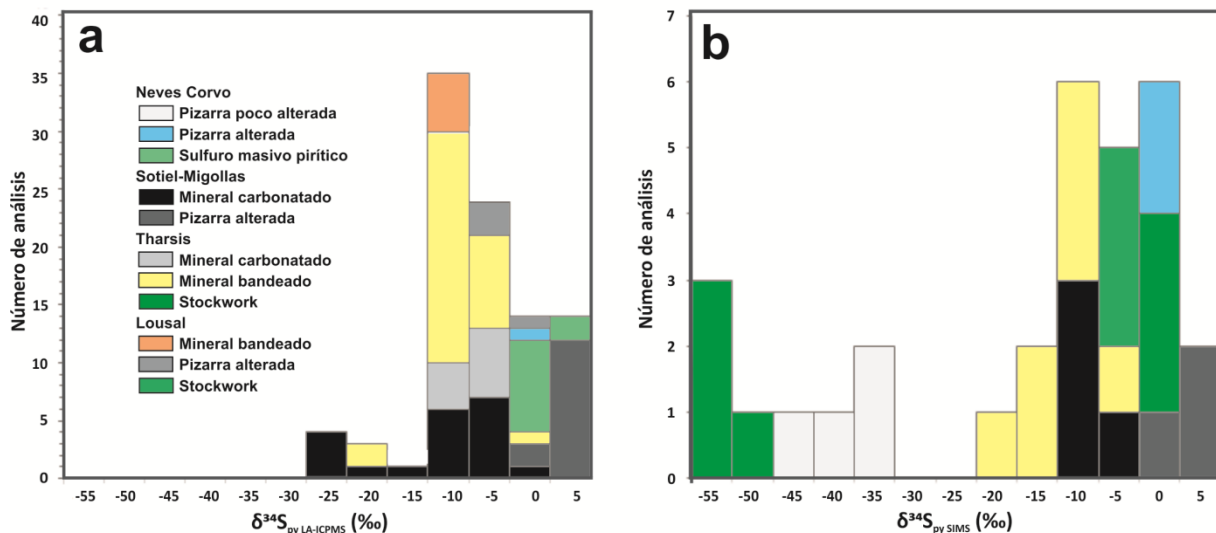


Fig 7. Histograma con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita en función del depósito y litología obtenidos mediante LA-ICPMS (a) y SIMS (b).

La pirrotita muestra un rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ desde -6.8 a 2.1‰ (n=31), más acotado en SIMS (-6.8 a -5.3‰; n= 3; [Fig. 8 y Tabla 7](#)) que en ablación laser (-6.1 a 2.1‰; n= 28; [Fig. 8 y Tabla 5](#)).

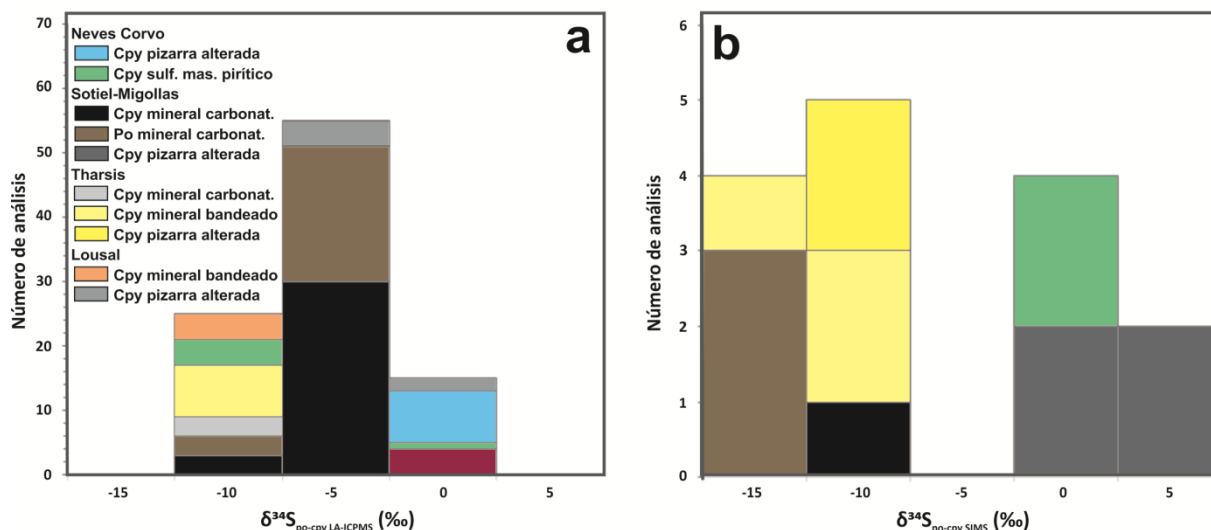


Fig 8. Histograma con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirrotita y calcopirita en función del depósito y litología obtenidos mediante LA-ICPMS (a) y SIMS (b).

Depósito	Litología	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ SIMS (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ LA-ICPMS (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{cpy}}$ SIMS (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{cpy}}$ LA-ICPMS (‰)
Sotiel-Migollas	Min. carbonatado	-8.0 a -1.6	-23.6 a 0.0	-7.3	-5.5 a -1.4
	Pizarra alterada	3.0 a 9.4	4.6 a 8.7	3.6 a 6.2	
Tharsis	Min. carbonatado		-8.9 a -0.3		-7.9 a -6.9
	Min. bandeado	-19.6 a -4.4	-18.3 a -1.7	-10.1 a -8.4	-9.3 a -5.5
	Pizarra alterada			-7.6 a -7.1	
	Stockwork	-53.7 a -45.4 0.6 a 2.6			
Neves Corvo	Pizarra poco alt.	-45.0 a -30.7			
	Pizarra alt. (\pm stck)	1.7 a 2.2	4.8		0.6 a 2.0
	Sulf. mas. piritico		0.3 a 5.1		-7.9 a 0.1
	Sulf. mas. cuprífero			1.7 a 2.0	
Lousal	Min. bandeado		-7.9 a -6.4		-7.3 a -6.8
	Pizarra alterada		-0.9 a 1.7		-1.0 a 0.1
	Stockwork	-5.0 a -2.4			

Tabla 9. Cuadro resumen con los rangos de valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita y calcopirita en función del depósito y litología obtenidos mediante SIMS y ablación láser in-situ (LA-ICPMS). Py: Pirita; Cpy: Calcopirita.

Discusión

A partir de la interpretación de los datos isotópicos descritos en el apartado anterior ha sido posible extraer nueva información relevante sobre las condiciones de formación de varios cuerpos de sulfuros masivos volcanogénicos de la zona sur de la Faja Pirítica Ibérica. En particular, sobre las fuentes de los fluidos, los procesos redox involucrados - incluyendo el papel de la actividad biológica -, la temperatura y las características dominantes de los diferentes ambientes de depósito.

Influencia biogénica en el fraccionamiento isotópico de $\delta^{56}\text{Fe}$

Las variaciones en la composición isotópica del Fe observadas tanto en la naturaleza como en el laboratorio parecen estar sistemáticamente asociadas a procesos redox entre Fe^{+3} y Fe^{+2} que tienen lugar bien en relación con la actividad biológica que tiene lugar exclusivamente a baja temperatura ($<120^\circ\text{C}$) (Beard et al. 1999; Brantley et al. 2001; Yamaguchi et al. 2005; Archer y Vance 2006; Crosby et al. 2007) o bien con procesos abiogénicos a temperaturas superiores (Bullen et al. 2001; Matthews et al. 2001; Schauble et al. 2001; Sharma et al. 2001; Rouxel et al. 2004b; Guilbaud et al. 2011), si bien, al igual que ocurre con otros isótopos, el primero parece ser mucho más eficiente y produce una mayor variabilidad isotópica (Johnson et al. 2008). El ciclo del Fe en el océano también es dependiente de otras variables interrelacionadas tales como la relación agua/roca (Rouxel et al. 2003), el influjo de fluidos hidrotermales en las cuencas marinas (Rouxel et al. 2005) o el pH (Wu et al. 2012). Debido a su diferente fuerza de enlace (Schauble et al. 2001), la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} puede llegar a producir fraccionamientos isotópicos significativos mediante la sucesión cíclica de procesos redox superpuestos (Zhu et al. 2002; Rouxel et al. 2005), algo similar a lo que ocurre durante la dismutación microbiana de compuestos intermedios de azufre (Canfield 2001).

En la literatura abundan las referencias a trabajos realizados en muestras del Arcaico-Proterozoico (Johnson et al. 2003; Whitehouse y Fedo 2007; Marin-Carbonne et al. 2014; Kunzmann et al. 2017) y actuales (Severmann et al. 2008; Virtasalo et al. 2013; Syverson et al. 2017; Yu et al. 2019), si bien el registro es escaso en rocas del Fanerozoico (Graham et al. 2004; Matthews et al. 2004; Gagnevin et al. 2012; Li et al. 2018). Inicialmente, la gran mayoría de investigaciones en isótopos de Fe estuvieron centradas en rocas ígneas (Beard et al. 2003; Rouxel et al. 2003), meteoritos (Zhu et al. 2001; Mullane et al. 2003; Kosler et al. 2005; Craddock y Dauphas 2011), formaciones de hierros bandeados (Beard et al. 1999; Johnson et al. 2003; Dauphas et al. 2004; Rouxel et al. 2005) y costras y nódulos de Fe-Mn (Beard et al. 1999; Zhu et al. 2000b; Chu et al. 2006). Todos estos análisis fueron llevados a cabo mediante MC-ICPMS o TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectrometry).

De acuerdo a la bibliografía, el primer estudio de geoquímica isotópica de Fe en un depósito mineral fue el realizado por [Graham et al. \(2004\)](#) en el pórfido de Cu-Au de Grasberg (Indonesia), donde se analizaron isótopos de Fe y Cu mediante LA-MC-ICPMS in-situ en pirita ($\delta^{56}\text{Fe}$ desde -1.74 hasta 1.10‰) y calcopirita ($\delta^{56}\text{Fe}$ de -2.06 a -0.04‰; $\delta^{65}\text{Cu}$ de -0.27 a 1.34‰).

Los datos recogidos en este estudio muestran que los sulfuros masivos encajados en pizarra de la FPI tienen un rango de valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ en sulfuros entre -2.62 y 2.58‰, el cual es más amplio en Sotiel y Tharsis que en Neves Corvo y Lousal ([Tabla 1](#)). Todos estos valores están dentro del rango hasta ahora descrito en pirita y pizarra negra - entre -3.60 y 4.08‰ - ([Duan et al. 2010](#); [Virtasalo et al. 2013](#)). En conjunto, se aprecia una tendencia en función de la litología y las variedades texturales de pirita.

En un ambiente marino, las firmas isotópicas más negativas son coherentes con un fraccionamiento biogénico producido por la reducción disimilatoria de Fe (Dissimilatory Iron Reduction, DIR; [Beard et al. 1999](#); [Crosby et al. 2007](#); [Johnson et al. 2008](#); [White 2015](#)). Esto encaja con lo observado en el mineral carbonatado de Sotiel-Migollas, con valores desde -2.62 hasta 2.02‰, y el mineral bandeado de Tharsis, de -2.41 a 2.58‰. En ambos casos, su formación estuvo directamente relacionada con el crecimiento de *mounds* exhalativos microbianos y procesos de BSR en el fondo anóxico ([Kase et al. 1990](#); [Velasco et al. 1998](#); [Tornos et al. 2008](#); [Velasco-Acebes et al. 2019](#)). La covariación existente entre los valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ y $\delta^{34}\text{S}$ en la pirita del mineral bandeado de Tharsis ([Fig. 9](#)) es coherente con una incorporación en los sulfuros masivos de una proporción no determinada pero significativa de Fe producto de la reducción microbiana de Fe^{+3} disuelto en agua marina a Fe^{+2} y que precipita en los sulfuros masivos junto con un volumen dominante de Fe derivado de los fluidos hidrotermales. No obstante, también se han obtenido firmas de $\delta^{56}\text{Fe}$ bajas en la naturaleza ([Sharma et al. 2001](#)) y en laboratorio ([Anbar et al. 2000](#); [Guilbaud et al. 2011](#)) que están asociadas a procesos abiogénicos; sin embargo, en el contexto de estos depósitos, y más concretamente en los *mounds*, se descarta que los fraccionamientos negativos deriven de este proceso.

La procedencia del Fe parece ser una única fuente - fluido hidrotermal - que pudo exhalar en proporciones variables en dos ambientes distintos: (1) por debajo de la quimioclina en condiciones anóxicas como Fe^{+2} ; y (2) en un ambiente más óxico en zonas superficiales de la cuenca como Fe^{+3} que luego se reduciría microbianamente a Fe^{+2} en las zonas anóxicas y se mezclaría con el Fe^{2+} de origen profundo.

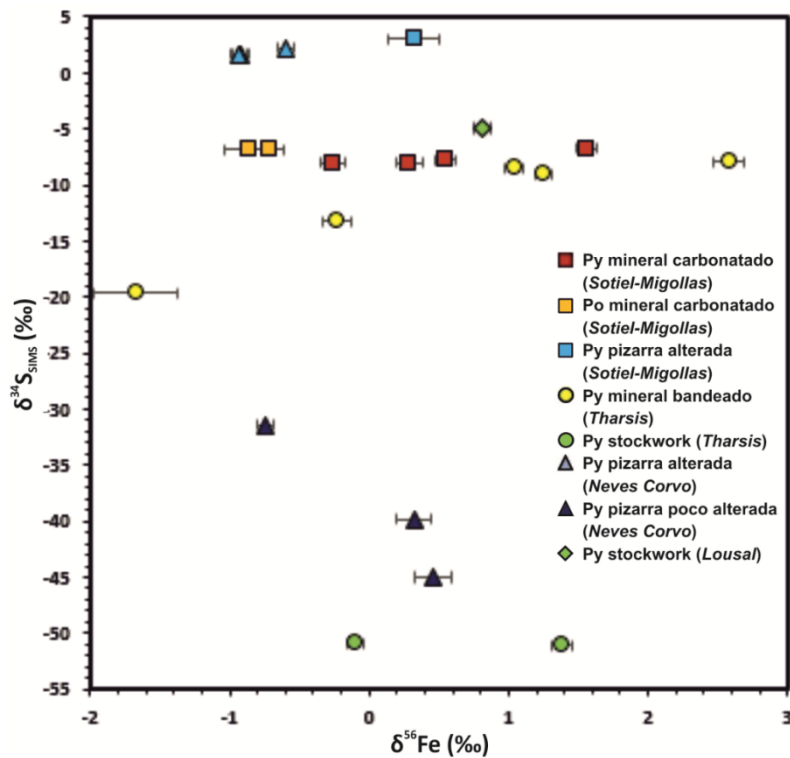


Fig 9. Distribución de $\delta^{56}\text{Fe}$ (eje x) y $\delta^{34}\text{S}$ (eje y) de pirita y pirrotita en función del depósito y litología. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ fueron obtenidos mediante SIMS.

Las reacciones involucradas en el fraccionamiento isotópico de sulfuros pueden ser fundamentalmente en equilibrio o cinéticas (Schauble et al. 2001; Butler et al. 2005; Johnson et al. 2008; Polyakov y Soultanov 2011; Yu et al. 2019), algo que también ocurre entre los complejos acuosos de Fe^{+3} y Fe^{+2} (Rouxel et al. 2003). El fraccionamiento isotópico en equilibrio conlleva un intercambio de baja energía entre reactantes - metal reducido en solución - y productos - sulfuro precipitado - que, en procesos de tipo DIR, se encuentran también en equilibrio químico (Beard et al. 2003; Johnson et al. 2008). En cambio, en sistemas donde el equilibrio químico no se alcanza debido a la precipitación en condiciones supersaturadas, como por ejemplo durante la mezcla de fluidos

hidrotermales exhalados con agua en el fondo marino, el fraccionamiento isotópico tiende a estar controlado por efectos cinéticos (Beard et al. 2003).

La formación biogénica de pirita se da a través de procesos complejos donde intervienen compuestos intermedios metaestables como la mackinawita (Wilkin y Barnes 1996) y cuya formación sigue dos rutas: (1) reacción del Fe en disolución con polisulfuros - S_n^{2-} ; y, (2) reacción del Fe_{aq}^{+2} con H_2S (Butler et al. 2005). La mackinawita no reacciona directamente con HS^- o H_2S , sino que ha de disolverse previamente como un complejo de Fe. El fraccionamiento isotópico que tiene lugar durante este estadio quedará reflejado posteriormente en la composición isotópica de $\delta^{34}S$ y de $\delta^{56}Fe$ en la pirita (Butler et al. 2005; Wu et al. 2012). A relativamente bajas temperaturas (ca. $<200^\circ C$), como las que hay en ambientes de formación de los sulfuros masivos, se favorece la ruptura de enlaces entre las diferentes especies y el intercambio redox a través de estos compuestos intermedios con baja energía de activación y que tiende a un fraccionamiento isotópico en equilibrio (Schauble et al. 2001). Esto solo se consigue cuando la formación de pirita es lenta y la mackinawita tiene tiempo suficiente para alcanzar un estado de equilibrio con el Fe_{aq}^{+2} (Butler et al. 2005).

En este estudio, la relación entre las variedades texturales de pirita y los valores de $\delta^{56}Fe$ es compleja. A pesar de que no se han podido analizar framboides debido a su reducido tamaño (10-50 μm), los cristales anhedrales, subhedrales y euhedrales presentan ligeras variaciones de $\delta^{56}Fe$ que sugieren un cierto fraccionamiento isotópico - ya sea en equilibrio o cinético - durante la maduración del sistema. La pirita subhedral tiene un valor medio de $\delta^{56}Fe = -0.22\text{‰}$ ($n=10$) en un limitado rango de valores de -0.85 a 0.46‰ . La pirita anhedral muestra un valor medio de $\delta^{56}Fe = -0.33\text{‰}$ ($n=31$), con un rango de valores entre -2.62 y 0.81‰ , mientras que la euhedral tiene los valores más positivos, con valores medios de $\delta^{56}Fe$ de 0.26‰ ($n=43$) y un amplio rango desde -2.41 hasta 2.58‰ . Es evidente que la pirita más tardía - euhedral - presenta firmas más enriquecidas en el isótopo pesado y con mayor variación, desde valores negativos más propios de fraccionamiento biogénico, y posiblemente heredados de una pirita primaria, hasta valores positivos asociados a procesos posteriores de *refining*. Esto, a grandes rasgos, sugiere que durante la maduración diagenética sigue habiendo un

aporte continuo de Fe derivado de la reducción biogénica de Fe^{3+} al sistema y que esta es sincrónica con la evolución textural observada en la pirita.

Los procesos de disimilación biogénica (ej: DIR) están considerados como los primeros procesos metabólicos en microbios, y son incluso anteriores a la reducción biogénica de sulfatos (BSR, Vargas et al. 1998). La combinación de ambas rutas metabólicas en una misma cuenca es frecuente (Archer y Vance 2006), ya que las dos utilizan como donante de electrones en sus reacciones la degradación de materia orgánica. En la Faja Pirítica esta fue posiblemente aportada durante la destrucción de bosques cercanos a la cuenca por lluvia ácida (Menor-Salván et al. 2010). Como se ha dicho, la reducción microbiana de Fe^{3+} es un proceso que necesita un aporte continuo de materia orgánica, pero puede quedar inhibida por la reducción de SO_4^{-2} , con la que compite por el donante de electrones y puede ser dominante cuando la tasa de producción de esta última es elevada (Johnson et al. 2008).

En una cuenca modelo como la propuesta para la formación de los sulfuros exhalativos de la FPI, el Fe fue uno de los elementos que se encontraba en una mayor concentración y, por tanto, puede considerarse como en exceso. Esto significa que, bajo estas condiciones, la evolución del sistema no provocó un efecto reservorio sobre el Fe, es decir, que este no pudo presentar un fraccionamiento de tipo Rayleigh. De ahí las grandes cantidades de pirita de estos depósitos encajados en pizarra, caracterizados por enormes tonelajes de sulfuros masivos muy ricos en pirita y pobres en metales base. A medida que se agotaban algunos de los metales base aportados a la cuenca por los fluidos hidrotermales ascendentes para precipitar los sulfuros más insolubles - calcopirita, esfalerita, galena, etc -, todo el S remanente estaba disponible para formar sulfuros de Fe. En cambio, si el Fe hubiese sido limitante, es decir, con S en exceso, los depósitos habrían sido más pequeños, con un menor tonelaje de pirita y una mayor concentración de sulfuros de Cu-Pb-Zn, algo que es más común en los depósitos de la zona norte de la Faja Pirítica.

Próximo a las estructuras de alimentación - vents o chimeneas -, el hidrotermalismo difuso (Tornos et al. 2008) y coetáneo a la formación de los VMS se encontraba a una mayor temperatura

que en las zonas distales. En esos focos hidrotermales por debajo de la interfase agua-sedimento, por ejemplo en el stockwork, la composición de $\delta^{56}\text{Fe}$ de los sulfuros formados se aproxima a la que podría ser la del fluido original ascendente (Rouxel et al. 2008), estimada entre -0.7 y -0.2‰ (Severmann et al. 2004 y referencias en el mismo). Por tanto, en estas condiciones de mayor temperatura y menor influencia biogénica, parece que la pirita se formó rápidamente reflejando un fraccionamiento isotópico cinético pequeño.

La composición media de la pirrotita ($\delta^{56}\text{Fe}=-0.89\text{‰}$; $n=12$) y la esfalerita ($\delta^{56}\text{Fe}=-0.26\text{‰}$; $n=9$) del mineral carbonatado de Sotiel-Migollas es ligeramente menor, aunque con rangos más acotados, que la de la pirita asociada ($\delta^{56}\text{Fe}=-0.11\text{‰}$; $n=20$). La hipótesis más factible es que estos sulfuros precipitaron a baja temperatura (70-140°C, Tornos et al. 2008) en el fondo de la cuenca a partir de fluidos que transportaban fundamentalmente Fe^{+2} de origen profundo y abiogénico, esto es, derivados del fluido hidrotermal exhalado directamente en el fondo marino ($\approx -0.3\text{‰}$, Sharma et al. 2001; Beard et al. 2003; Severmann et al. 2004; Rouxel et al. 2008). Esta hipótesis se apoya en un fraccionamiento isotópico cinético reducido con respecto a la composición de un teórico fluido ascendente y en la homogeneidad de valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ en ambos minerales. Probablemente, los valores más negativos hallados en la pirrotita de estos mounds - hasta -1.93‰ - representen zonas, quizá distales, de mezcla con el agua marina en un ambiente euxínico y reductor donde la temperatura pudo ser algo menor y, por tanto, existiese una mayor contribución de Fe^{+2} de origen microbiano (Sharma et al. 2001). Otra hipótesis válida que pudiese explicar estas composiciones anómalas sería el reemplazamiento de pirita por pirrotita, preservando esta última los valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ del sulfuro original, pero esto parece improbable pues la evolución habitual en los sulfuros de Fe en estos sistemas es hacia incrementos de fS_2 y el reemplazamiento de pirrotita por pirita. Esta pirrotita muy probablemente quedó preservada en el mineral carbonatado como restos primarios de la etapa más sedimentaria o diagenética temprana de la mineralización, similar a lo descrito recientemente por Essaifi et al. (2019) en VMS contemporáneos a la Faja Pirítica Ibérica en la zona central de Marruecos.

Los estudios sobre el comportamiento del Fe en fondos anóxicos durante el Precámbrico (Canfield et al. 2000) son de gran utilidad para comprender mejor los procesos redox y el fraccionamiento de estos isótopos en los sulfuros masivos del límite Devónico-Carbonífero de la Faja Pirítica. Rouxel et al. (2005) estudiaron la composición isotópica del Fe en pirita en pizarra negra, proponiendo una división del registro isotópico a escala global en tres estadios de acuerdo a la evolución redox de los océanos. El período I (2.8-2.32 Ga) se caracteriza por amplios rangos y valores negativos ($\delta^{56}\text{Fe}$ de -3.5 a 0.5‰), el II (2.32-1.6 Ga) presenta valores anormalmente elevados ($\delta^{56}\text{Fe}$ desde -0.3 hasta 1.2‰) y el período III (1.6-0.54 Ga) tiene un rango de valores limitado y próximo a la media terrestre ($\delta^{56}\text{Fe}$ entre -1 y 0‰). Los valores obtenidos en los sulfuros masivos de la FPI son similares a los del estadio I y probablemente reflejan unas condiciones anóxicas/subóxicas extremas y una intensa actividad hidrotermal, condiciones más similares a las que se debieron de dar a escala global en el límite Arcaico-Proterozoico que en el Fanerozoico.

En resumen, los amplios rangos de valores observados en los isótopos de Fe pueden explicarse como una variedad de procesos redox ocurridos simultáneamente en la cuenca. Por un lado, los procesos biogénicos de reducción de Fe a baja temperatura - DIR - en las zonas anóxicas de crecimiento de *mounds* microbianos se caracterizan por un notable fraccionamiento isotópico en equilibrio y valores bajos de $\delta^{56}\text{Fe}$ en pirita. Por otro, los procesos abiogénicos estarían relacionados con un *refining* durante la evolución diagenética del sistema reflejando un desequilibrio - fraccionamiento cinético - mostrando valores más positivos de $\delta^{56}\text{Fe}$ y próximos a la composición del fluido ascendente, en la misma línea de lo que ocurre con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ ampliamente discutidos en el Capítulo 1.

Variaciones de $\delta^{65}\text{Cu}$ asociadas con procesos redox microbianos

El rango de valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ descrito hasta ahora en la naturaleza varía entre aproximadamente -17 y 10‰. Esta amplia variación se debe, fundamentalmente, al extremo fraccionamiento que se pueden dar en los sistemas de alteración supergénica (Mathur et al. 2009).

No obstante, en la gran mayoría de los sistemas la variación es mucho menor, generalmente entre -1.5 y 2.5‰ (Larson et al. 2003; Mathur et al. 2009). La composición isotópica de la calcopirita de este estudio está dentro de ese rango, desde -1.11 hasta 0.95‰ (Tablas 5 y 6) y es similar a los valores que presenta la calcopirita en otros depósitos VMS fósiles (entre -0.62 y 0.34‰, Pontides, Turquía, Housh y Çiftçi 2008; entre -0.34 y 0.29‰, depósitos tipo Besshi, Japón, Ikehata et al. 2011), y en VMS activos (entre -0.48 y 1.15‰, dorsales del Atlántico y Pacífico, Zhu et al. 2000a; de -1.52 a 3.14‰, dorsal mesoatlántica, Rouxel et al. 2004a; entre -0.03 hasta 1.44‰, arco isla Tonga-Kermadec, Berkenbosch et al. 2015), en SEDEX (desde -0.26 hasta 0.36‰, Kupferberg, Alemania, Höhn et al. 2017), en pórfidos cupríferos (entre -0.27 y 1.34‰, Grasberg, Indonesia, Graham et al. 2004; de -1.16 a 0.83‰, yacimientos de EEUU y Chile, Mathur et al. 2009; entre -1.48 y 1.12‰, Gangdese, China, Wu et al. 2017), o en depósitos de oro orogénico (de -1.11 a 1.19‰, Cinturón de Hattu, Finlandia, Molnár et al. 2016).

Al igual que en el caso del Fe, las variaciones isotópicas del Cu pueden reflejar un fraccionamiento isotópico en equilibrio (Maréchal y Albarède 2002) o cinético (Moynier et al. 2017) en función de factores tales como como la temperatura, los procesos redox que tienen lugar y la composición isotópica del Cu en solución (Zhu et al. 2000a, 2002; Larson et al. 2003; Rouxel et al. 2004a; Markl et al. 2006; Seo et al. 2007; Li et al. 2010; Navarrete et al. 2011; Mathur et al. 2013). De todos ellos, las reacciones redox a baja temperatura, predominantemente influenciadas por procesos biogénicos de oxidación/reducción entre Cu^{+2} y Cu^+ , son el factor fundamental que controla la composición isotópica (Zhu et al. 2000a; Seo et al. 2007). A alta temperatura dominan los procesos abiogénicos y el fraccionamiento es, por tanto, menor (Larson et al. 2003; Seo et al. 2007; Wu et al. 2017), pudiendo ocurrir entre especies acuosas de Cu entre sí o entre este Cu_{aq} y los minerales (Markl et al. 2006).

Tal como se ha indicado anteriormente, los fraccionamientos isotópicos extremos en el Cu, al igual que ocurre con el Fe, se dan a baja temperatura y en procesos controlados por actividad microbiana tales como la oxidación de fases reducidas, la redisolución de minerales secundarios, la

precipitación de minerales reducidos o la removilización hidrotermal (Rouxel et al. 2004a; Berkenbosch et al. 2015; Lv et al. 2016).

En los depósitos VMS encajados en pizarra de la Faja Pirítica el rango de $\delta^{65}\text{Cu}$ en la calcopirita es de 1.19‰ (n=79), obtenido mediante ablación láser, y de 2.06‰ (n=28), mediante solución. En estos sistemas, el ascenso de fluidos hidrotermales ricos en metales a través de la roca fue, probablemente cercano a 250-300°C, pero la mezcla con el agua modificada en el fondo anóxico con temperaturas cercanas a 60-80°C supuso un brusco enfriamiento, sobresaturación instantánea y rápida precipitación de los sulfuros (Tornos 2006). Estas temperaturas son las de mayor actividad metabólica de los microbios reductores, lo que favorecería la reducción de Cu^{+2} a Cu^{+} y la precipitación de una parte de la calcopirita a partir del Cu oxidado con valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ preferentemente negativos (Zhu et al. 2002; Moynier et al. 2017). Sin embargo, mientras que hay evidencias claras de que los microbios intervienen en el ciclo del Fe, hay pocas evidencias microbiológicas de la existencia de microbios cuprorreductores que obtengan energía de estas reacciones (Johnson et al. 2017).

La casi total ausencia de evidencias de organismos cuprorreductores y el limitado rango de $\delta^{65}\text{Cu}$ en los sulfuros primarios de Cu a nivel global dificultan la interpretación de los valores más negativos como relacionados directamente con procesos biogénicos. Sin embargo, en sistemas exhalativos como los descritos en la FPI hay abundantes evidencias geoquímicas, entre ellas los isótopos de S y Fe, que apoyan una muy importante contribución biogénica en la formación de los sulfuros masivos, algo coherente con lo observado en sistemas de alteración supergénica (Mathur et al. 2005). Siguiendo este modelo, se sugiere que los isótopos de Cu tendrían un comportamiento similar al Fe, donde los valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ más negativos estuvieran relacionados con procesos redox microbianos, pero que quedan parcialmente enmascarados por valores más positivos asociados a un proceso de *refining* tardío. La relativa homogeneidad de estos datos sugiere que la temperatura del fondo de la cuenca fue poco variable y, en consecuencia, el $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{cpy-fluido}}$ en este caso se comporta como poco dependiente de la temperatura.

Una segunda hipótesis que podría explicar los valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ positivos en la calcopirita, incluso más que los del propio fluido hidrotermal ascendente rico en metales, estaría basada en un fraccionamiento isotópico de tipo Rayleigh. En este contexto, la baja concentración del Cu como complejo clorurado en el sistema, en comparación con la del Fe, conllevaría que este precipitase de forma rápida, principalmente como calcopirita y, en consecuencia, durante los estadios finales de su formación el fraccionamiento fuese positivo. A pesar de ello, no existen más indicios que apoyen esta teoría, por lo que el modelo de *refining* parece ser más coherente con los datos expuestos y, además, este puede ser aplicado para el Fe y el Zn, como se indica en los próximos párrafos.

En un sistema de tipo VMS, los valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ estarían fundamentalmente controlados por la composición isotópica del fluido ascendente, que sería próxima a $0.20 \pm 0.15\%$ (Seo et al. 2007) y ligeramente superior al valor medio de $\delta^{65}\text{Cu}$ de la calcopirita en este estudio ($-0.21 \pm 0.33\%$; $n=107$). Esto ocurriría ya que la concentración de Cu disuelto en el agua marina no modificada ($\approx 7 \cdot 10^{-9}$ mol/kg, Elderfield y Schultz 1996) es bastante menor que la de un fluido hidrotermal ($1.3 \cdot 10^{-5}$ mol/kg, Dorsal Mesoatlántica, Campbell et al. 1988, Campbell y Edmond 1989; $1.0\text{-}4.4 \cdot 10^{-5}$ mol/kg, Galápagos, Elderfield y Schultz 1996; $2.2 \cdot 10^{-5}$ mol/kg, Mar Rojo, Shriadah et al. 2004; $3.1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg, Atlantis II, Anschutz et al. 2000). Estos datos sugieren que la mezcla con agua marina produciría un aporte irrelevante al Cu transportado hidrotermalmente. Sin embargo, la situación en fondos anóxicos es distinta, donde es muy probable que el agua modificada tenga una elevada concentración de metales base. La reducción microbiana del Cu^{+2} existente en esta agua modificada sí podría contribuir al Cu hidrotermal en el balance final, lo que se reflejaría en un pequeño descenso del $\delta^{65}\text{Cu}$.

Los valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{cpy}}$ y $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{cpy}}$ sobre los mismos puntos de análisis, tanto in-situ mediante ablación láser (Fig. 10a) como por solución (Fig. 10b), presentan una débil correlación, algo ya expuesto con anterioridad por Rouxel et al. (2004a), Li et al. (2010) y Molnár et al. (2016) en otros sistemas hidrotermales. En cambio, sí parece existir relación entre $\delta^{34}\text{S}_{\text{cpy}}$ y la litología. El sulfuro masivo cuprífero presenta los valores medios de $\delta^{34}\text{S}_{\text{cpy}}$ más altos (de 1.7 a 2.0‰, valor medio 1.8‰; $n=2$), seguida por la pizarra alterada (de -7.6 a 6.2‰, valor medio 0.7‰; $n=20$), el mineral

carbonatado (de -7.9 a -1.4‰, valor medio -4.0‰; n=37), el sulfuro masivo pirítico (de -7.9 a 0.1‰, valor medio -5.8‰; n=5) y el mineral bandeado (de -10.1 a -5.5‰, valor medio -7.7‰; n=15). Aunque no son valores excesivamente negativos - inequívocos de BSR - y que la fuente de S en la calcopirita sería mayoritariamente procedente del fluido hidrotermal, con una contribución menor del agua marina modificada, esta tendencia en el $\delta^{34}\text{S}$ apoya una mayor abundancia de microorganismos sulfato-reductores en las zonas próximas a la exhalación de fluidos y que pudieron, en cierta medida, influir isotópicamente durante la precipitación de calcopirita.

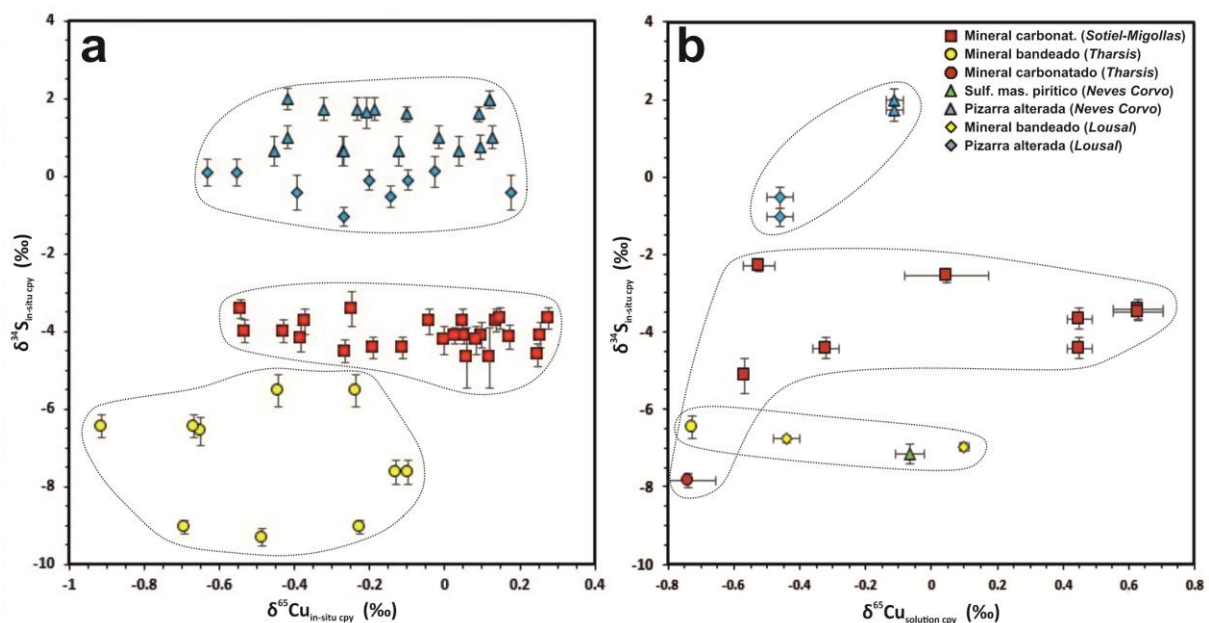


Fig 10. Distribución de $\delta^{65}\text{Cu}$ (eje x) y $\delta^{34}\text{S}$ (eje y) de calcopirita en función del depósito y litología. Los valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ fueron obtenidos mediante LA-ICPMS (a) y solución (b).

Posibles factores ambientales como condicionantes de $\delta^{66}\text{Zn}$

El pequeño rango de valores de $\delta^{66}\text{Zn}$ en muestras terrestres, principalmente sulfuros formados en depósitos hidrotermales, oscila entre -0.43‰ (yacimiento tipo VMS de Alexandrinka, Rusia, [Mason et al. 2005](#)) y 1.33‰ (yacimientos Pb-Zn tipo Irish de Irish Midlands, Irlanda, [Wilkinson et al. 2005](#)). Los valores obtenidos en este estudio, entre 0.11 y 1.45‰, se sitúan en la parte alta del rango e incluso superan ligeramente los valores mas elevados citados hasta el momento ([Tabla 6](#)). La variabilidad isotópica del Zn es sustancialmente menor que la del Cu, debido fundamentalmente a su único estado de oxidación - Zn^{+2} -, a diferencia del Cu que posee dos - Cu^+ y Cu^{+2} - ([Wilkinson et al.](#)

2005), por lo que no es considerado como un trazador de procesos redox. En base a esto, la composición isotópica del mineral, en este caso esfalerita, dependerá principalmente de la composición isotópica del Zn^{+2} en los fluidos y del fraccionamiento entre el fluido y la esfalerita, dependiente a su vez de factores como la temperatura o el pH. Este fraccionamiento isotópico pudo ser cinético (Gagnevin et al. 2012) a través de reacciones fluido-sólido (Mondillo et al. 2018) en condiciones de desequilibrio químico, aunque también se han descrito procesos en equilibrio entre especies disueltas donde intervienen complejos orgánicos (Mondillo et al. 2018).

El Zn presenta una alta demanda biológica como nutriente (Albarède 2004), pudiendo quedar adsorbido en la superficie de microorganismos o absorbido para su uso en rutas metabólicas (Moynier et al. 2017). Así, la precipitación autigénica de esfalerita también podría estar condicionada por la actividad de estos microorganismos, que tienden a captar el isótopo ligero y, por tanto, dar valores de $\delta^{66}Zn$ predominantemente negativos (Little et al. 2016), lo que parece que no se da en las muestras que se han estudiado.

Por tanto, asumiendo que la principal fuente de Zn, junto con otros metales, fue el ascenso de fluidos hidrotermales con una composición relativamente homogénea, la mezcla con Zn previamente disuelto en el agua de la cuenca fue prácticamente irrelevante. La composición media de ese fluido profundo puede estimarse en $\delta^{66}Zn \approx 0.4\%$ de acuerdo con los análisis realizados en numerosos sistemas hidrotermales en el Pacífico y Atlántico (John et al. 2008), donde además parece que en las zonas más calientes y proximales a los focos de exhalación los isótopos de Zn son más ligeros y heterogéneos que en las zonas más frías y distales (Wilkinson et al. 2005; John et al. 2008). Estos autores sugieren una $\Delta^{66}Zn_{sph-fluido}$ inversamente proporcional a la temperatura. Los resultados obtenidos en la esfalerita de los sulfuros masivos - mineral carbonatado y sulfuro masivo pirítico - son coherentes con una evolución desde valores de $\delta^{66}Zn$ más ligeros y próximos a la composición del fluido durante los estadios tempranos de precipitación, hasta los más pesados coherentes con un *refining* tardío, al igual que ocurría con el Cu y el Fe (Markl et al. 2006; Li et al. 2010), aunque no se descarta que hubiese existido un fraccionamiento Rayleigh (Wilkinson et al. 2005; Kelley et al. 2009).

No obstante, el escaso número de datos obtenidos y los anómalos valores de $\delta^{67}\text{Zn}$ y $\delta^{68}\text{Zn}$, que no cumplen con la línea teórica de fraccionamiento dependiente de la masa en relación a $\delta^{66}\text{Zn}$, hacen que las hipótesis planteadas en los párrafos anteriores deban tomarse con cautela, necesitando un muestreo más exhaustivo y detallado de este metal en futuros trabajos a realizar en la FPI.

Nuevos datos de $\delta^{34}\text{S}$ en pirita del stockwork de Tharsis

Los resultados de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos en pirita mediante SIMS (Tabla 7) y LA-ICPMS (Tabla 5) están, mayoritariamente, en consonancia con los presentados en el Capítulo 1 de esta tesis doctoral - previamente publicados en Velasco-Acebes et al. (2019) - en muestras de similares características y obtenidos también por SIMS (Tabla 8). De estos resultados destacan los valores extremadamente negativos obtenidos en muestras del stockwork de la corta Filón Norte (Tharsis) - muestra Th-344 -, con una composición media en cristales euhedrales de $\delta^{34}\text{S}=-50.9\text{‰}$ ($n=4$; Fig. 11). Estos valores contrastan con la composición isotópica significativamente más positiva hallada en otros stockwork encajados en pizarra (entre -4.5 y 10‰ , Tornos et al. 1998; Velasco et al. 1998; Tornos 2006). De hecho, en este estudio los valores habituales de $\delta^{34}\text{S}$ en estas zonas son cercanos a 0‰ - entre 0.6 y 2.6‰ en Tharsis, de 0.3 a 5.1‰ en Neves Corvo, y entre -5.0 y -2.4‰ en Lousal -, propios de una homogeneización del S reducido en la zona de lixiviado (Tornos et al. 1998; Tornos 2006).

Estos valores puntuales tan negativos son inequívocos de una local, pero intensa, actividad microbiana debajo del fondo marino. Esta actividad pudo darse por la percolación de agua marina enriquecida en S reducido de origen biogénico a través de las fisuras del stockwork y mezclada con el fluido hidrotermal pobre en S reducido, o bien en nichos microbianos en la parte más superior del stockwork en un ambiente muy reducido, muy próxima a la interfase agua-sedimento. Como ya se mencionó anteriormente, la exhalación de metales en el fondo debió de darse cerca del límite superior de la vida ($\approx 100\text{-}120^\circ\text{C}$, Blöchl et al. 1997; Kashefi y Lovley 2003; Takai et al. 2008). Aunque es improbable la presencia de microorganismos vivos en las zonas dominantes de ascenso de fluidos

por su temperatura superior al rango de la vida, hipotéticamente estos pudieron proliferar en las zonas marginales y más superficiales al stockwork durante los estadios tempranos de instauración del sistema o en épocas de descenso de la actividad hidrotermal. Aquí, en un ambiente reductor y a una temperatura más favorable para el desarrollo de organismos procariotas sulfato-reductores, la percolación de agua marina enriquecida en S reducido y la abundancia de donantes de electrones como la materia orgánica, fueron probablemente los responsables de estos valores de $\delta^{34}\text{S}$ tan extremadamente negativos - de -53.7 a -45.4‰ -, entre los más bajos encontrados en ambientes naturales (Bawden et al. 2003, Slack et al. 2019).

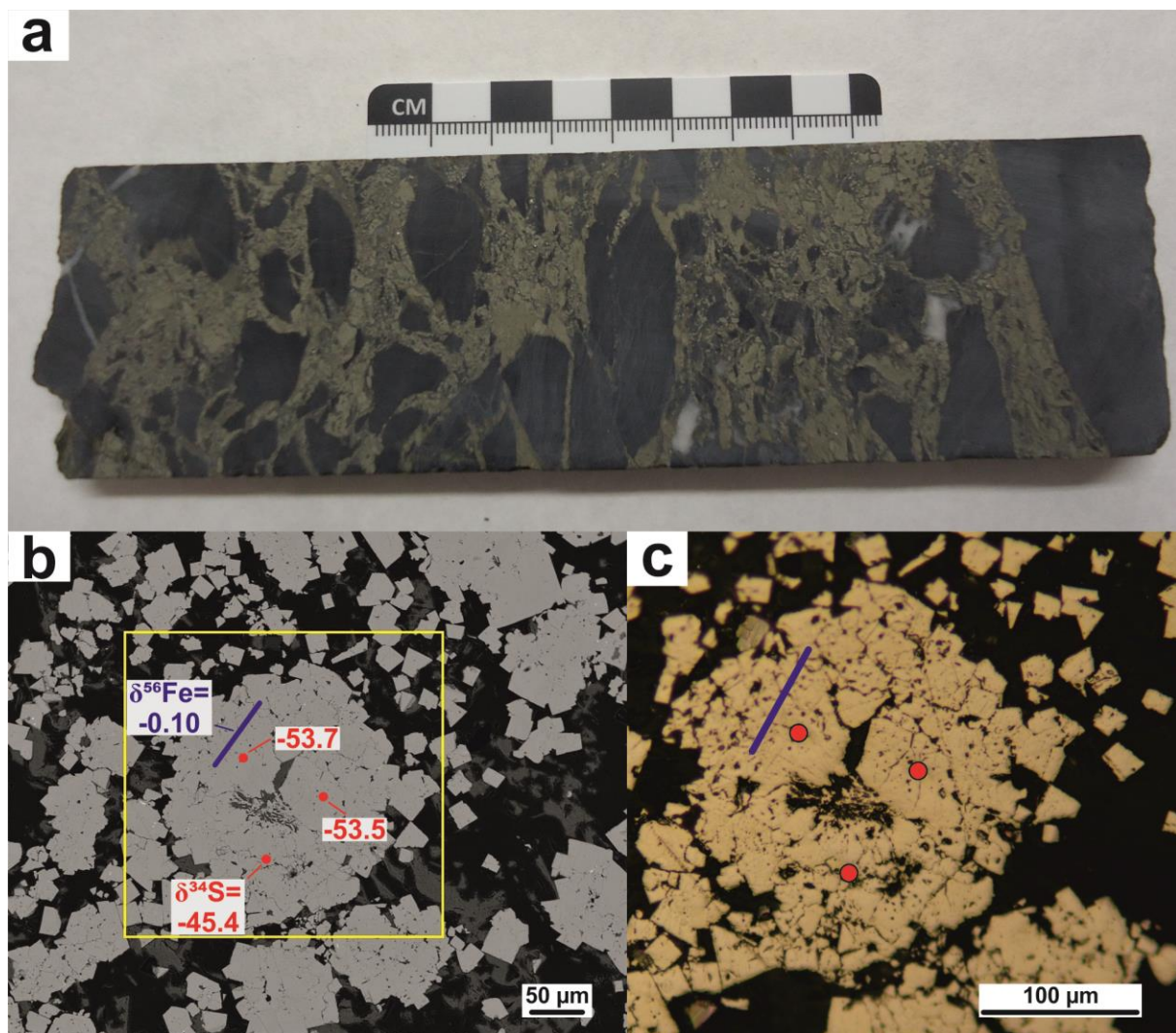


Fig 11. (a) Muestra de mano del stockwork de Tharsis - Th-344 -. Se observa una brecha angulosa dimítica, con clastos originales de pizarra, posiblemente sericitica, y otros de clorita-Q. Todo ello se encuentra fracturado por un enrejado de sulfuros - principalmente pirita - y venas tardías de Q-carbonato. (b) Microfotografía tomada con microsonda electrónica de uno de los granos de pirita euhedral analizados mediante LA-ICPMS - $\delta^{56}\text{Fe}$ - y SIMS - $\delta^{34}\text{S}$ -. Los valores isotópicos están mostrados en ‰. (c) Microfotografía con luz polarizada en microscopio petrográfico del cristal de pirita mostrado en (b).

Modelo de formación de los sulfuros masivos

Estadio temprano

En conjunto, el comportamiento geoquímico de Fe, Cu, Zn y S durante la formación y desarrollo de una cuenca en la zona sur de la Faja Pirítica puede ser explicado en dos etapas principales (Fig. 12). En el estadio temprano el SO_4^{2-} disuelto en el agua marina fue predominante, mientras de forma simultánea se iniciaba el sistema hidrotermal. Los fluidos ascendentes ricos en metales y pobres en S comenzaron a exhalar en la cuenca sobre la pizarra del Complejo Volcano Sedimentario creando un fondo anóxico y, debido a su alta salinidad, una salmuera - *brine pool* -. La mayor parte del aporte de metales de origen profundo fue directamente en forma reducida en el medio anóxico, pero otra parte no cuantificada pudo ser aportada por esa misma fuente en las zonas distales menos calientes y más óxicas. El contraste de temperatura entre los fluidos hidrotermales ($\approx 250^\circ\text{C}$) y el agua marina era tan grande que las zonas próximas a la entrada de fluidos se encontraban en un rango óptimo para la proliferación de microorganismos extremófilos ($60\text{-}100^\circ\text{C}$), los cuales formaron en depósitos como Sotiel-Migollas y Tharsis masas de sulfuros masivos - mineral carbonatado y mineral bandeado - cuyo origen se atribuye como principalmente biogénico. En este estadio, la composición isotópica muy negativa de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{56}\text{Fe}$ en la pirita, y en menor medida de $\delta^{65}\text{Cu}$ en la calcopirita, refleja esta contribución microbiana.

Estadio tardío

En la etapa tardía, asociada a un proceso de *refining* en un sistema más maduro, la tendencia fue hacia un reemplazamiento en las texturas de los sulfuros, especialmente marcado y caracterizado en la pirita, donde la textura framboidal y subhedral fue gradualmente reemplazada por anhedral y euhedral. La geoquímica isotópica apoya esta propuesta, ya que los valores de $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{65}\text{Cu}$ y $\delta^{66}\text{Zn}$ se mueven hacia valores más positivos, predominando los procesos abiogénicos a mayor temperatura y, consecuentemente, menor fraccionamiento.

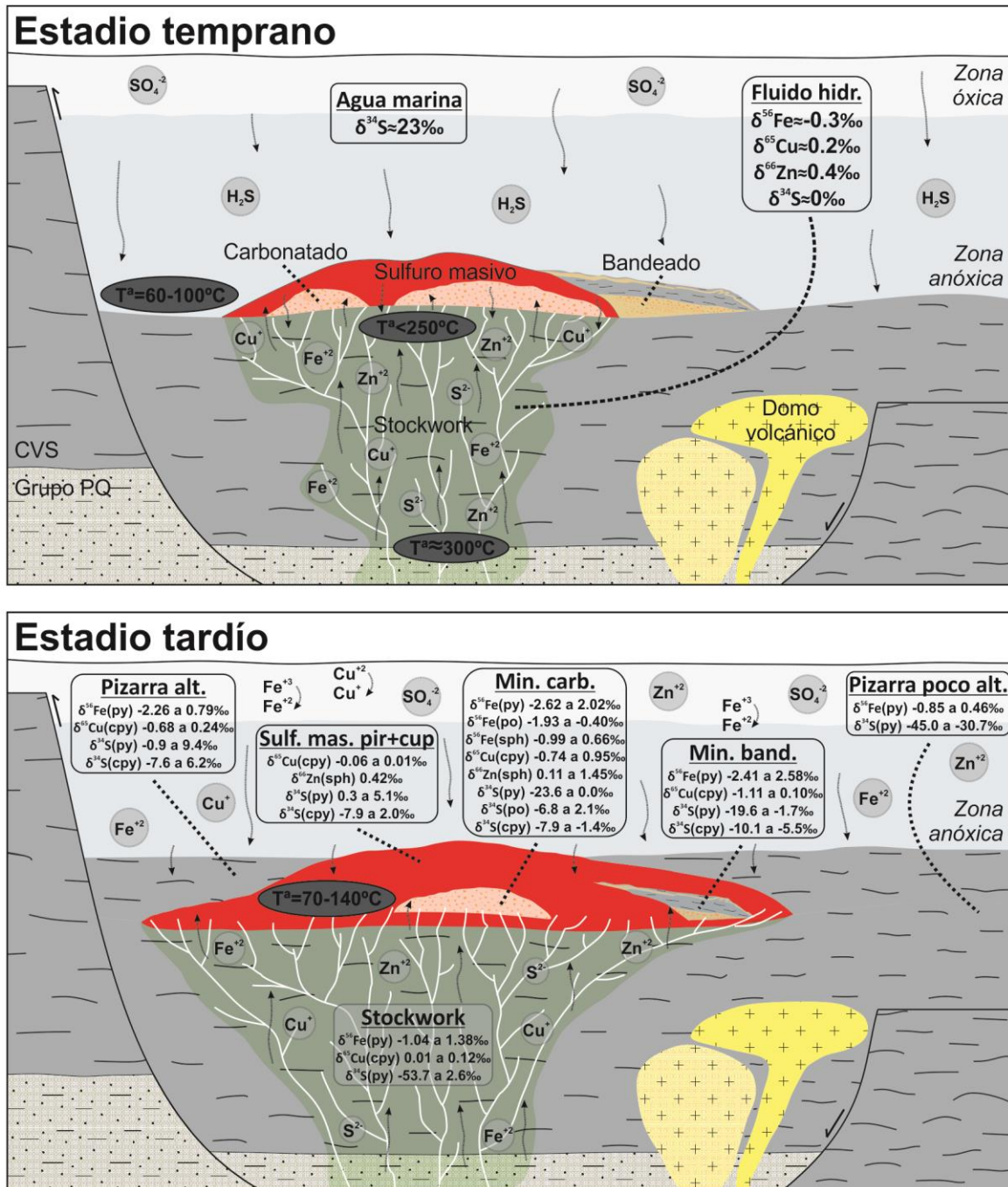


Fig 12. Sección de una cuenca modelo para los depósitos VMS encajados en pizarra de la Faja Pirítica Ibérica donde se ilustran los dos estadios principales propuestos de su formación y evolución. En el estadio temprano se muestra la composición isotópica estimada de los diferentes fluidos - agua marina y fluido hidrotermal - que intervinieron en el sistema. En el estadio tardío se han sintetizado los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{65}\text{Cu}$ y $\delta^{66}\text{Zn}$ obtenidos en pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita de la variedad de litologías estudiadas - sulfuro masivo pirítico, sulfuro masivo cuprífero, mineral carbonatado, mineral bandeado, stockwork, pizarra alterada hidrotermalmente y pizarra poco alterada -.

Conclusiones

La geoquímica isotópica de metales traza (Fe-Cu-Zn) y de S sobre sulfuros pertenecientes a depósitos VMS encajados en pizarra de Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo y Lousal (Faja Pirítica Ibérica) confirma una compleja formación y evolución de estos, caracterizada principalmente por una gran contribución biogénica y múltiples procesos redox en el medio. La geoquímica de isótopos no convencionales sugiere, por primera vez, que parte del Fe en la pirita y del Cu en la calcopirita de los sulfuros masivos, al igual que en el caso del S, provenga de la reducción microbiana de compuestos oxidados disueltos en el agua marina.

El fraccionamiento isotópico observado en el Fe es más acusado en los depósitos de Tharsis y Sotiel-Migollas, en especial en el mineral carbonatado y bandeado, donde los valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ tienden a ser más negativos y con rangos más amplios. Las firmas isotópicas son coherentes con un fraccionamiento microbiano ocurrido por reducción disimilatoria del Fe (DIR) que se habría dado preferentemente en *mounds* exhalativos en el fondo de la cuenca. Además, el mineral bandeado de Tharsis muestra una correlación positiva entre los valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ y $\delta^{34}\text{S}$ en pirita, apoyando la hipótesis de una BSR coetánea. Pese a la ausencia de datos isotópicos en framboides de pirita, sí se ha constatado un ligero incremento en la composición de $\delta^{56}\text{Fe}$ ligado a la evolución textural de este sulfuro. La pirita euhedral refleja un cambio gradual desde valores más negativos asociados a estadios tempranos hasta valores positivos propios de *refining*.

El Cu presenta un comportamiento geoquímico muy parecido al del Fe. Los procesos de reducción/oxidación a baja temperatura controlan fundamentalmente la composición isotópica de $\delta^{56}\text{Fe}$ y de $\delta^{65}\text{Cu}$. En cambio, el menor fraccionamiento que parecen presentar los sulfuros primarios de Cu con respecto a los de Fe y, por tanto, sus rangos de valores más acotados dificultan la interpretación de los procesos ocurridos. De acuerdo a que la reducción tanto de S - en forma de SO_4^{2-} - como Fe - en forma de Fe^{+3} - tienen una importante contribución biogénica en los sistemas exhalativos de la Faja Pirítica, es coherente un modelo en el que el Cu^{+2} haya sido reducido, al menos parcialmente, a Cu^+ durante procesos de reducción microbiana.

Los resultados de Zn en esfalerita obtenidos del sulfuro masivo rico en carbonatos de Sotiel y del sulfuro masivo pirítico de Neves Corvo sugieren una evolución en las zonas proximales a los *vents* o chimeneas desde valores de $\delta^{66}\text{Zn}$ más ligeros asociados a los estadios tempranos de desarrollo del sistema hidrotermal, hasta valores más positivos coherentes con un posterior *refining* ocurrido en el sistema. A pesar de ello, estos resultados deben ser interpretados con precaución, debido al escaso número de datos recopilados y a la desviación de $\delta^{67}\text{Zn}$ y $\delta^{68}\text{Zn}$ con respecto a la teórica línea de fraccionamiento dependiente de la masa.

El stockwork de Tharsis presenta dos poblaciones de valores de $\delta^{34}\text{S}$, unos próximos o superiores a 0‰ explicados por precipitación de pirita mediante procesos abiogénicos, y otros extremadamente negativos ($\delta^{34}\text{S}$ entre -53.7 y -45.4‰), propios de sulfato-reducción microbiana (BSR). Esta anomalía en la zona de alimentación de fluidos pudo darse bien por la percolación de agua marina modificada a través de fisuras en el stockwork y mezclada con el fluido ascendente rico en metales y pobre en S o bien por la proliferación de nichos de microorganismos en ambientes reducidos cercanos a la superficie en condiciones muy reductoras.

Referencias

- Albarède F (2004) The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Rev Mineral Geochem* 55:409-427.
- Anbar AD, Rouxel O (2007) Metal stable isotopes in paleoceanography. *Annu Rev Earth Pl Sc* 35:717-746.
- Anbar AD, Roe JE, Barling J, Nealson KH (2000) Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science* 288:126–128.
- Anschutz P, Blanc G, Monnin C, Boulègue J (2000) Geochemical dynamics of the Atlantis II Deep (Red Sea): II. Composition of metalliferous sediment pore waters. *Geochim Cosmochim Acta* 64:3995-4006.

Archer C, Vance D (2006) Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulfate reduction. *Geology* 34:153-156.

Barrie CT, Hannington MD (1999) Introduction: Classification of VMS deposits based on host rock composition. En Barrie CT, Hannington MD (eds) *Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings*. *Rev Econ Geol* 8: 2-10.

Bawden TM, Einaudi MT, Bostick BC, Meibom A, Wooden J, Norby JW, Orobona MJT, Chamberlain CP (2003) Extreme ^{34}S depletions in ZnS at the Mike gold deposit, Carlin Trend, Nevada: Evidence for bacteriogenic supergene sphalerite. *Geology* 31:913-916.

Beard BL, Johnson CM (2004) Fe isotope variations in the modern and ancient Earth and other planetary bodies. *Rev Mineral Geochem* 55:319-357.

Beard BL, Johnson CM, Cox L, Sun H, Neelson KH, Aguilar C (1999) Iron isotope biosignatures. *Science* 285:1889-1892.

Beard BL, Johnson CM, Skulan JL, Neelson KH, Cox L, Sun H (2003) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chem Geol* 195:87-117.

Berkenbosch HA, de Ronde CEJ, Paul BT, Gemmell JB (2015) Characteristics of Cu isotopes from chalcopyrite-rich black smoker chimneys at Brothers volcano, Kermadec arc, and Niutahi volcano, Lau basin. *Mineral Deposita* 50:811-824.

Blöchl E, Rachel R, Burggraf S, Hafenbradl D, Jannasch HW, Stetter KO (1997) *Pyrolobus fumarii*, gen. and sp. nov., represents a novel group of archaea, extending the upper temperature limit for life to 113°C. *Extremophiles* 1:14-21.

Brantley SL, Liermann L, Bullen TD (2001) Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology* 29:535-538.

Bullen TD, White AF, Childs CW, Vivit DV, Schulz MS (2001) Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29:699-702.

Butler IB, Archer C, Vance D, Oldroyd A, Rickard D (2005) Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth Planet Sc Lett* 236:430-442.

- Campbell AC, Edmond JM (1989) Halide systematics of submarine hydrothermal vents. *Nature* 342:168-170.
- Campbell AC, Palmer MR, Klinkhammer GP, Bowers TS, Edmond JM, Lawrence JR, Casey JF, Thompson G, Humphris S, Rona P, Karson JA (1988) Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 335:514-519.
- Canfield DE (2001) Biogeochemistry of sulfur isotopes. *Rev Mineral Geochem* 43:607-636.
- Canfield DE, Habicht KS, Thamdrup B (2000) The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. *Science* 288:658-661.
- Chu NC, Johnson CM, Beard BL, German CR, Nesbitt RW, Frank M, Bohn M, Kubik PW, Usui A, Graham I (2006) Evidence for hydrothermal venting in Fe isotope compositions of the deep Pacific Ocean through time. *Earth Planet Sc Lett* 245:202-217.
- Cloquet C, Carignan J, Lehmann MF, Vanhaecke F (2008) Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review. *Analytical and Bioanal Chem* 390:451-463.
- Craddock PR, Dauphas N (2011) Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites. *Geostand Geoanal Res* 35:101-123.
- Crosby HA, Roden EE, Johnson CM, Beard BL (2007) The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. *Geobiology* 5:169-189.
- Dauphas N, van Zuilen M, Wadhwa M, Davis AM, Marty B, Janney PE (2004) Clues from Fe isotope variations on the origin of early Archean BIFs from Greenland. *Science* 306:2077-2080.
- Dauphas N, John SG, Rouxel O (2017) Iron isotope systematics. *Rev Mineral Geochem* 82:415-510.
- Duan Y, Severmann S, Anbar AD, Lyons TW, Gordon GW, Sageman BB (2010) Isotopic evidence for Fe cycling and repartitioning in ancient oxygen-deficient settings: Examples from black shales of the mid-to-late Devonian Appalachian basin. *Earth Planet Sc Lett* 290:244-253.

- Elderfield H, Schultz A (1996) Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Ann Rev Earth Pl Sc* 24:191-224. Fujii T, Moynier F, Uehara A, Abe M, Yin QZ, Nagai T, Yamana H (2009) Mass-dependent and mass-independent isotope effects of zinc in a redox reaction. *J Phys Chem A* 113:12225-12232.
- Essaifi A, Goodenough K, Tornos F, Outigua A, Ouadjou A, Maacha L (2019) The moroccan massive sulphide deposits: Evidence for a polyphase mineralization. *Minerals* 9:156.
- Fujii T, Moynier F, Uehara A, Abe M, Yin QZ, Nagai T, Yamana H (2009) Mass-dependent and mass-independent isotope effects of zinc in a redox reaction. *J Phys Chem A* 113:12225-12232.
- Gagnevin D, Boyce AJ, Barrie CD, Menuge JF, Blakeman RJ (2012) Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system. *Geochim Cosmochim Acta* 88:183-198.
- Galley AG, Hannington MD, Jonasson IR (2007) Volcanogenic massive sulfide deposits In: Goodfellow WD (ed) *Mineral deposits of Canada: a synthesis of major deposit types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods*, vol Spec Publ 5. Geol Assoc Can, Mineral Deposits Division, 141–161.
- Gilbert SE, Danyushevsky LV, Rodemann T, Shimizu N, Gurenko A, Meffre S, Thomas H, Large RR, Death D (2014) Optimisation of laser parameters for the analysis of sulphur isotopes in sulphide minerals by laser ablation ICP-MS. *J Anal Atom Spectrom* 29:1042-1051.
- Graham S, Pearson N, Jackson S, Griffin W, O'Reilly SY (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu–Au deposit. *Chem Geol* 207:147-169.
- Gramlich JW, Machlan LA, Barnes IL, Paulsen PJ (1989) Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of nickel. *J Res Natl Inst Stand* 94:347-356.
- Guilbaud R, Butler IB, Ellam RM (2011) Abiotic pyrite formation produces a large Fe isotope fractionation. *Science* 332:1548-1551.

- Höhn S, Frimmel HE, Debaille V, Pašava J, Kuulmann L, Debouge W (2017) The case for metamorphic base metal mineralization: pyrite chemical, Cu and S isotope data from the Cu-Zn deposit at Kupferberg in Bavaria, Germany. *Mineral Deposita* 52:1145-1156.
- Housh TB, Çiftçi E (2008) Cu isotope geochemistry of volcanogenic massive sulphide deposits of the eastern Pontides, Turkey. *IOP Conference Series: Earth Env Sci* 2:012025.
- Ikehata K, Notsu K, Hirata T (2011) Copper isotope characteristics of copper-rich minerals from Besshi-type volcanogenic massive sulfide deposits, Japan, determined using a femtosecond LA-MC-ICP-MS. *Econ Geol* 106:307-316.
- John SG, Rouxel OJ, Craddock PR, Engwall AM, Boyle EA (2008) Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth Planet Sc Lett* 269:17-28.
- Johnson CM, Beard BL, Beukes NJ, Klein C, O'Leary JM (2003) Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contrib Mineral Petrol* 144:523-547.
- Johnson CM, Beard BL, Roden EE (2008) The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. *Annu Rev Earth Pl Sc* 36:457-493.
- Johnson DB, Hedrich S, Pakostova E (2017) Indirect redox transformations of iron, copper, and chromium catalyzed by extremely acidophilic bacteria: *Front Microbiol* 8:211.
- Kase K, Yamamoto M, Nakamura T, Mitsuno C (1990) Ore mineralogy and sulfur isotope study of the massive sulfide deposit of Filon Norte, Tharsis Mine, Spain. *Mineral Deposita* 25:289-296.
- Kashefi K, Lovley DR (2003) Extending the upper temperature limit for life. *Science* 301:934-934.
- Kelley KD, Wilkinson JJ, Chapman JB, Crowther HL, Weiss DJ (2009) Zinc isotopes in sphalerite from base metal deposits in the Red Dog district, Northern Alaska. *Econ Geol* 104:767-773.
- Kosler J, Pedersen RB, Kruber C, Sylvester PJ (2005) Analysis of Fe isotopes in sulfides and iron meteorites by laser ablation high-mass resolution multi-collector ICP mass spectrometry. *J Anal Atom Spectrom* 20:192-199.

Kunzmann M, Gibson TM, Halverson GP, Hodgskiss MSW, Bui TH, Carozza DA, Sperling EA, Poirier A, Cox GM, Wing BA (2017) Iron isotope biogeochemistry of Neoproterozoic marine shales. *Geochim Cosmochim Acta* 209:85-105.

Larson PB, Maher K, Ramos FC, Chang Z, Gaspar M, Meinert LD (2003) Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chem Geol* 201:337-350.

Leistel JM, Marcoux E, Thiéblemont D, Quesada C, Sánchez A, Almodóvar GR, Pascual E, Sáez R (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue. *Mineral Deposita* 33:2-30.

Li JX, Qin KZ, Li GM, Evans NJ, Huang F, Zhao JX (2018) Iron isotope fractionation during magmatic-hydrothermal evolution: A case study from the Duolong porphyry Cu-Au deposit, Tibet. *Geochim Cosmochim Acta* 238:1-15.

Li W, Jackson SE, Pearson NJ, Graham S (2010) Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu–Au deposit, SE Australia. *Geochim Cosmochim Acta* 74:4078-4096.

Little SH, Vance D, McManus J, Severmann S (2016) Key role of continental margin sediments in the oceanic mass balance of Zn and Zn isotopes. *Geology* 44:207-210.

Lv Y, Liu SA, Zhu JM, Li S (2016) Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China. *Chem Geol* 445:24-35.

Maréchal C, Albarède F (2002) Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 66:1499-1509.

Maréchal CN, Nicolas E, Douchet C, Albarède F (2000) Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochem Geophys Geosyst* 1.

Maréchal CN, Télouk P, Albarède F (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem Geol* 156:251-273.

Marin-Carbonne J, Rollion-Bard C, Bekker A, Rouxel O, Agangi A, Cavalazzi B, Wohlgemuth-Ueberwasser CC, Hofmann A, McKeegan KD (2014) Coupled Fe and S isotope variations in pyrite nodules from Archean shale. *Earth Planet Sc Lett* 392:67-79.

- Markl G, Lahaye Y, Schwinn G (2006) Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochim Cosmochim Acta* 70:4215-4228.
- Mason TFD, Weiss DJ, Chapman JB, Wilkinson JJ, Tessalina SG, Spiro B, Horstwood MSA, Spratt J, Coles BJ (2005) Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chem Geol* 221:170-187.
- Mathur R, Fantle MS (2015) Copper isotopic perspectives on supergene processes: Implications for the global Cu cycle. *Elements* 11:323-329.
- Mathur R, Ruiz J, Titley S, Liermann L, Buss H, Brantley S (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochim Cosmochim Acta* 69:5233-5246.
- Mathur R, Titley S, Barra F, Brantley S, Wilson M, Phillips A, Munizaga F, Makshev V, Vervoort J, Hart G (2009) Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *J Geochem Explor* 102:1-6.
- Mathur R, Munk L, Nguyen M, Gregory M, Anell H, Lang J (2013) Modern and paleofluid pathways revealed by Cu isotope compositions in surface waters and ores of the pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit, Alaska. *Econ Geol* 108:529-541.
- Matthews A, Zhu XK, O'Nions K (2001) Kinetic iron stable isotope fractionation between iron (-II) and (-III) complexes in solution. *Earth Planet Sc Lett* 192:81-92.
- Matthews A, Morgans-Bell HS, Emmanuel S, Jenkyns HC, Erel Y, Halicz L (2004) Controls on iron-isotope fractionation in organic-rich sediments (Kimmeridge Clay, Upper Jurassic, Southern England). *Geochim Cosmochim Acta* 68:3107-3123.
- Menor-Salván C, Tornos F, Fernandez-Remolar DC, Amils R (2010) Association between catastrophic paleovegetation changes during Devonian-carboniferous boundary and the formation of giant massive sulfide deposits. *Earth Planet Sc Lett* 299:398-408.
- Moeller K, Schoenberg R, Pedersen RB, Weiss D, Dong S (2012) Calibration of the new certified reference materials ERM-AE633 and ERM-AE647 for copper and IRMM-3702 for zinc isotope amount ratio determinations. *Geostand Geoanal Res* 36:177-199.

Molnár F, Mänttári I, O'Brien H, Lahaye Y, Pakkanen L, Johanson B, Käpyaho A, Sorjonen-Ward P, Whitehouse M, Sakellaris G (2016) Boron, sulphur and copper isotope systematics in the orogenic gold deposits of the Archaean Hattu schist belt, eastern Finland. *Ore Geol Rev* 77:133-162.

Mondillo N, Wilkinson JJ, Boni M, Weiss DJ, Mathur R (2018) A global assessment of Zn isotope fractionation in secondary Zn minerals from sulfide and non-sulfide ore deposits and model for fractionation control. *Chem Geol* 500:182-193.

Moynier F, Vance D, Fujii T, Savage P (2017) The isotope geochemistry of zinc and copper. *Rev Mineral Geochem* 82:543-600.

Mullane E, Russel SS, Gounelle M, Mason TFD (2003) Iron isotope composition of Allende and Chainpur chondrules: effects of equilibration and thermal history. *Lunar Planet Sci Conf XXXIV*, abstract 1027.

Müller W, Shelley M, Miller P, Broude S (2009) Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laserablation cell. *J Anal Atom Spectrom* 24:209-214.

Navarrete JU, Borrok DM, Viveros M, Ellzey JT (2011) Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Geochim Cosmochim Acta* 75:784-799.

Nishizawa M, Yamamoto H, Ueno Y, Tsuruoka S, Shibuya T, Sawaki Y, Yamamoto S, Kon Y, Kitajima K, Komiya T, Maruyama S, Hirata T (2010) Grain-scale iron isotopic distribution of pyrite from Precambrian shallow marine carbonate revealed by a femtosecond laser ablation multicollector ICP-MS technique: Possible proxy for the redox state of ancient seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 74:2760-2778.

Oliveira JT, Rosa CJP, Pereira Z, Rosa DRN, Matos JX, Inverno CMC, Andersen T (2013) Geology of the Rosário–Neves Corvo antiform, Iberian Pyrite Belt, Portugal: new insights from physical volcanology, palynostratigraphy and isotope geochronology studies. *Mineral Deposita* 48:749-766.

Paton C, Hellstrom J, Paul B, Woodhead J, Hergt J (2011) Lolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J Anal Atom Spectrom* 26:2508-2518.

- Polyakov VB, Soultanov DM (2011) New data on equilibrium iron isotope fractionation among sulfides: Constraints on mechanisms of sulfide formation in hydrothermal and igneous systems. *Geochim Cosmochim Acta* 75:1957-1974.
- Quesada C (1998) A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita* 33:31–44.
- Rouxel O, Dobbek N, Ludden JN, Fouquet Y (2003) Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chem Geol* 202:155-182.
- Rouxel O, Fouquet Y, Ludden JN (2004a) Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ Geol* 99:585-600.
- Rouxel O, Fouquet Y, Ludden JN (2004b) Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 68:2295-2311.
- Rouxel OJ, Bekker A, Edwards KJ (2005) Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Science* 307:1088–1091.
- Rouxel O, Shanks III WC, Bach W, Edwards KJ (2008) Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10°N. *Chem Geol* 252:214-227.
- Sáez R, Almodóvar GR, Pascual E (1996) Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 11:429-451.
- Schauble EA, Rossman GR, Taylor HP (2001) Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* 65:2487-2497.
- Schemerhorn LJG (1971) An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bol Geol Min* 82-84:239–268.
- Seo JH, Lee SK, Lee I (2007) Quantum chemical calculations of equilibrium copper (I) isotope fractionations in ore-forming fluids. *Chem Geol* 243:225-237.
- Severmann S, Johnson CM, Beard BL, German CR, Edmonds HN, Chiba H, Green DRH (2004) The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep

ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N. *Earth Planet Sc Lett* 225:63-76.

Sharma M, Polizzotto M, Anbar AD (2001) Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet Sc Lett* 194:39-51.

Shriadah MA, Okbah MA, El-Deek MS (2004) Trace metals in the water columns of the Red Sea and the Gulf of Aqaba, Egypt. *Water Air Soil Pollut* 153:115-124.

Silva JB, Oliveira JT, Ribeiro A (1990) Structural outline of the South Portuguese Zone. En Dallmeyer RD, Martínez E (eds) *Pre-Mesozoic geology of Iberia*, 349–362.

Slack JF, Shanks WC, Ridley WI, Dusel-Bacon C, DesOrmeau JW, Ramezani J, Fayek M (2019) Extreme sulfur isotope fractionation in the Late Devonian Dry Creek volcanogenic massive sulfide deposit, central Alaska. *Chem Geol* 513:226-238.

Syverson DD, Luhmann AJ, Tan C, Borrok DM, Ding K, Seyfried Jr WE (2017) Fe isotope fractionation between chalcopyrite and dissolved Fe during hydrothermal recrystallization: An experimental study at 350 °C and 500 bars. *Geochim Cosmochim Acta* 200:87-109.

Takai K, Nakamura K, Toki T, Tsunogai U, Miyazaki M, Miyazaki J, Hirayama H, Nakagawa S, Nunoura T, Horikoshi K (2008) Cell proliferation at 122°C and isotopically heavy CH₄ production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation. *P Natl Acad Sci USA*. 105:10949-10954.

Tornos F (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 28:259-307.

Tornos F, Heinrich CA (2008) Shale basins, sulfur-deficient ore brines and the formation of exhalative base metal deposits. *Chem Geol* 247:195–207.

Tornos F, González Clavijo E, Spiro B (1998) The Filon Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulfide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineral Deposita* 33:150–169.

- Tornos F, Solomon M, Conde C, Spiro B (2008) Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt: geological, litho-geochemical, and stable isotope evidence for deposition in a brine pool. *Econ Geol* 103:185–214.
- Vargas M, Kashefi K, Blunt-Harris EL, Lovley DR (1998) Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early Earth. *Nature* 395:65-67.
- Velasco F, Sánchez-España J, Boyce AJ, Fallick AE, Sáez R, Almodóvar GR (1998) A new sulphur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt deposits: evidence of a textural control on sulphur isotope composition. *Mineral Deposita* 34:4-18.
- Velasco-Acebes J, Tornos F, Kidane AT, Wiedenbeck M, Velasco F, Delgado A (2019) Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt). *Mineral Deposita* 54:913-934.
- Virtasalo JJ, Whitehouse MJ, Kotilainen AT (2013) Iron isotope heterogeneity in pyrite fillings of Holocene worm burrows. *Geology* 41:39-42.
- White WM (2015) Unconventional isotopes and approaches. *Isotope geochemistry*. Chapter 11. Wiley. Oxford, United Kingdom, 327-384.
- Whitehouse MJ, Fedo CM (2007) Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71 Ga banded iron formation from the Isua Greenstone Belt, southwest Greenland. *Geology* 35:719-722.
- Wilkin RT, Barnes HL (1996) Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim Cosmochim Acta* 60:4167-4179.
- Wilkinson JJ, Weiss DJ, Mason TFD, Coles BJ (2005) Zinc isotope variation in hydrothermal systems: Preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Econ Geol* 100:583-590.
- Wilson SA, Ridley WI, Koenig AE (2002) Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *J Anal Atom Spectrom* 17:406-409.

Wu L, Druschel G, Findlay A, Beard BL, Johnson CM (2012) Experimental determination of iron isotope fractionations among $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ – FeS_{aq} –Mackinawite at low temperatures: Implications for the rock record. *Geochim Cosmochim Acta* 89:46-61.

Wu S, Zheng Y, Wang D, Chang H, Tan M (2017) Variation of copper isotopes in chalcopyrite from Dabu porphyry Cu-Mo deposit in Tibet and implications for mineral exploration. *Ore Geol Rev* 90:14-24.

Yamaguchi KE, Johnson CM, Beard BL, Ohmoto H (2005) Biogeochemical cycling of iron in the Archean–Paleoproterozoic Earth: Constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Chem Geol* 218:135-169.

Yu C, Drake H, Lopez-Fernandez M, Whitehouse M, Dopson M, Åström ME (2019) Micro-scale isotopic variability of low-temperature pyrite in fractured crystalline bedrock — A large Fe isotope fractionation between $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ /pyrite and absence of Fe-S isotope co-variation. *Chem Geol* 522:192-207.

Zhou JX, Huang ZL, Lv ZC, Zhu XK, Gao JG, Mirnejad H (2014) Geology, isotope geochemistry and ore genesis of the Shanshulin carbonate-hosted Pb–Zn deposit, southwest China. *Ore Geol Rev* 63:209-225.

Zhu XK, O’Nions RK, Guo Y, Belshaw NS, Rickard D (2000a) Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chem Geol* 163:139-149.

Zhu XK, O’Nions RK, Guo YL, Reynolds BC (2000b) Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water. *Science* 287:2000–2002.

Zhu XK, Guo Y, O’Nions RK, Young ED, Ash RD (2001) Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. *Nature* 412:311-313.

Zhu XK, Guo Y, Williams RJP, O’Nions RK, Matthews A, Belshaw NS, Canters GW, de Waal EC, Weser U, Burgess BK, Salvato B (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth Planet Sc Lett* 200:47-62.

CAPÍTULO 3

**Biomarcadores de plantas superiores y litogeoquímica como trazadores del
ambiente deposicional de la pizarra del Struniense
(Fameniense superior) en la Faja Pirítica Ibérica**

Vascular plant biomarkers and lithogeochemistry as proxies
for the depositional environment of the Strunian
(uppermost Famennian) black shale in the Iberian Pyrite Belt

Resumen

La distribución de biomarcadores en la pizarra encajante del depósito de sulfuros masivos volcanogénicos de Tharsis (Struniense, ≈ 359 Ma) y las variaciones en trazadores ambientales inorgánicos tales como V/Cr y Ni/Co muestran la existencia de importantes cambios paleoecológicos durante la formación de los sulfuros masivos exhalativos y que están posiblemente relacionados con el evento de extinción masiva Hangenberg (Fameniense superior). Estos cambios se asocian a un incremento del aporte de materia orgánica procedente de la destrucción de plantas superiores del continente hasta una cuenca marina próxima donde fue metabolizada por microorganismos sulfato-reductores en un ambiente anóxico. Esto, combinado con el aporte de fluidos hidrotermales profundos, favoreció la precipitación de grandes cantidades de sulfuros masivos. La crisis, al menos en la zona sur de la Faja Pirítica Ibérica, se caracterizó por la combinación de múltiples procesos biológicos y geológicos simultáneos durante el Fameniense superior - límite Devónico-Carbonífero -.

El estudio multielemental - 60 elementos - de la pizarra del Complejo Volcano Sedimentario en varios sondeos de Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal, junto con la recopilación de resultados anteriores obtenidos en Tharsis - 27 elementos - ha permitido trazar una fuerte variabilidad en las condiciones redox de las diferentes secciones estudiadas. Los trazadores paleoambientales C_{org}/S , V/Cr, Ni/Co, Mn-Fe, Mo, U, U/Th, Ce/Ce* y Eu/Eu* sugieren que la pizarra de Tharsis se depositó en un ambiente oscilante entre óxico y subóxico, a excepción del horizonte mineralizado, cuyas condiciones parecen ser anóxicas. En cambio, los restantes depósitos parecen indicar una mayor oxicidad en el medio. Estos marcadores pueden mostrar cierta distorsión debido a la contribución del hidrotermalismo y la diagénesis.

En el depósito de Sotiel-Migollas, el contenido en C_{org} de la materia orgánica extraída de la pizarra no supera el 1.6%, con unos valores isotópicos de $\delta^{13}C$ que oscilan entre -27.6 y -25.1‰, mientras que la cantidad de N total es menor al 0.08% y presenta valores de $\delta^{15}N$ entre -5.4 y 12.7‰. Estos datos confirmarían que las plantas vasculares fueron la fuente dominante de materia orgánica a las cuencas. Sin embargo, estos datos deben tratarse con cautela, ya que los indicadores de alteración

hidrotermal en la pizarra (Alteration Index y Chlorite-Carbonate-Pyrite Index) pueden considerarse altos e indicativos de una cloritización incipiente.

Palabras clave: Biomarcadores, plantas superiores, evento Hangenberg, trazadores paleoambientales, condiciones redox.

Abstract

The biomarkers distribution on the host shale of the Tharsis volcanogenic massive sulfide deposit (Strunian, ≈359 Ma) and the variations in environmental proxies such as V/Cr and Ni/Co show important paleoecological changes during the formation of the exhalative mineralization presumably related to the Hangenberg mass extinction event (Late Famennian). The input of organic matter from the destruction of higher plants to a proximal marine basin was metabolized by sulfate-reducing microorganisms under anoxic conditions. The mixing with deep hydrothermal fluids favoured the precipitation of large amounts of massive sulfides. This ecological crisis, at least locally in the southern Iberian Pyrite Belt, was characterized by the combination of multiple biological and geological processes during the Late Famennian - Devonian-Carboniferous boundary -.

The study of up to 60 elements in the shale of the Volcanic Sedimentary Complex in various drillholes of Sotiel-Migollas, Neves Corvo and Lousal, in combination with the review of 27 elements from previous works in Tharsis have shown a large variability in the redox conditions of the different sections. The environmental proxies C_{org}/S , V/Cr, Ni/Co, Mn-Fe, Mo, U, U/Th, Ce/Ce* and Eu/Eu* suggest that the host shale from Tharsis was deposited under oxic to suboxic conditions, except the anoxicity observed in the mineralized horizon. However, the other deposits likely indicate more uniform oxic conditions. These tracers might be distorted because of the hydrothermalism and the diagenesis.

In Sotiel-Migollas, the concentration of C_{org} from the organic matter extracted of the host shale is below 1.6%, with $\delta^{13}C$ values from -27.6 to -25.1‰. The amount of total N is lower than

0.08%, with $\delta^{15}\text{N}$ signatures between -5.4 and 12.7‰. These results would confirm that the higher plants were the main source of organic matter to the basin. Nevertheless, these data might be used with caution, as the Alteration Index and the Chlorite-Carbonate-Pyrite Index are relatively high and indicative of an incipient chloritization.

Keywords: Biomarkers, higher plants, Hangenberg event, paleoenvironmental proxies, redox conditions.

Introducción

La geoquímica orgánica es un área interdisciplinar entre la geología y la química dedicada al estudio de la materia orgánica, de origen biogénico o cosmogénico, tanto desde el punto de vista de su evolución a lo largo del registro sedimentario, como de la información que aporta acerca de la evolución de los ecosistemas terrestres y de las formaciones geológicas (García et al. 1999).

Los biomarcadores, también conocidos como fósiles moleculares, son compuestos orgánicos presentes en las muestras geológicas (Ortiz et al. 2003; Peters et al. 2004a, 2004b). Estos productos conservan el esqueleto hidrocarbonado de sus moléculas biológicas precursoras, normalmente lípidos, a través del registro geológico (Simoneit 2002). Así, idealmente, puede trazarse su precursor bioquímico y, en determinados casos, si este es específico de un género o taxón biológico, el biomarcador aporta una información muy valiosa acerca de la ecología existente en el momento en el que la materia orgánica se depositó en el sedimento. Por tanto, los fósiles moleculares constituyen una huella o biofirma dejada por los organismos que han vivido a lo largo de la historia de la Tierra y la misión de la geoquímica orgánica es extraer la información que transportan esas biofirmas. Podemos definir, entonces, un fósil molecular como una molécula obtenida del registro geológico cuyo esqueleto carbonado sólo puede generarse en un proceso bioquímico y en cuya estructura hay preservada información de la fuente biológica de la que procede.

El primer fósil molecular descrito fue la vanadil-porfirina (Fig. 1):

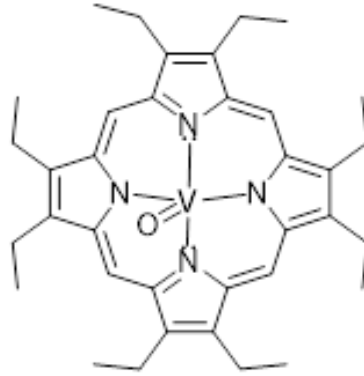


Fig 1. Estructura de la vanadil-porfirina, el primer biomarcador geológico o fósil molecular.

Esta molécula fue aislada en 1934 por Alfred Treibs en un petróleo de 200 Ma de antigüedad (Treibs 1934a, 1934b). Este autor propuso que la vanadil-porfirina es un producto derivado de la clorofila y sugirió que el petróleo es materia orgánica de origen biológico. Su hallazgo marcó el origen de la geoquímica orgánica como disciplina.

La transformación de la biomolécula original en el fósil molecular constituye una parte esencial del proceso denominado diagenesis (Hollerbach y Dehmer 1994). Desde un punto de vista petrológico y sedimentológico, la diagénesis es el cambio químico, físico o biológico, y estructural que sufre un sedimento después de su depósito. Estos cambios ocurren en condiciones P-T relativamente bajas dando lugar a cambios en la mineralogía y textura de la roca inicial. Desde el punto de vista de la geoquímica orgánica, la diagénesis es el proceso de alteración biológica, física y química de la materia orgánica contenida en los sedimentos, previo a su maduración térmica o catagénesis. El estadio temprano de la diagénesis, dominado por la alteración biológica y oxidativa de la materia orgánica, es principalmente degradativo, produciendo CO₂. Tan solo el 0.1-1% de la materia viva depositada en un sedimento permanece para continuar el proceso diagenético.

La diagénesis de la materia biológica conduce a dos grupos de materia orgánica:

- Kerógeno o querógeno: materia orgánica compleja de naturaleza heteropolimérica, insoluble en disolventes orgánicos y que constituye aproximadamente un 90-99% de la materia orgánica presente en las rocas sedimentarias.

- Bitumen o betún: fracción soluble de la materia orgánica extraíble con disolventes orgánicos. Está constituido por moléculas pequeñas - peso molecular inferior a 1000 unidades de masa atómica, también llamadas Dalton (Da) -, con un 85-99% de n-alcanos. En él se encuentran los fósiles moleculares o biomarcadores que retienen información de la fuente biológica original. En este trabajo sólo se analiza la fracción de bitumen de las muestras.

Con el incremento de P-T comienza la catagénesis, normalmente asociada a procesos de metamorfismo a partir de 1 km de profundidad y 60-225°C. La materia orgánica sufre una alteración térmica, dando lugar al crackeo de los kerógenos y la formación de petróleo. Parte de los biomarcadores se pierden en este proceso, permaneciendo tan solo las estructuras más resistentes.

La mayor parte de los biomarcadores estudiados hasta la fecha son hidrocarburos terpénicos (polímeros lineales o cíclicos del isopreno) derivados de la diagénesis de lípidos terpenoides (esteroles, hopanoles, isoprenoides lineales) contenidos en las membranas celulares de sus organismos fuente. La técnica más utilizada para la determinación de los fósiles moleculares es la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS), tanto en su forma estándar como mediante la técnica de doble cuadrupolo (GC-MS/MS) y bidimensionales.

Existe un gran número de biomarcadores potencialmente identificables en extractos de muestras geológicas. La interpretación de la información derivada de ellos depende no sólo de su estructura, ya que junto con ellos se extraen contaminantes y moléculas orgánicas alóctonas. Es esencial, por tanto, distinguir los biomarcadores singenéticos procedentes de la deposición de materia orgánica en el sedimento original de otras moléculas alóctonas que pueden llevar a conclusiones incorrectas. Para ello, además de las estructuras moleculares a identificar, se realizan una serie de cálculos que permiten llevar a cabo una interpretación adecuada. En este trabajo se han medido los siguientes biomarcadores y moléculas relacionadas:

n-alcános

Son hidrocarburos lineales saturados, cuya identificación y cuantificación se realiza fácilmente en el espectro de masas a una relación masa/carga (m/z) de 85. En sentido estricto no se consideran biomarcadores, dado que sus estructuras lineales carecen de información de relevancia biológica y pueden ser generadas por procesos abióticos. Sin embargo, son fácilmente identificables ya que son abundantes en combustibles fósiles y sedimentos. El estudio de su distribución se emplea para obtener indicios sobre la fuente original de materia orgánica (Ortiz et al. 2003; Peters et al. 2004a, 2004b; Correa Maya 2012).

La predominancia de alcanos lineales de número impar de carbonos (n-C27, C29, C31) con respecto a los de número par (n-C28, C30) puede ser indicativa de una alta contribución de materia orgánica procedente de plantas superiores, dado que éstas tienen una fuerte preferencia por la síntesis de cadenas hidrocarbonadas de número impar (Freeman y Colarusso 2001; Diefendorf et al. 2011) Por el contrario, los alcanos ramificados, en especial los alcanos con carbono Cuaternario, son considerados actualmente indicativos de contaminación antrópica actual y se identifican a m/z=211 mediante compuestos como el 5,5-dietiltridecano (Brocks et al. 2008), no pudiendo ser considerados singenéticos (Fernández-Remolar et al. 2018).

Sin embargo, la distribución de hidrocarburos de número impar respecto a par es sensible a las contribuciones de otros organismos y a procesos oxidativos, dado que los n-alcános de número impar de cadena larga son más susceptibles a la oxidación y diagénesis, por lo que no es un indicador conservativo de la contribución de plantas por sí solo (Freeman y Colarusso 2001). El índice TAR (Terrestrial to Aquatic Ratio; Bourbonniere y Meyers 1996) permite estimar la relación entre materia orgánica procedente de plantas superiores terrígenas y la contribución marina de algas y bacterias, en base al incremento de hidrocarburos de cadena larga producido por las plantas vasculares terrestres respecto de los organismos acuáticos.

$$\text{TAR} = \frac{\text{C27} + \text{C29} + \text{C31}}{\text{C15} + \text{C17} + \text{C19}}$$

Si este índice es alto, la fuente de la materia orgánica procederá de un aumento relativo de la contribución de plantas terrestres, pero si es pequeño, dicha materia orgánica será preferentemente de procedencia marina. La ventaja del TAR es que compara, en ambos casos, hidrocarburos de número impar de carbonos. Aunque los valores absolutos oscilan entre 1 y 20 para sedimentos con altas contribuciones de materia orgánica terrígena, estas variaciones en el valor del TAR en una secuencia pueden ser muy útiles para identificar cambios en la entrada de esta materia orgánica (Diedendorf et al. 2014).

Isoprenoides lineales

Son compuestos químicos formados por combinación de varias unidades de isopreno, ancladas de diferentes formas (cabeza-cola, cola-cola, cabeza-cabeza). Se consideran biomarcadores de origen vegetal (Ortiz et al. 2003; Peters et al. 2004a, 2004b; Correa Maya 2012).

Se identifican en el espectro de masas a una relación de $m/z=183$. Habitualmente podemos encontrar dos isoprenoides (cabeza-cola, los más abundantes) derivados de fuentes como la degradación de la clorofila. Estos isoprenoides son el pristano (Pr) y el fitano (Ph), que proceden de la diagénesis del fitol, alcohol ramificado insaturado vinculado a la molécula de clorofila (Dydik et al. 1978). Durante la diagénesis, la clorofila se somete a una reacción de escisión por la hidrólisis del enlace del éster con lo que se libera el fitol y se transforma químicamente a fitano y pristano (Fig. 2).

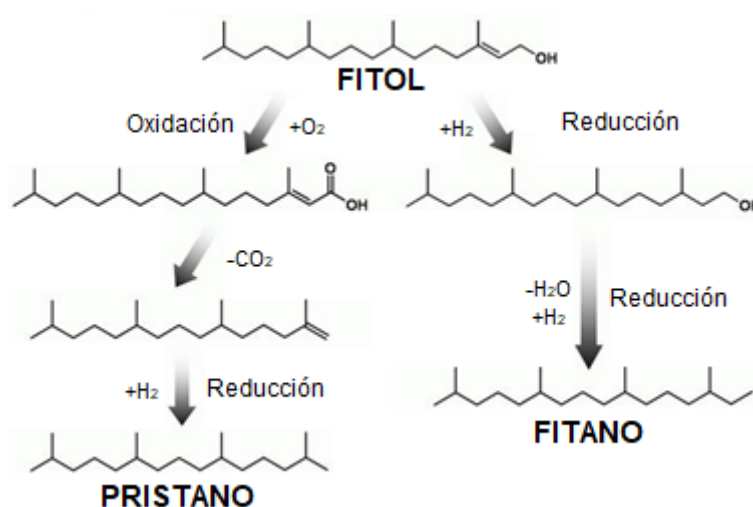


Fig 2. Diagénesis del fitol (modificado de Dydik et al. 1978).

Otros autores también han planteado alternativas a la procedencia de pristano y fitano, tales como derivadas de tocoferoles para el primero (Goossens et al. 1984) o lípidos de Archaeobacterias para el segundo (Risatti et al. 1984; Volkman et al. 1986).

Pristano (Pr) (2,6,10,14-tetrametilpentadecano)

Cuando prevalece este compuesto sobre su análogo - fitano -, se considera un proxy de diagénesis de materia orgánica en condiciones óxicas y/o procedencia terrígena (ten Haven et al. 1987, 1988). Su espectro de masas, con el que compararemos el de nuestras muestras analizadas, es el correspondiente a la Figura 3.

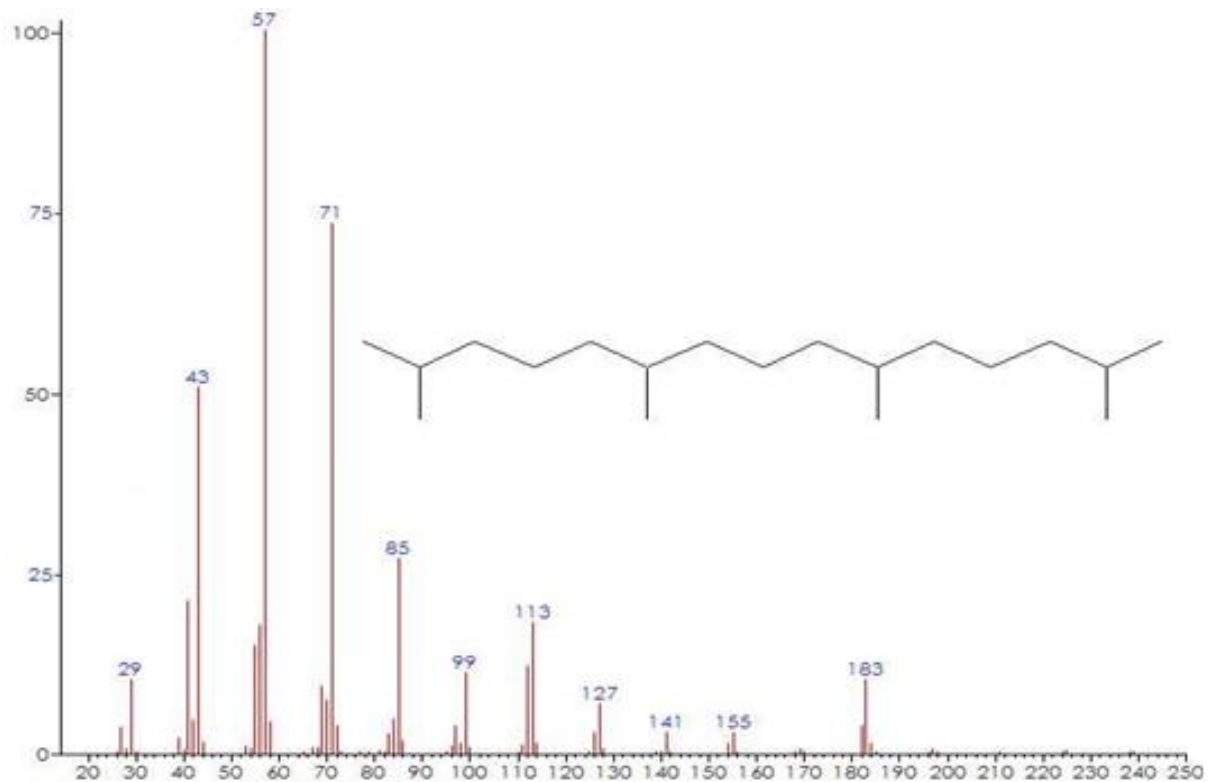


Fig 3. Espectro de masas de referencia del pristano y su estructura. En el eje horizontal se representa la relación m/z, mientras que en el vertical la intensidad relativa (%).

Fitano (Ph) (2,6,10,14-tetrametilhexadecano)

Se considera un proxy de diagénesis en condiciones reductoras. Su espectro de masas de referencia se muestra en la Figura 4.

La relación pristano/fitano puede dar información de la fuente y de la contribución de

materia orgánica (ten Haven et al. 1987). Cuando la ratio Pr/Ph está comprendida entre 1 y 3, la contribución mayoritaria se considera procedente de fuentes marinas (ten Haven et al. 1988) en condiciones óxicas. La relación <1 está asociada con aporte marino, salinidad (ten Haven et al. 1987) y un aumento de la anoxicidad cuanto más cercano a 0 sea el valor (Dydik et al. 1978). Si la ratio Pr/Ph está en el rango de 5-10 se interpreta como un proxy de materia orgánica derivada de plantas superiores (Powell 1988).

La relación entre pristano/C17 y fitano/C18 se emplea en estudios de combustibles fósiles para obtener información sobre el ambiente deposicional, es decir, las condiciones en las que se produjo la deposición de materia orgánica en los sedimentos (marino, lacustre, terrestre, oxidante, reductor...), así como el parámetro de correlación en crudos y el estudio de la roca fuente (Connan y Cassou 1980).

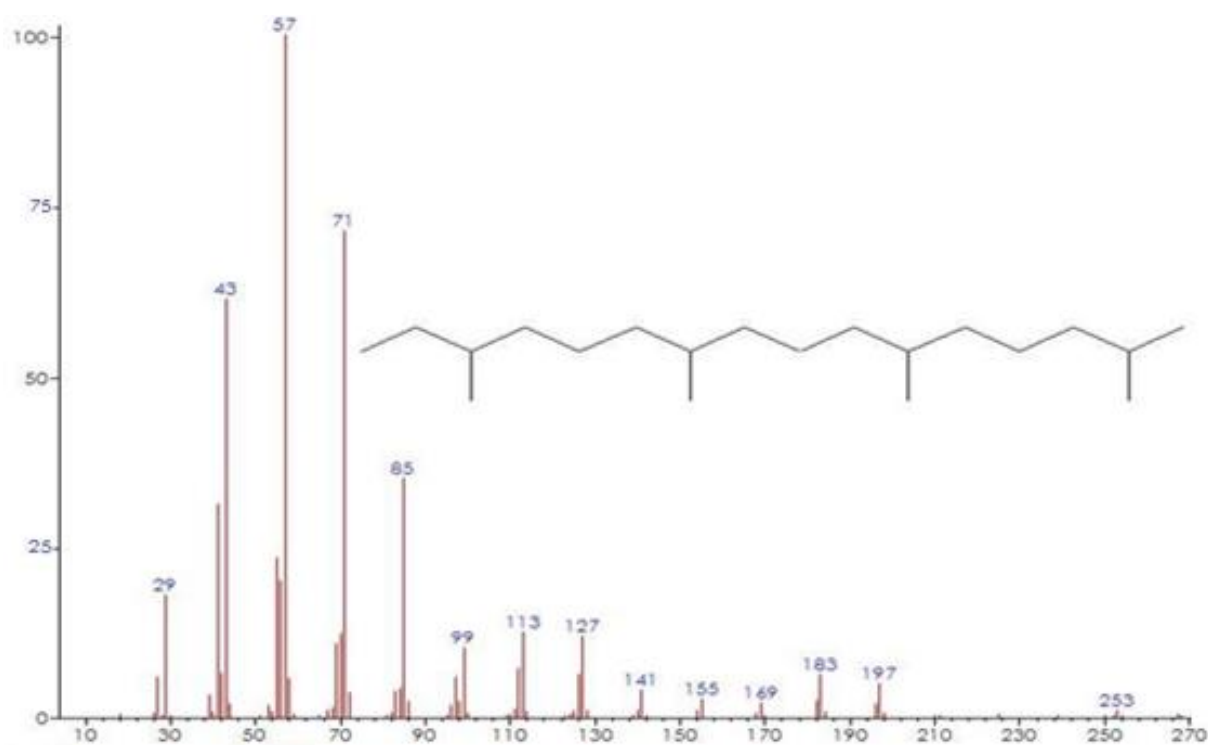


Fig 4. Espectro de masas de referencia del fitano y su estructura.

Escualeno (Sq) (2,6,10,15,19,23-hexametiltetracos-2,6,10,14,18,22-hexeno)

El escualeno no es usado frecuentemente como biomarcador, sino como indicador de contaminación actual o de manipulación en laboratorio. En crudos se suele utilizar el escualano, que

es un biomarcador derivado del escualeno, asociado a arqueas y depósitos con ambientes hipersalinos.

En el espectro de masas se observa a $m/z=69$, siendo un isoprenoide cola-cola presente en abundantes productos naturales y bacterias tipo Archaeobacteria. En la [Figura 5](#) se representa el espectro de masas y molecular de la estructura del escualeno, el cual utilizamos de referencia para su determinación en las muestras de pizarra.

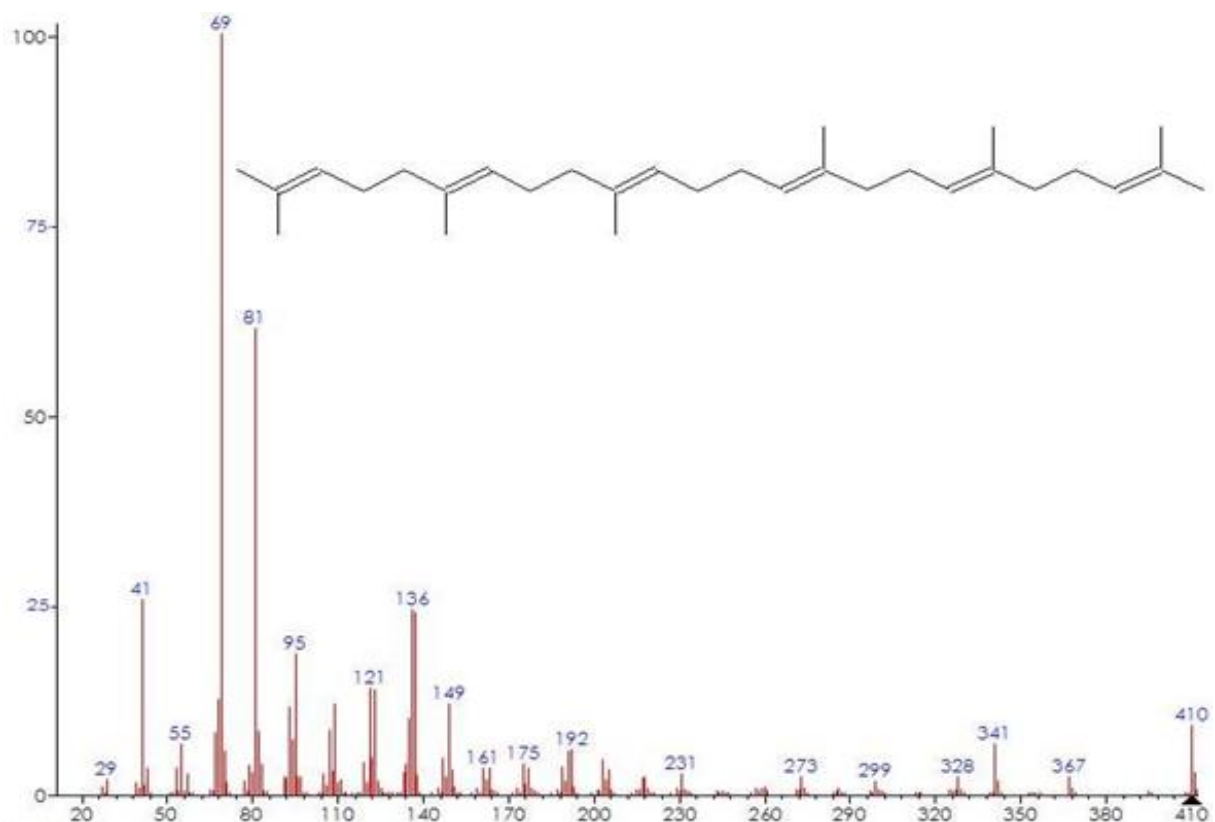


Fig 5. Espectro de masas de referencia del escualeno y su estructura.

Biomarcadores de plantas superiores

Derivan de la biosíntesis de terpenoides en la flora de orden superior como son las plantas vasculares (angiospermas, gimnospermas y helechos), muy abundantes desde finales del Paleozoico y que conllevaron grandes cambios químicos en la superficie del planeta ([Raiswell y Berner 1986](#)). Fueron determinados inicialmente en resinas de ámbar y turbas ([Simoneit et al. 1986](#)). Se sabe que cada biomarcador representa la entrada de un tipo de planta diferente debido a un cambio climático ([van Aarssen et al. 2000](#); [Peters et al. 2004a, 2004b](#)).

Muchos de los productos de plantas superiores son cíclicos e insaturados, por lo que tienden a sufrir aromatización durante la diagenesis. Sin embargo, se conocen varios hidrocarburos que han conservado gran parte de su estructura original. Los compuestos más utilizados como marcadores de plantas superiores son los siguientes:

Cadaleno (4-isopropil-1,6-dimetilnaftaleno)

Es un sesquiterpenoide que procede de los aceites esenciales de plantas vasculares (Simoneit 1985; Velasco-Acebes et al. 2013). Deriva de la diagenesis del cadineno (tejidos vegetales) y del muuroleno (aceites de plantas) (Fig. 6). No es específico de ninguna clase de gimnospermas.

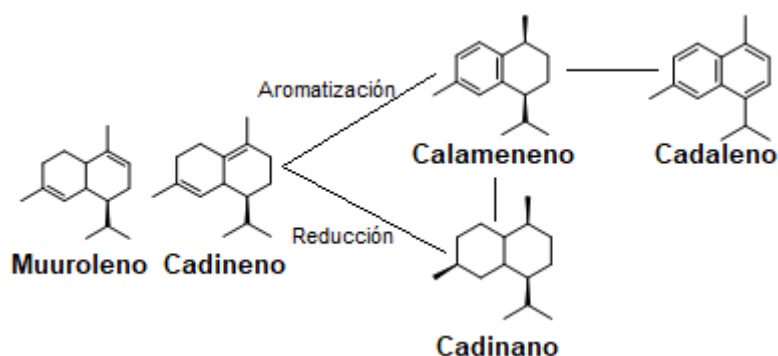


Fig 6. Representación de la diagénesis de los sesquiterpenoides muuroleno y cadineno para la obtención de cadaleno.

En la Figura 7 se ha representado el espectro de masas de referencia del cadaleno para $m/z=198$.

Reteno (1-metil-7-isopropilfenantreno)

Se trata de un diterpeno tricíclico encontrado en el ámbar, siendo muy útil como marcador de materia orgánica específica de coníferas - gimnospermas - (Simoneit 1985). Los cambios en la proporción de reteno en el estrato geológico pueden correlacionarse con un cambio significativo en el clima o en la paleoflora.

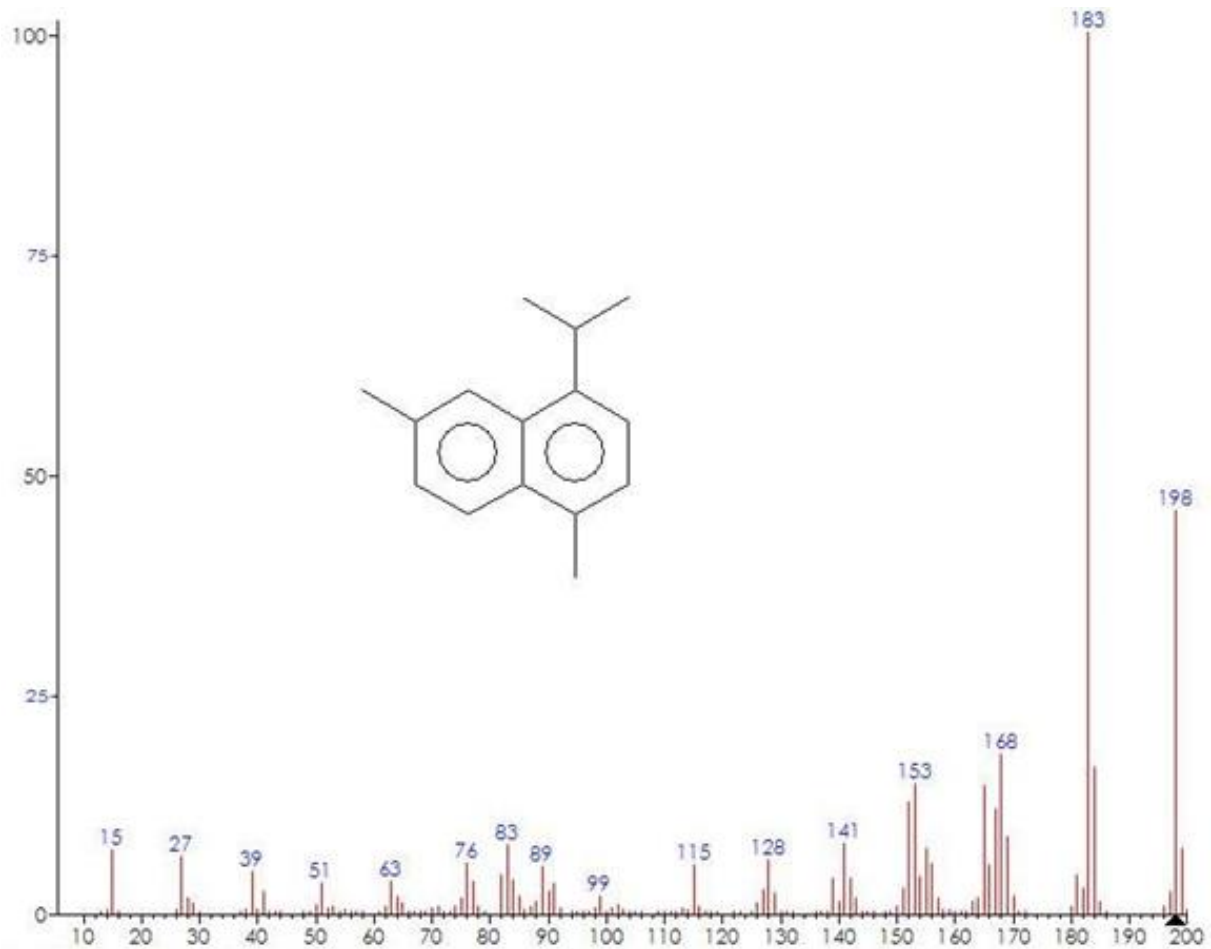


Fig 7. Espectro de masas de referencia del cadaleno y su estructura.

El ácido abietico es el principal componente de las resinas de coníferas, derivado durante la diagenesis a reteno (Simoneit 1985), aunque este también puede derivar de abietanos fenólicos (Hautevelle et al. 2006). En la Figura 8 se representa el espectro de masas y molecular de la estructura de reteno. Se encuentra a $m/z=219$.

Los diterpenoides tricíclicos de la familia del abietano siguen una ruta diagenética que conduce a reteno (via aromatización) o hidrocarburos abietanos, en diagénesis reductiva (Fig. 9). El reteno, observado en las muestras de pizarra analizada, se considera entonces una biofirma de diterpenos tricíclicos y un indicador de deposición de materia vegetal terrígena.



Fig 8. Espectro de masas de referencia del reteno y su estructura.

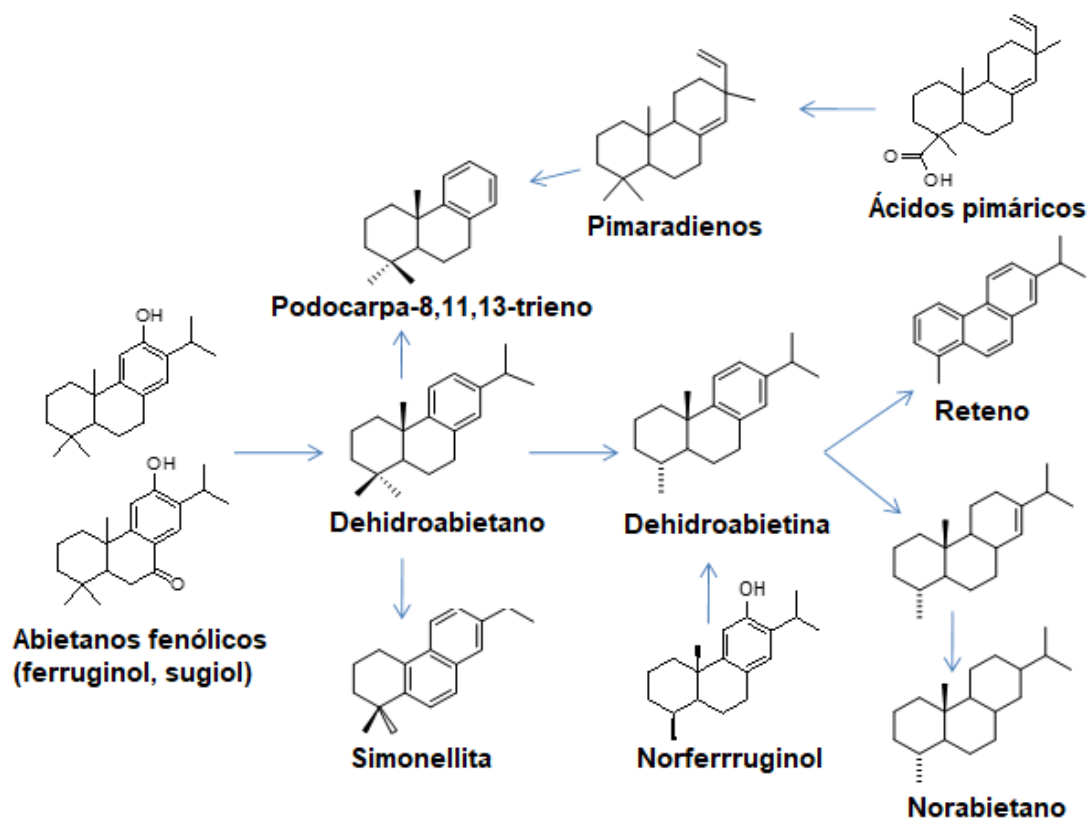


Fig 9. Representación de la diagénesis de diterpenoides cíclicos para la obtención de reteno. Los hidrocarburos reteno y norabietano son frecuentes en bitúmenes o petróleos en los que hay contribución de plantas superiores terrestres.

La relación entre reteno y cadaleno viene marcada por el índice HPP (Higher Plant Parameter; van Aarssen et al. 2000), muy útil para mostrar cambios en la paleoclimatología.

$$\text{HPP} = \frac{\text{Reteno}}{\text{Reteno} + \text{Cadaleno}}$$

ip-iHMN: (6-isopropil-1-isohexil-2-metilnaftaleno)

Es otro indicador de plantas superiores derivado del naftaleno, aunque su fuente específica es aún desconocida (Fig. 10).

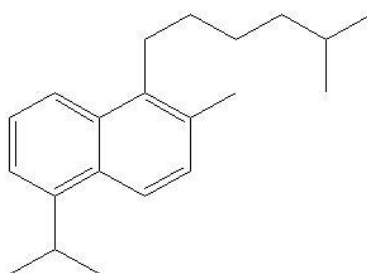


Fig 10. Estructura del ip-iHMN.

En las muestras a analizar encontraremos este biomarcador en el espectro de masas a $m/z=197$.

TeMN (1,3,6,7-tetrametilnaftaleno)

Es otro derivado del naftaleno, indicador de la incorporación de triterpenoides, hopanos y resinas al sedimento (Le Métayer et al. 2014; Fig. 11). En las muestras a analizar, determinamos este biomarcador con su masa característica $m/z=169$. Resulta muy útil como indicador de entrada general de materia orgánica biológica y como indicador de maduración termal del sedimento.

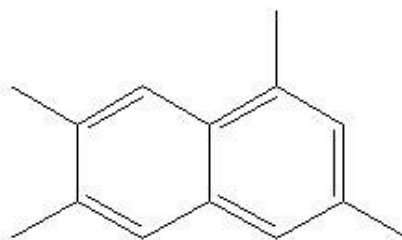


Fig 11. Estructura del TeMN.

Con el área de pico de varios biomarcadores de plantas superiores y contribución bacteriana, se puede calcular el índice de plantas superiores HPI (Higher Plant Index; [van Aarssen et al. 1996](#)), en el que los biomarcadores asociados a plantas superiores se corrigen respecto a TeMN, una molécula del mismo tipo químico, indicadora de un aumento neto de materia orgánica procedente de plantas superiores en el sedimento.

$$\text{HPI} = \frac{\text{Reteno} + \text{Cadaleño} + \text{ip-iHMN}}{\text{TeMN}}$$

2-metil-reteno

Es un diterpenoide utilizado como biomarcador de gimnospermas, especialmente abundante en resinas y fósiles, que puede estar asociado a los mismos precursores que producen el reteno. Su estructura sugiere que se forma a partir de la aromatización de productos naturales como el esqueleto del abietano, precursor del reteno ([Bastow et al. 2001](#); [Fig. 12](#)).

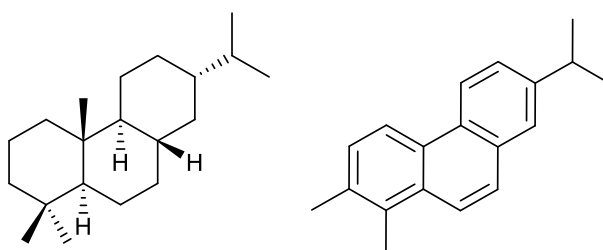


Fig 12. Esqueleto del abietano (izquierda), diterpeno tricíclico precursor de los biomarcadores relacionados con el reteno y el fenantreno, y estructura del 2-metil-reteno (derecha).

El espectro de masas del 2-metil-reteno ([Fig. 13](#)) tiene un ión característico a $m/z=233$, que se utiliza para su identificación. Este compuesto habitualmente se relaciona con el 9-metil-fenantreno, una molécula químicamente relacionada y que constituye un biomarcador inespecífico, el cual aparece a $m/z=192$, sirviendo este como corrección, siendo la ratio 2-metilreteno/9-metilfenantreno.

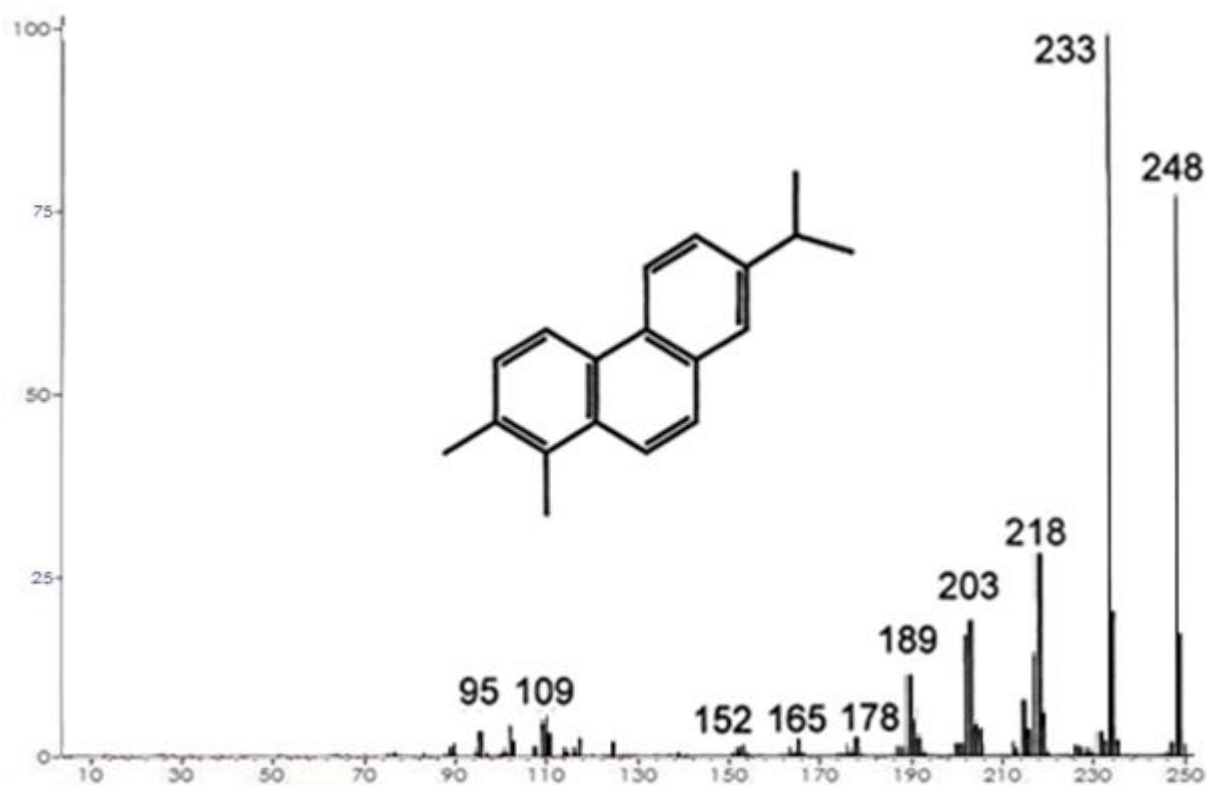


Fig 13. Espectro de masas de referencia del 2-metil-reteno y su estructura.

Hopanos

Estos hidrocarburos proceden de los hopanoles, equivalentes bacterianos de los esteroides. Derivan de la unión de seis isoprenos, dando lugar a triterpenos pentacíclicos. Se encuentran en abundancia en petróleos y sedimentos (García et al. 1999; Ortiz et al. 2000; Peters et al. 2004a, 2004b; Correa Maya 2012).

Los hopanos (Fig. 14) son los biomarcadores más abundantes y fiables para la identificación de materia orgánica de origen bacteriano y presentan un perfil bastante característico, permitiendo su fácil identificación. Como se observa en el cromatograma (Fig. 15), los hopanos aparecen siempre en parejas, isómeros S y R, ya que a partir de 31 carbonos contienen un carbono quiral. Así, durante la diagénesis se produce la racemización del C22, que está en configuración nativa R, dando lugar a pares de picos R y S.

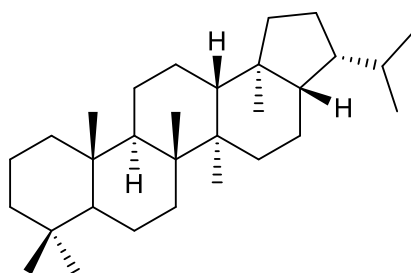
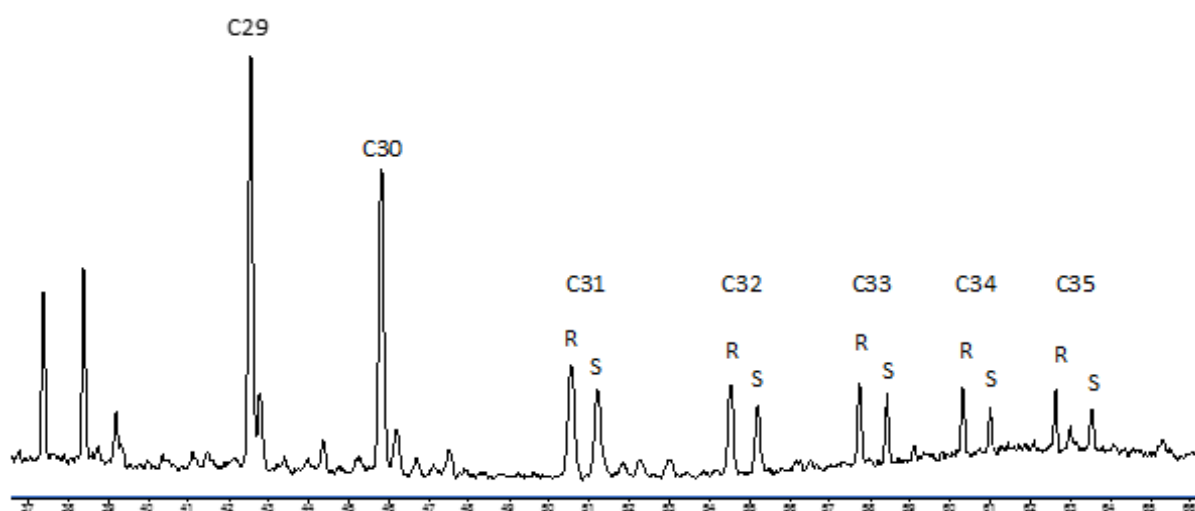
Fig 14. Estructura del C30-17 α (H),21 β (H)-hopano.

Fig 15. Cromatograma con el perfil característico de hopanos de C29 a C35 - según la longitud de la cadena lateral - de las muestras analizadas, observado en base al ión característico $m/z=191$. A partir de C31, la molécula presenta dos centros quirales, cuya racemización da lugar a la mezcla de dos diastereómeros (R y S). En el eje horizontal se representa el tiempo de retención (min), mientras que en el vertical la abundancia relativa.

Entre todos los hopanos, el C30-17 α (H),21 β (H)-hopano, característico de cianobacterias, es un buen biomarcador por su baja solubilidad y volatilidad, descartando biodegradación, disolución y evaporación. En las muestras a analizar, podemos observar los hopanos en base a su ión característico $m/z=191$. Tras observar el perfil específico, se calcula el índice de hopanos con la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de hopanos} = \frac{C35}{C31 + C32 + C33 + C34 + C35}$$

La variación en el índice de hopanos sugiere un cambio en las condiciones deposicionales de la materia orgánica. Un índice de hopanos elevado sugiere, junto con un cociente Pr/Ph \approx 1, una intensificación de las condiciones reductoras en el sedimento (French et al. 2014). La relación entre el contenido en hopanos y esteranos permite estimar la proporción entre materia orgánica de origen procariótico y eucariótico, que podría ser un proxy de alta proliferación bacteriana.

Un problema en el análisis de biomarcadores es la preservación durante la diagénesis y la maduración de la materia orgánica por el enterramiento. Para poder realizar el estudio de la variación del contenido en biomarcadores, debemos considerar una serie de indicadores de maduración y anular el efecto diferencial que pueda tener esta. Esto es debido a que, durante la diagénesis y especialmente, la metagénesis, las diferentes estructuras químicas de los biomarcadores sufren cambios que pueden depender de su estabilidad relativa. Para evitar el sesgo que pudiera introducir la pérdida de biomarcadores durante la maduración, evaluamos la epimerización de los hopanos, es decir, la transformación de los isómeros biológicos de los hopanos (R) en una mezcla en equilibrio de los epímeros S y R.

$$\text{Índice de homohopanos} = \frac{\text{Hopano S}}{\text{Hopano S} + \text{Hopano R}}$$

La proximidad al equilibrio (índice de homohopanos=0.57-0.62), indica un alto grado de maduración y es típico de petróleos (Wang et al. 2012). El rango de la ratio entre los epímeros del hopano C21 (Fig. 15) nos permite no sólo estimar el grado de enterramiento de la materia orgánica, sino también evaluar que este grado de enterramiento sea constante en toda la secuencia estudiada, de modo que los biomarcadores observados sean comparables.

Otro factor de maduración que tendremos en cuenta es el nivel de 9-metilfenantreno (9-MP). Este compuesto no tiene un precursor natural, no constituye un biomarcador específico, aunque se ha observado que aparece mas enriquecido en materia orgánica procedente de sedimentos marinos respecto de otros isómeros del metilfenantreno (Budzinski et al. 1995), y aparece en el bitumen en los estadios tempranos de maduración. La estabilidad térmica del 9-MP es comparable a la de

biomarcadores como el reteno, por lo que dadas las características del 9-MP y procedencia, evaluaremos los niveles de reteno y 2-metilreteno en forma de su cociente con 9-MP, como factor corrector de posibles diferencias en la maduración térmica o el contenido total de materia orgánica.

A modo de resumen, en la [Tabla 1](#) se recopila la información más relevante que aportan los biomarcadores utilizados en este estudio, junto con su origen y su relación m/z a la que son identificados en el espectro de masas.

Biomarcador	m/z	Origen	Información
n-alcános			
Lineales	85	Diferentes fuentes biogénicas	Abundantes en combustibles fósiles y sedimentos. Un índice TAR (Terrestrial to Aquatic Ratio) alto es indicativo de materia orgánica de origen terrígeno frente a marino
Ramificados	211	Cuaternario	Indicativos de contaminación antrópica actual
Isoprenoides lineales			
Pristano	183	Diagénesis de fitol, vinculado a clorofila	Diagénesis de materia orgánica en condiciones oxidantes y/o procedencia terrígena
Fitano	183	Diagénesis de fitol, vinculado a clorofila	Diagénesis de materia orgánica en condiciones reductoras y fuente marina. La relación pristano/fitano (Pr/Ph) <1 es indicativa de una fuente marina en condiciones anóxicas; si esta está entre 1-3, prevalecen condiciones óxicas con contribución mayoritaria de fuentes marinas y en menor medida de terrígenas; si la ratio es >5, la materia orgánica deriva de plantas superiores
Escualeno	69	Productos naturales y Archaeobacteria	Indicativos de contaminación antrópica actual
Biom. plantas superiores			
Cadaleño	198	Biosíntesis de terpenoides en plantas vasculares	Marcador general - no específico - de materia orgánica de gimnospermas
Reteno	219	Derivado de ácido abiótico o de abietanos fenólicos	Marcador de materia orgánica específica de coníferas. La relación entre reteno y cadaleño viene dada por el índice HPP (Higher Plant Parameter)
ip-HMN	197	Derivado de naftaleno, aunque la fuente específica se desconoce	Trazador de plantas superiores

Tabla 1. Cuadro resumen con las características más relevantes de los biomarcadores mostrados en este estudio. m/z: masa/carga.

Tabla 1 (continuación)

Biomarcador	m/z	Origen	Información
Biom. plantas superiores			
TeMN	169	Derivado de naftaleno, aunque la fuente específica se desconoce	Indicador de entrada general de materia orgánica biológica y de maduración termal del sedimento. Utilizado en el índice HPI (Higher Plant Index) como corrector frente a cadaleno, reteno e ip-HMN
2-metil-reteno	233	Derivado de ácido abiético o de abietanos fenólicos	Abundante en resinas y fósiles de gimnospermas. Relacionado con 9-metil-fenantreno, molécula químicamente relacionada, pero biomarcador inespecífico, que se utiliza como corrector
Hopanos	191	Derivados de hopanoles, equivalentes bacterianos de esteroides	Se encuentran en abundancia en petróleos y sedimentos. Perfil característico y fiable de materia orgánica de origen bacteriano. Un índice de hopanos - ratio que incluye desde C31 a C35 - elevado es indicativo de condiciones reductoras

Planteamiento del problema

Este trabajo está basado en el análisis de biomarcadores, isótopos estables de C-N de la materia orgánica extraída y la litogeoquímica de roca total de la pizarra encajante de la mineralización en varios depósitos de la zona meridional de la Faja Pirítica Ibérica (Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal). Las muestras del depósito de Tharsis son las mismas sobre las que se ha realizado el trabajo previo de [Menor-Salván et al. \(2010\)](#). En este trabajo se ha propuesto que los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica se formaron como resultado de la combinación de múltiples procesos biológicos y geológicos durante el límite Devónico-Carbonífero.

El objetivo de este estudio de geoquímica orgánica ha sido el estudiar las relaciones entre la mineralización y los cambios ecológicos globales relacionados con el periodo Devónico-Carbonífero y el evento Hangerberg. En este período, la crisis biológica llevó a la extinción de hasta un 21% de especies marinas y un descenso generalizado de la microfauna ([McLaren y Goodfellow, 1990](#); [Sepkoski 1996](#)). Para ello se han reevaluado y realizado nuevos análisis de biomarcadores en las muestras de pizarra recogidas en la mina de Tharsis y en un sondeo cercano que corta la secuencia pizarrosa inalterada.

El estudio litogeoquímico es complementario del anterior y tiene como finalidad el estudio de los parámetros indicativos de anoxia, pero en un ambiente en el que no solo hay una componente de agua marina, sino también un aporte hidrotermal que, obviamente, modifica todas las relaciones elementales.

Contexto geológico

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) se extiende a lo largo del suroeste de la Península Ibérica y que alberga una de las mayores concentraciones de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) de la corteza terrestre, con más de 80 depósitos de sulfuros masivos, abundantes mineralizaciones similares de menor tamaño y varias decenas de pequeños yacimientos metálicos de tipo hidrotermal. Los sulfuros masivos situados en la parte meridional, principalmente Neves Corvo, Tharsis, Sotiel-Migollas, Las Cruces, Aznalcóllar-Los Frailes, Masa Valverde o Lousal, están encajados en pizarra y su formación se relaciona con los primeros eventos volcánicos de la zona. Fueron formados en un corto período de tiempo en el límite Devónico-Carbonífero (Struniense, ≈ 359 Ma) posiblemente como consecuencia del solapamiento de procesos geológicos y biológicos ocurridos en dicho periodo ([Tornos 2006](#); [Tornos et al. 2008](#)) y que incluyen:

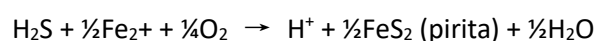
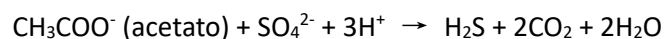
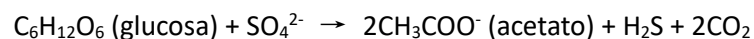
- Subducción y posterior colisión entre dos terrenos, lo que ocasionó grandes cambios paleogeográficos y el desarrollo de una gran actividad volcánica.
- Un importante cambio climático, variaciones en el nivel del mar y erosión continental, algo que provocó un cambio drástico en los ecosistemas continentales.
- Importante destrucción de biomasa y aumento de materia orgánica en los entornos marinos.
- Generación de condiciones anóxicas y aumento de la cantidad de microorganismos reductores de sulfato.

El mecanismo preciso que condujo a la formación de los depósitos aun es controvertido, pero en líneas generales, se acepta una mezcla de fluidos entre una salmuera hidrotermal pobre en azufre reducido pero rica en metales y un agua marina modificada y anóxica rica en H_2S de origen biológico, ,

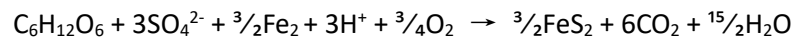
lo que condujo a la sobresaturación y rápida precipitación de sulfuros - principalmente pirita - de grano muy fino, que fue depositándose en el fondo de una pequeña cuenca marina (Tornos et al. 1998; Tornos 2006; Menor-Salván et al. 2010).

Este proceso pudo ser particularmente importante en el distrito minero de Tharsis, donde se concentran grandes lentes de sulfuros masivos encajados en pizarra. Actualmente se desconoce si los procesos que produjeron la mineralización de Tharsis son de carácter local o, en cambio, fueron consecuencia de cambios globales en el planeta. El evento Hangenberg (ca. 359 Ma), ocurrido durante el Fameniense superior, es la crisis biológica descrita más próxima al límite Devónico-Carbonífero (Walliser 1996; Caplan y Bustin 1999; Marynowski y Filipiak 2007; Kaiser et al. 2008; Menor-Salván et al. 2010). A pesar de no ser considerada como una de las grandes extinciones de la historia, afectó tanto a ecosistemas marinos como terrestres con cambios litológicos y geoquímicos, incremento en la anoxicidad en las cuencas, abundante deposición de pizarra negra (Caplan y Bustin 1999) rica en elementos típicos de anoxia (Algeo 2004), numerosas extinciones (Sallan y Coates 2010; Marynowski et al. 2012; Rakociński et al. 2020) y cambios eustáticos (Myrow et al. 2011). Otros eventos anteriores asociados a la deposición de pizarra durante el Frasnense y el Fameniense - Punctata, Dasberg, Annulata y Kellwaser - han sido investigados por Racka et al. (2010) y Marynowski et al. (2010, 2011), entre otros. La extinción de grandes bosques junto con la deficiencia de oxígeno conllevó un exceso de donantes de electrones para los microorganismos sulfato-reductores, facilitando su proliferación y generando grandes cantidades de azufre reducido disponible.

Las principales reacciones para producir H₂S en estas condiciones son las siguientes:



Es viable la combinación de varias reacciones para formar pirita y la liberación de CO₂ de forma simultánea:



Probablemente, este proceso fue el responsable, a su vez, de la formación del sulfuro masivo carbonatado descrito en anteriores capítulos.

Si estos cambios en la cuenca tuvieron lugar de la forma descrita, deberían de poder trazarse mediante el estudio de los biomarcadores preservados en las zonas mineralizadas y los cambios observados en las zonas próximas de la pizarra encajante.

Metodología

Muestreo

Se han tomado noventa y dos (n=92) muestras de pizarra negra del Complejo Volcano Sedimentario (CVS) y una del Grupo PQ. Estas muestras pertenecen a sondeos de los yacimientos de Sotiel-Migollas (GM-2 y MM-24 - lente Migollas -), Tharsis (PG-1), Neves Corvo (NL-26-A - masa Lombador -) y Lousal (MBV-05).

El muestreo incluye doce (n=12) muestras de pizarra negra del nivel portador de la mineralización pertenecientes al sondeo antiguo PG-1 (Tharsis). Toda la pizarra pertenece al CVS, a excepción de la que se encuentra a una profundidad de 175.00 m y que pertenece al Grupo PQ infrayacente. De acuerdo a la testificación del sondeo, se considera como zona mineralizada al tramo aproximado comprendido entre 86 y 92 m, donde hay abundante pirita semimasiva. Tanto a muro como a techo aparece una pizarra carbonosa con pirita diseminada y poca alteración clorítica. Estas muestras se han conservado en bolsas de plástico (profundidades del sondeo a 19.85, 26.15, 38.65, 55.10, 68.50, 77.50, 84.00, 95.30, 116.10 y 175.00 m) y papel de aluminio (profundidades a 86.40 y 88.60 m) para el análisis de biomarcadores. Sobre estas muestras también se ha realizado un análisis multielemental y de isótopos de S.

Extracción sólido-líquido

El inicio de la extracción de materia orgánica se ha realizado mediante un procedimiento en caliente sólido-líquido con un sistema Buchi B-811 en el Centro de Astrobiología (CSIC-INTA, Madrid) (Fig. 16) durante 8h como primer paso de la preparación de la muestra para su posterior análisis. El proceso es automatizado y completamente hermético, donde se pueden extraer hasta cuatro muestras de forma simultánea.



Fig 16. Extractor sólido-líquido Buchi B-811.

Extracción (1ª fase)

Un total de 100-150 g de roca pulverizada han sido introducidos en cada uno de los 4 cartuchos de celulosa de 22x60 mm disponibles, siendo enrasados con lana de vidrio para evitar pérdidas de muestra. La extracción se ha realizado con una mezcla de diclorometano-metanol (7:1 v:v). El metanol es un disolvente ligeramente más polar que el diclorometano (DCM) - disolvente universal -, ayudando a que el solvente penetre en la roca e hidrate los minerales ocupando el espacio de la materia orgánica que se desee extraer.

La extracción se lleva a cabo en tres pasos (Fig. 17):

- Extracción: Una vez introducida la muestra en el cartucho y el disolvente en el recipiente inferior comienza el calentamiento inferior y el disolvente comienza a evaporarse. Se

condensa en el refrigerador y se acumula en el recipiente de extracción. Una vez que el nivel de disolvente alcanza el nivel deseado para cubrir el cartucho (detector fotoeléctrico), se abre la válvula y parte del disolvente pasa al recipiente. De esta forma, el nivel del disolvente se mantiene constante en el recipiente de extracción manteniendo a la muestra en contacto con el disolvente durante todo el proceso.

- Aclarado: La válvula se abre y el cartucho se aclara con disolvente fresco y se eleva. En esta etapa del proceso se eliminan los restos de muestra de la parte externa del cartucho y del recipiente de extracción. Todo el disolvente pasará al recipiente inferior.
- Secado: La válvula se cierra, y la calefacción inferior se conecta. El disolvente se evapora, se condensa en el refrigerador y se acumula en el recipiente de extracción vacío. El extracto queda completamente seco en el recipiente inferior.

Además de las muestras, se ha extraído un blanco - arena de sílice - en las mismas condiciones, para descartar contaminantes externos, y un control positivo hecho con petróleo en una proporción del 1% del TOC estimado de las muestras.

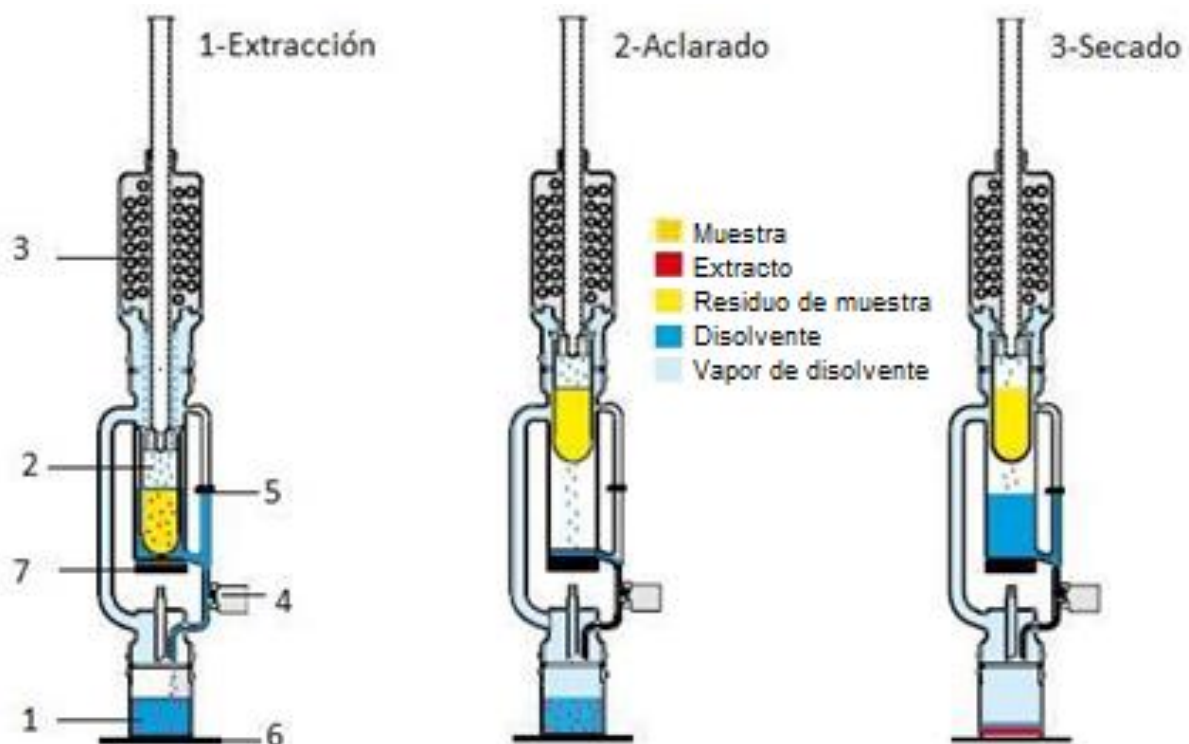


Fig 17. Representación de las tres etapas que sigue la extracción en caliente. 1: Recipiente para disolvente; 2: Cartucho de muestra; 3: Refrigerador; 4: Válvula; 5: Detector fotoeléctrico; 6: Calefacción inferior; 7: Calefacción superior.

Tras obtener los diferentes extractos de muestra, por separado, en el reactor se ha conseguido un producto seco, el cual se ha rediseuelto en una pequeña cantidad de la mezcla DCM-metanol utilizada para la extracción. La disolución obtenida se ha concentrado hasta un volumen de 1 ml con ayuda de una corriente de nitrógeno.

Desulfuración (2ª fase)

La muestra se ha desulfurado en una columna de Cu de 2.5 cm, con el fin de evitar interferencias y corrosión en el equipo. Para ello se ha preparado una disolución de HCl 0.1 M a partir de HCl concentrado ($d=1.19$ g/ml; 37% p/p). A su vez se ha hecho una suspensión de Cu metálico en virutas y HCl 0.1 M como adsorbente, dejándolo reposar 30 min para que el HCl elimine la capa superficial del CuO y este reaccione con el S de la muestra en la columna. Se ha preparado la columna eluyendo con agua miliQ hasta que deja de ser ácida. Después se ha eluído con metanol y por último con DCM, para eliminar los grupos polares.

Concentración (3ª fase)

Se ha introducido la muestra en la columna eluyendo con DCM. La disolución se recoge y concentra con ayuda de una corriente de nitrógeno hasta 200 μ l.

La disolución obtenida se concentra hasta un volumen de 1 ml con ayuda de una corriente de nitrógeno. Este mismo tratamiento es utilizado para el blanco.

Fraccionamiento (4ª fase)

Para obtener las distintas fracciones se ha utilizado una columna de 1 cm de diámetro con llave, llenada con gel de sílice (2 ml, $\varnothing=0.063-0.2$ mm), un tapón de lana de vidrio en la parte inferior y una fina capa de arena fina lavada en la superior. El gel se ha activado a 550°C en una mufla durante 4h con el fin de optimizar la separación de fracciones.

El primer eluyente utilizado ha sido n-pentano (95%, 10 ml), seguido de otros 10 ml de una disolución n-pentano:DCM (4:1), recogiendo la fracción denominada SIL 1. Por último, para obtener la muestra etiquetada como SIL 2, se ha eluido la columna con 10 ml de DCM puro. Para cada muestra se ha utilizado una columna nueva.

Para este estudio interesan los hidrocarburos apolares - pasados -, que pueden ser aromáticos y alifáticos saturados. Estos hay que separarlos de las moléculas polares - modernas - que interfieren usando el n-pentano. La sílice es polar, por lo que por afinidad retiene lo polar - SIL 2 -, obteniendo de la extracción en primera instancia las fracciones apolares - SIL 1 -.

Las fracciones separadas se secan con una corriente de nitrógeno - no completamente para evitar el arrastre de contaminantes - y se redisuelven en 150 μ l de DCM. Posteriormente se introducen en insertos y estos en viales cerrados herméticamente para su análisis.

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Esta técnica combina las características de una cromatografía de gas-líquido con una espectrometría de masas a fin de identificar sustancias diferentes dentro de una muestra (Fig. 18). El cromatógrafo es el instrumento de separación de compuestos, encontrándose acoplado al espectrómetro de masas, que ioniza los analitos que eluyen de la columna, creando un espectro característico en función de la relación carga/masa de los iones resultantes. Presenta una alta resolución para separar componentes de mezclas complejas e identificarlos de forma muy selectiva y sensible (Grob y Barry 2004; Medeiros y Simoneit 2007).

Puede detectar e identificar compuestos a través de los tiempos de retención de la cromatografía, patrones de elución y patrones espectrales de masas de fragmentos de las estructuras. Por tanto, es un método analítico excepcional para el esclarecimiento de biomarcadores presentes en mezclas orgánicas extraídas de muestras geológicas.

Los análisis de las fracciones obtenidas previamente en la extracción sólido-líquido se han realizado con un cromatógrafo de gases Agilent 6850 acoplado a un espectrómetro de masas Agilent

5975C cuadrupolo en el Centro de Astrobiología (CSIC-INTA, Madrid). Para la separación se ha utilizado una columna HP-5MS de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro provista de una película polimérica (5%-fenil)-metilpolisiloxano de 0.25 μm de espesor.

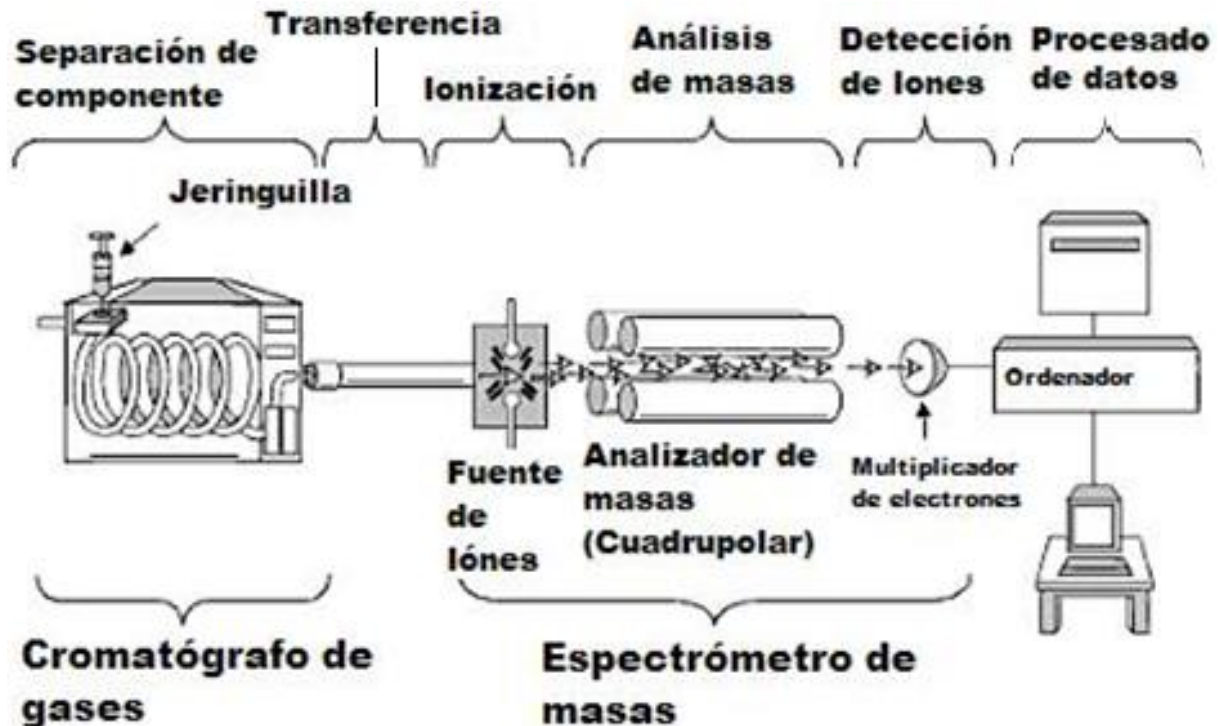


Fig 18. Esquema de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas y procesos llevados a cabo (modificado de Peters et al. 2004a).

Se ha aplicado un flujo constante de He a 1.1 ml/min y una presión de 8psi. La temperatura inicial de 40°C aumenta hasta 150°C a una velocidad de 15°C/min. Tras una espera de 2 min se aumenta hasta 255°C a 5°C/min. Finalmente, después de 20 min, la última rampa de temperatura se incrementa hasta 300°C a 5°C/min. La muestra se ha inyectado en su totalidad - modo *splitless* - con una temperatura del inyector de 290°C.

El espectrómetro de masas ha operado en modo impacto de electrones (Electron Impact, EI) a una energía de ionización de 70eV, escaneado entre 40-700Da y dos modos - uno en total o Total Ion Current (TIC) y otro en Selected-Ion Monitoring (SIM) - a una relación masa/carga de 85, 183, 197 y 219. La temperatura de la fuente ha sido de 230°C y la del cuadrupolo de 150°C.

Los datos han sido adquiridos y procesados con el software MSD ChemStation. Los compuestos individuales se han identificado mediante la comparación de sus espectros de masas con datos publicados y normas o patrones.

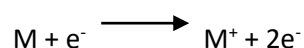
Cromatógrafo de gases

En él se produce la separación de los componentes. Utiliza una columna capilar que depende de las dimensiones de la propia columna (diámetro, longitud, espesor de la película), así como de las propiedades de fase. Las diferencias en las propiedades químicas de las distintas moléculas en una mezcla que se desea separar hacen que dichas moléculas se separen, ya que al viajar por la columna estas quedan retenidas por la misma y al eluir la columna salen de ella a diferentes tiempos de retención.

Debe utilizarse una jeringuilla para inyectar una cantidad conocida de muestra (1 μl), que suele estar disuelta en un disolvente como DCM, pentano, metanol o tolueno. Cada muestra inyectada se vaporiza y mezcla con un gas portador inerte, normalmente He. La mezcla vaporizada se mueve a través de una columna, donde los diferentes componentes se separan debido a la volatilidad y afinidad por cada fase - estacionaria o móvil -. Cuanto menos polares son y menos peso molecular, más rápido se mueven. Los compuestos de elución pasan de la columna a la cámara de ionización del espectrómetro de masas.

Espectrómetro de masas

En él se produce la ionización de la muestra y el análisis de las masas de dichos iones. El modo más habitual de ionización se lleva a cabo sobre los compuestos de elución que se encuentran en la cámara de ionización. Cada molécula eluída (M) del cromatógrafo de gases forma iones moleculares (M^+). El ion molecular puede sufrir fragmentación en otros iones, moléculas neutras o iones radicales. El proceso que se da en la cámara es el siguiente:



Después de la separación y la ionización de los compuestos, los fragmentos moleculares e iones son analizados de acuerdo a su relación m/z con un analizador de masas cuadrupolar. Los filtros del cuadrupolo logran seleccionar las masas con una serie de condiciones, y sólo los iones con una determinada relación m/z son capaces de permanecer dentro durante el análisis. Los detectores utilizados en espectrometría de masas son necesarios para convertir la corriente de iones generados en una señal registrable. El detector más utilizado es el multiplicador de electrones.

Los espectros de masas son una herramienta muy importante en la interpretación e identificación de estructuras de compuestos desconocidos. La cuantificación de los compuestos individuales se puede automatizar con software específico y requiere el área de cada pico, el cuál es identificado por el cromatograma de masas dado y de patrones.

Patrones

- Alcanos: Se recoge el cromatograma de un patrón de alcanos según norma ASTM PS-12-60D, en el cual se puede observar la distribución típica de los hidrocarburos saturados lineales (Fig. 19).

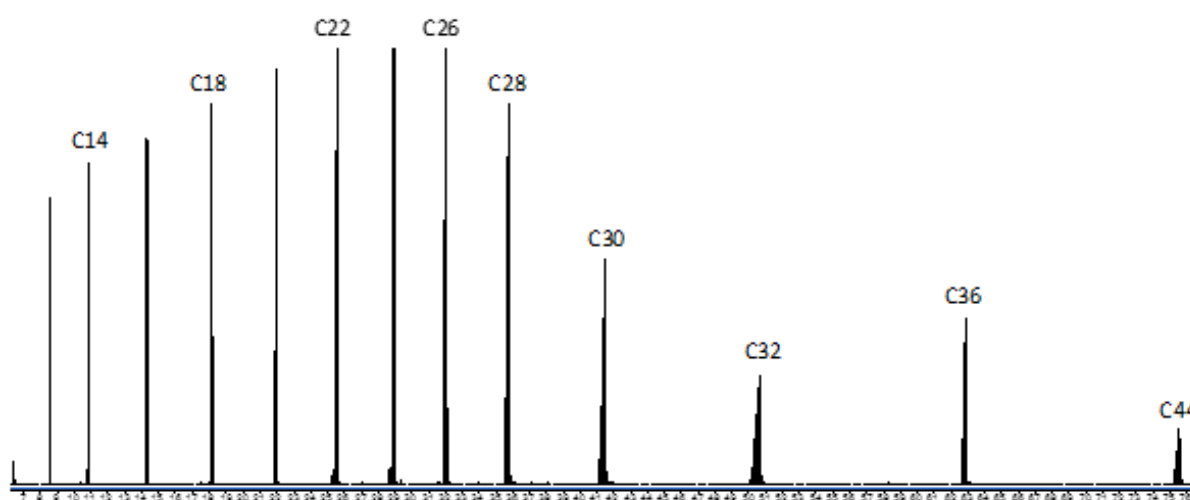


Fig 19. Cromatograma del patrón de alcanos.

En la [Tabla 2](#) se recoge la relación con los tiempos de retención y el compuesto al que pertenece dicho pico. Esto sirve de referencia para el análisis de las muestras objeto de estudio.

$t_{\text{Retención}}$ (min)	Compuesto
8.570	Dodecano
10.999	Tetradecano
14.474	Hexadecano
18.415	Octadecano
22.219	Icosano
25.900	Docosano
29.178	Tetracosano
32.393	Hexacosano
36.204	Octacosano
42.301	Triacotano
52.146	Dotriacotano
63.374	Hexatriacotano
76.428	Tetracontano

Tabla 2. Patrón de alcanos. Compuesto y tiempo de retención.

- Pristano (Pr), fitano (Ph) y escualeno (Sq): Se realiza una disolución 1:3 de estos tres patrones en isooctano, el cual no interfiere en el análisis y además no se evapora tan rápidamente como otros disolventes.

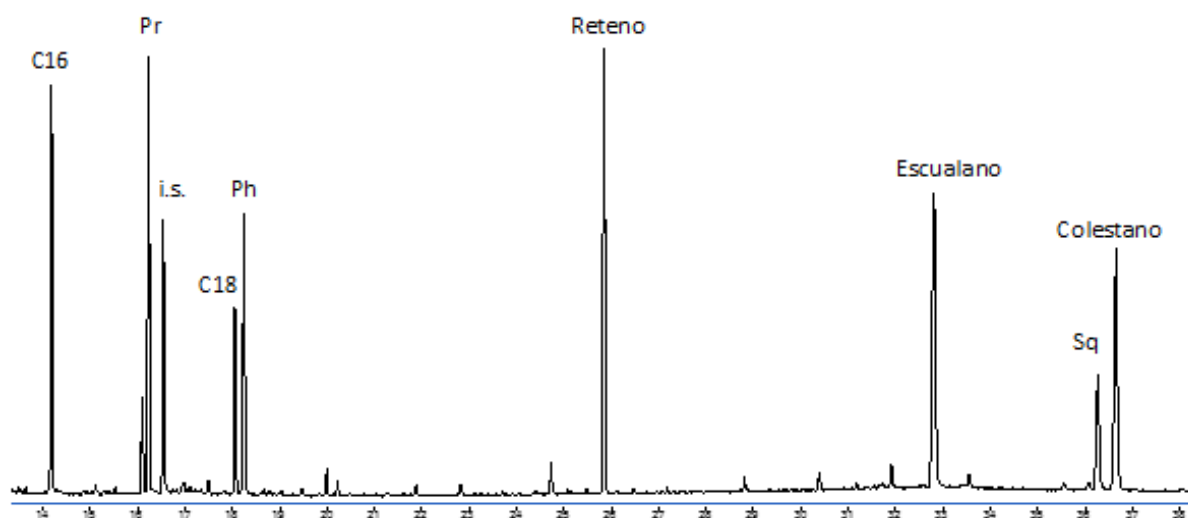


Fig 20. Cromatograma de los patrones utilizados en las determinaciones de este trabajo. Pristano - derivado diagenético de diterpenos tricíclicos derivados de plantas superiores -, fitano - derivado diagenético de esteroides eucariotas - y escualeno - biomarcador de contaminación actual, normalmente derivado de manipulación de las muestras - son isoprenoides lineales. Pr: pristano; Ph: fitano; Sq: escualeno; i.s.: estándar interno, utilizado en la cuantificación.

En la [Tabla 3](#) se recoge la relación con los tiempos de retención y el compuesto al que pertenece dicho pico. Esto sirve de referencia para el análisis cuantitativo de los biomarcadores identificados en las muestras objeto de estudio.

t_{Retención} (min)	Compuesto	Corr. área	Corr. total (%)
16.497	Pristano (Pr)	3995433030	9.596
18.448	Fitano (Ph)	2084771290	5.007
33.146	Escualeno (Sq)	2566456613	6.164

Tabla 3. Patrón de pristano, fitano y escualeno. Compuesto y tiempo de retención.

En el patrón también se observa una señal que corresponde al escualano - a 36.6 min -, muy común en petróleos, cuyo precursor es el escualeno, material de partida para todos los triterpenos policíclicos y los esteroides.

Litogeoquímica de roca total

Se han analizado ochenta y una muestras (n=81) de pizarra pulverizada de los depósitos de Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal en los laboratorios de ALS Minerals (Sevilla) con el fin de conocer su composición multielemental - 60 elementos -. Se han seguido dos métodos diferentes con el fin de obtener óptimos resultados en función de las características de cada elemento.

El primer procedimiento (ME-MS 61) ha incluido Ag, Al, As, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ge, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Re, S, Sb, Sc, Se, Te, Ti, Tl y Zn. Se ha realizado una digestión previa mediante HNO₃-HClO₄-HCl-HF y posterior medida mediante Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; la mayoría de elementos) e Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS; tan solo Ag, Bi y Mo). El ICP-AES tiene límites de detección superiores al ICP-MS, ya que este último es más sensible al usar una discriminación masa/carga.

El segundo procedimiento (ME-MS 81) ha analizado Ba, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb y Zr. En este caso la muestra ha sido añadida a un flujo de LiBO₂ y llevada a fusión en horno a 1000°C. El fundido ha sido enfriado y disuelto en una solución de HNO₃-HCl₃. La medida se ha llevado a cabo mediante ICP-MS.

Como información complementaria se han recopilado los resultados de litogeoquímica de doce muestras de pizarra del sondeo PG-1 de Tharsis y que incluyen 27 elementos: Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, Ti, V, Zn y Zr. Estos análisis fueron

realizados en el Instituto Geológico y Minero de España (Madrid) mediante fluorescencia de rayos X (XRF) e ICP-MS.

Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)

Isótopos de carbono y nitrógeno

Se han realizado medidas isotópicas de C orgánico y N total sobre veintiocho muestras de pizarra (n=28) de Sotiel-Migollas (sondeos GM-2 y MM-24) mediante un espectrómetro de masas Finningan DELTAplus XP en el Laboratorio de Isótopos Estables del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR, Granada).

Como control interno se han utilizado CO₂ (g) y N₂ (g) comercial. Para C, los dos patrones internos intercalados cada 10 muestras han presentado un $\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB) de -30.63 y -11.65‰, respectivamente. Por su parte, para N se han utilizado otros dos patrones con composición $\delta^{15}\text{N}$ (‰ aire) de -1.02 y 16.01‰, introducidos con la misma frecuencia que para C. La precisión obtenida para ambos, después de las correcciones diarias de la deriva del espectrómetro, ha sido $<\pm 0.1\%$. Tanto los gases como los patrones internos han sido calibrados frente a los materiales internacionales de referencia USGS-24 e IAEA-C6 para C, e IAEA-N1, IAEA-N2 e IAEA-N3 para N.

Isótopos de azufre

Se han realizado un total de doce análisis de isótopos de azufre (n=12) en roca total en muestras de pizarra del depósito de Tharsis (sondeo PG-1). Estas muestras son las mismas sobre las que se han analizado los biomarcadores y la litogeoquímica. La obtención de valores de $\delta^{34}\text{S}$ (‰ V-CDT) se han llevado a cabo con un espectrómetro de masas VG Isogas SIRA-II en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. El método empleado ha sido el publicado por [Robinson y Kusakabe \(1975\)](#). La reproducibilidad de los patrones ha sido $<\pm 0.3\%$.

Resultados

Biomarcadores

La fracción denominada como SIL 1 contiene compuestos apolares, que incluyen los biomarcadores de interés, mientras que la fracción polar SIL 2, recoge interferentes y contaminantes como ftalatos, escualeno, compuestos antropogénicos y materia orgánica actual, que deben ser separados de los componentes orgánicos singenéticos. El cromatograma total (TIC) de la pizarra se ilustra en la [Figura 21](#), mientras que los de los diferentes compuestos pueden consultarse en los Cromatogramas I-LXXII del Material Suplementario de este capítulo.

El extracto orgánico está formado fundamentalmente por hidrocarburos de alcanos lineales. Se observan alcanos ramificados con carbono Cuaternario en todas las muestras excepto FP-FT-470 y FP-FT-472, aquellas almacenadas en papel de aluminio y no en bolsas de plástico. Este compuesto, interpretado antiguamente como un biomarcador, actualmente es considerado un indicador de contaminación por plásticos ([Brocks et al. 2008](#)). La [Tabla 4](#) resume los valores obtenidos para los diferentes índices de alcanos, isoprenoides corregidos respecto al n-alcano correspondiente, indicadores de plantas superiores e índice de hopanos calculados sobre la pizarra, además del contenido en carbono orgánico (C_{org}).

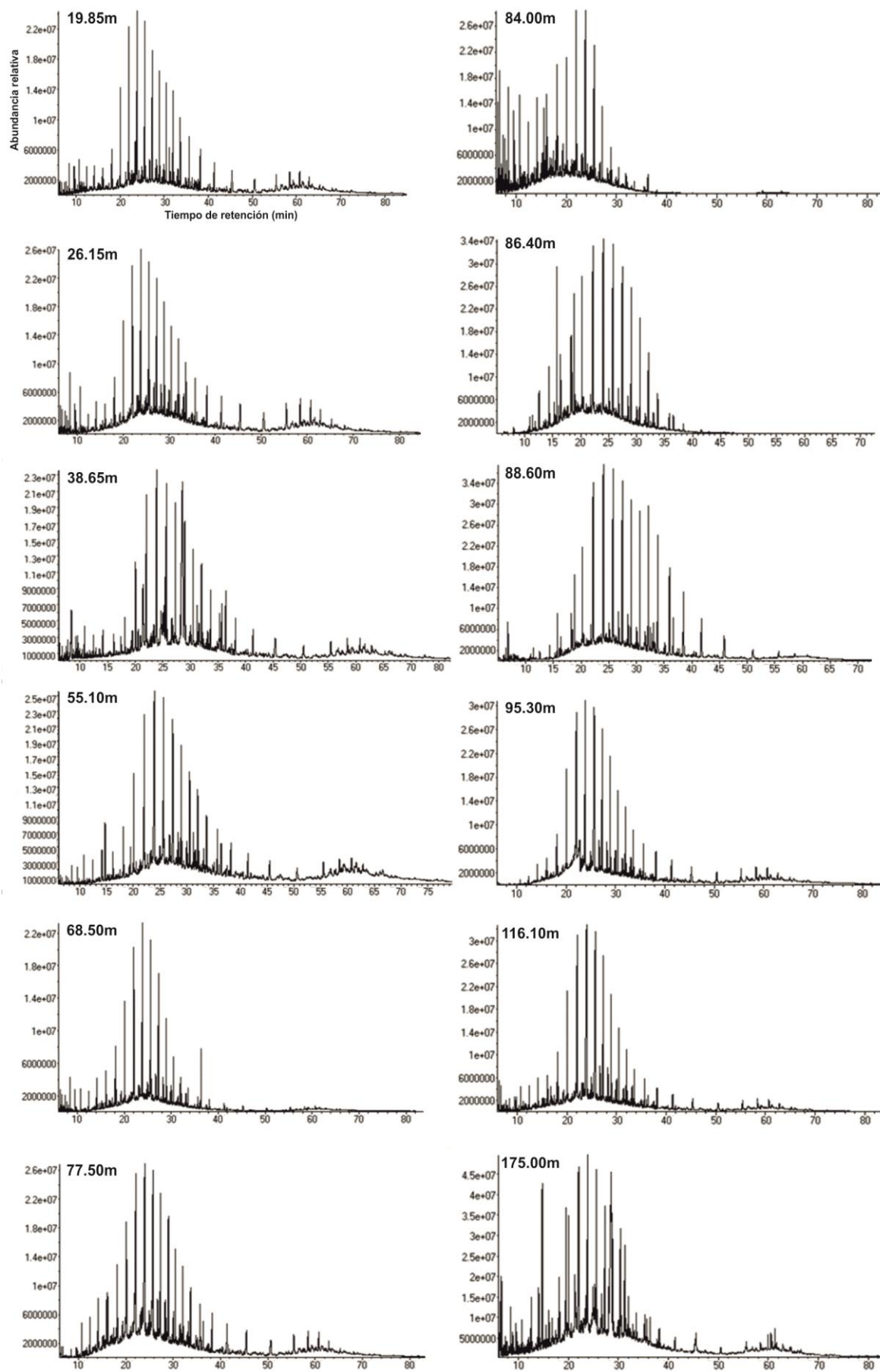


Fig 21. Cromatograma total de las muestras de pizarra del sondeo PG-1.

Muestra	Prof. (m)	TAR	Pr/Ph	Pr/C17	Ph/C18	HPI	HPP	Índice hopanos	C _{org} (%)
FP-FT-440	19.80	1.58	1.14	1.98	1.12	16.58	0.06	0.13	2.2
FP-FT-442	26.15	1.66	1.25	1.72	0.74	9.44	0.18	0.15	1.0
FP-FT-448	38.65	1.63	1.21	1.54	0.26	2.30	0.72	0.22	2.1
FP-FT-455	55.10	1.28	1.12	1.74	0.86	9.25	0.22	0.17	3.8
FP-FT-462	68.50	0.39	1.12	1.73	0.88	9.60	0.21	0.17	3.7
FP-FT-465	77.50	0.85	1.46	1.95	0.67	23.10	0.02	0.13	2.1
FP-FT-469	84.00	0.08	1.31	1.84	0.98	11.87	0.05	0.15	2.9
FP-FT-470	86.40	0.20	1.41	2.17	1.27	10.59	0.03	0.06	3.2
FP-FT-472	88.60	2.89	1.02	2.61	1.55	17.90	0.05	0.12	2.9
FP-FT-683	95.30	1.17	1.07	2.07	0.95	21.99	0.09	0.16	0.9
FP-FT-479	116.00	0.61	1.21	2.09	1.04	9.03	0.17	0.05	2.3
FP-FT-315	175.00	0.66	0.87	2.66	1.64	11.45	0.21	0.13	1.3

Tabla 4. Cuadro resumen con los valores de los índices orgánicos calculados a lo largo del sondeo PG-1 (Tharsis).

Litogeoquímica de roca total

Los resultados medios del análisis multielemental realizado sobre los sondeos PG-1 (Tharsis), MM-24 (Sotiel-Migollas), GM-2 (Sotiel-Migollas), NL-26A (Neves Corvo) y MBV-05 (Lousal) se muestran en la [Tabla 5](#) y en la [Fig. Suplementaria 1](#). Destaca la gran homogeneidad del conjunto de datos y la ausencia de anomalías relevantes, si bien cabe reseñar una variación de Fe en torno al 5% entre Tharsis y Neves Corvo. La concentración de los metales base más comunes en la mineralización - Pb, Cu y Zn - no supera de media los 170 µg/g, indicando la presencia de pequeñas cantidades de sulfuros propias de pizarras distales a los sulfuros masivos.

En Tharsis ([Tabla Suplementaria 13](#)) se observan tres cambios de tendencia generalizados a lo largo del sondeo y que tiene lugar, de muro a techo, a los 116 m, entre 95.30 y 84.00 m y entre 55.10 y 38.65 m. El evento a mayor profundidad muestra una anomalía muy marcada en la mayor parte de los elementos, mostrando un incremento en Fe, Mg, Mn, Ni, P, Sc y Zn y un descenso en Ba, Be, Ca, Cr, Ti. El segundo cambio, asociado al tramo mineralizado de sulfuros masivos, presenta un brusco aumento de S, Cu, Pb, Ni/Co y V/Cr, junto con un empobrecimiento gradual hacia superficie en Al, Ba, Be, Ca, Cr, K, Na, P, Rb, Sc, Sr, Ti y Zr. Durante el evento más moderno, varios de estos elementos sufren un repunte desde 55.10 hacia 38.65 m - Al, Ba, K, Na, Rb, Sr, Ti, Zr, Ni/Co y V/Cr - seguido de una nueva caída, opuesto a lo que ocurre con Ni/Co y V/Cr.

	Tharsis				Sotiel-Migollas				Neves Corvo				Lousal			
	PG-1	MM-24	GM-2	NL-26A	MBV-05	PG-1	MM-24	GM-2	NL-26A	MBV-05	PG-1	MM-24	GM-2	NL-26A	MBV-05	
Ag		0.10	0.06	0.13	0.09	Ni	57.3	61.5	48.0	44.4					50.4	
Al	8.28	10.00	11.20	9.50	10.70	P	350	598	535	474					595	
As	25.5	29.4	11.1	50.4	22.9	Pb	40.3	20.9	12.3	6.7					17.1	
Ba	481	433	475	390	490	Pr		10.88	13.40	9.13					10.64	
Be	3.00	3.14	3.48	2.00	3.45	Rb	155.9	152.9	165.3	124.7					172.8	
Bi		0.33	0.44	0.72	0.35	Re		0.002	0.002	0.002					0.003	
Ca	0.17	0.13	0.14	0.12	0.19	S	1.11	1.47	0.45	0.51					0.32	
Cd	8.00	0.04	0.03	0.10	0.08	Sb		3.09	4.28	1.77					2.64	
Ce		91.8	110.4	81.4	94.3	Sc	13.0	19.0	23.4	17.9					20.1	
Co	14.9	23.3	19.2	24.2	21.4	Se		1	1	1					1	
Cr	82	110	114	104	120	Sm		7.81	9.73	6.61					7.87	
Cs		7.51	10.13	4.30	9.00	Sn		4	4	16					4	
Cu	38.4	43.8	32.4	12.5	35.3	Sr	69.0	86.3	118.5	34.0					104.0	
Dy		5.98	7.00	4.79	5.64	Ta		1.2	1.4	1.1					1.2	
Er		3.48	4.08	2.80	3.32	Tb		1.05	1.22	0.83					0.99	
Eu		1.57	1.95	1.41	1.54	Te		0.10	0.05	0.11					0.09	
Fe	3.92	6.19	5.51	9.05	4.92	Th		14.38	17.21	13.46					15.06	
Ga		25.6	28.4	25.2	26.4	Ti	0.45	0.44	0.49	0.42					0.51	
Gd		6.63	8.03	5.34	6.50	Tl		0.89	1.11	1.04					1.01	
Ge		0.22	0.29	0.16	0.20	Tm		0.49	0.54	0.42					0.50	
Hf		5.2	5.4	5.2	6.4	U		3.39	3.42	2.96					3.41	
Ho		1.22	1.47	1.01	1.20	V	175	141	141	156					178	
In		0.09	0.11	0.38	0.10	W		10	9	12					16	
K	3.25	3.10	3.40	2.58	3.19	Y		32.1	37.7	26.4					31.2	
La		46.7	56.3	41.3	47.4	Yb		3.29	3.77	2.78					3.24	
Li		37.6	47.4	37.8	61.3	Zn	53	68	42	120					117	
Lu		0.48	0.54	0.44	0.51	Zr	125	189	196	189					231	
Mg	0.54	1.48	1.07	1.43	0.96	Pb+Cu+Zn	131.7	132.5	87.1	139.1					169.4	
Mn	373	639	334	635	492	Ni/Co	4.07	2.72	2.59	2.01					2.40	
Mo	13.00	5.03	2.03	0.74	1.04	V/Cr	2.18	1.28	1.24	1.49					1.48	
Na	0.32	0.36	0.57	0.09	0.42	U/Th		0.23	0.20	0.22					0.23	
Nb		17.8	20.0	16.7	18.8	Ce/Ce*		0.94	0.93	0.97					0.97	
Nd		40.4	50.4	35.2	40.5	Eu/Eu*		1.03	1.04	1.12					1.01	

Tabla 5. Composición media del análisis multielemental realizado en las muestras de Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal. Los valores de todos los elementos se muestran en $\mu\text{g/g}$, excepto Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S y Ti.

En el sondeo GM-2 destaca a una profundidad de 815.8 m un relativo alto contenido en S (1.9%, por 0.4% en el resto del sondeo, [Tabla Suplementaria 14](#)), posiblemente debido a la presencia de lentículas de pizarra de hasta 3 cm de diámetro, junto con un mayor contenido en gran parte de elementos - Ag, Al, Ba, Be, Ga, K, Mo, Na, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Ta, Th, Ti, Tl y U - en comparación con las

demás muestras a excepción de Fe, Mg y Mn, donde es menor, y REE, que son homogéneas. La segunda anomalía aparece a 761 m, zona media. En ella se da la menor concentración a lo largo de la perforación en Ba, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Y, Zr y REE. En cambio, Fe y Mg vuelven a mostrar una tendencia opuesta con el resto y su contenido crece en ese punto.

Las variaciones más relevantes que muestra el sondeo MM-24 se dan a 660.2 y 732.8 m ([Tabla Suplementaria 14](#)). En la zona más profunda, el incremento de S va acompañado de un incremento en Ag, Cu, Fe, Ni, Sb y Se, mientras que se empobrecen Al, Ba, Be, Cr, Cs, Ga, K, Na, Nb, Rb, Sr, Ta, Th, Ti, Tl y REE. A 660 m, la pizarra se enriquece en los mismos elementos que en profundidad, además de Co, Mo, Pb, U, W y Zn, pero solo disminuyen Cr y V. La comparativa entre los dos sondeos de Sotiel-Migollas (GM-2 y MM-24) muestra claras diferencias en la distribución de elementos.

El sondeo NL-26A, de Neves Corvo, destaca por su enriquecimiento en S y metales base a 1348.5 m, junto con As, Bi, Co y Se. Decrece en ese punto la asociación ya descrita anteriormente de Al, Ba, Be, Ce, K, Na, Rb, Sr, Th, Ti y REE ([Tabla Suplementaria 14](#)). A 1364.0 m se encuentra el contacto entre la pizarra del CVS y la del Grupo PQ. Si bien se aprecia más Ge, Hf y Zr, y menos Fe, Ga, Li, Mg y Mn en el paquete infrayacente, las unidades no muestran cambios geoquímicos relevantes, tal y como ya mostraron [Tornos et al. \(2003\)](#) y [Luz et al. \(2019, 2020\)](#) en otros depósitos de la FPI.

Por ultimo, en Lousal el cambio más relevante ocurrió a 188.0 m, con una variación de tendencia y mínimas concentraciones en 42 de los 60 elementos analizados, lo que contrasta con el máximo en Li ([Tabla Suplementaria 14](#)). A 271.5 m aparece un pequeño nivel de pirita de grano fino (1cm) cuya composición presenta incrementos en As, Co, Mo, Ni, Pb, S, Sb y Se.

Índices de alteración

Los índices de alteración utilizados en este estudio son el Alteration Index (AI) y el Chlorite-Carbonate-Pyrite Index (CCPI) propuestos por [Ishikawa et al. \(1976\)](#) y [Large et al. \(2001\)](#), respectivamente.

$$AI = \frac{100*(MgO+K_2O)}{MgO+CaO+Na_2O+K_2O} \qquad CCPI = \frac{100*(MgO+FeO)}{MgO+FeO+Na_2O+K_2O}$$

Originalmente, este índice fue propuesto para cuantificar el grado de sericitización y cloritización de las rocas volcánicas a muro del yacimiento VMS de Kuroko (Japón, [Ishikawa et al. 1976](#)), por lo que de esta forma se podría trazar la alteración hidrotermal asociada al sulfuro masivo. Sin embargo, la mayor limitación de este parámetro venía determinada por la imposibilidad de diferenciar entre la sericitización y la cloritización, los tipos de alteración más comunes en estos depósitos. Así, [Large et al. \(2001\)](#) propuso el índice CCPI, una modificación del publicado por [Ishikawa et al. \(1976\)](#) en el cual se introducía la variable del Fe en el sistema, dándole un mayor peso en contraposición al K, por lo que sí podía distinguirse entre alteración clorítica y sericítica ([Fig. 22](#)). Si bien ambos índices están optimizados para el uso en encajantes volcánicos, su aplicación es también muy fiable para depósitos en los que la roca de caja sea pizarra, como es el caso de los VMS de la zona sur de la FPI.

En este estudio, los valores de AI oscilan entre 78.1 y 97.0, mientras que los de CCPI varían desde 22.0 hasta 99.0 ([Tabla Suplementaria 15](#)). De acuerdo al CCPI, la pizarra de Neves Corvo presenta una mayor alteración clorítica en dos poblaciones de datos distintas, con valores por encima de los establecidos para las pizarras de referencia NASC y PAAS. En el polo opuesto se encuentra Tharsis, tanto las muestras recogidas del sondeo PG-1 en este estudio y en [Tornos et al. \(2008\)](#) como las de la corta Filón Norte publicadas por [Tornos et al. \(2008\)](#) y [Sáez et al. \(2011\)](#) indican una alteración sericítica con tendencia clorítica próxima a la NASC y la PAAS. La pizarra de Lousal es bastante homogénea en cuanto a su grado de alteración y sería comparable a los términos más cloríticos de Tharsis. Finalmente, los dos sondeos de Sotiel-Migollas presentan diferencias. Si bien, el GM-2 tiene un valor medio similar a Lousal, su rango de valores es más amplio, tanto hacia los términos más sericíticos como hacia los más cloríticos. En cambio, el MM-24 se inclina a mostrar un enriquecimiento en Fe-Mg.

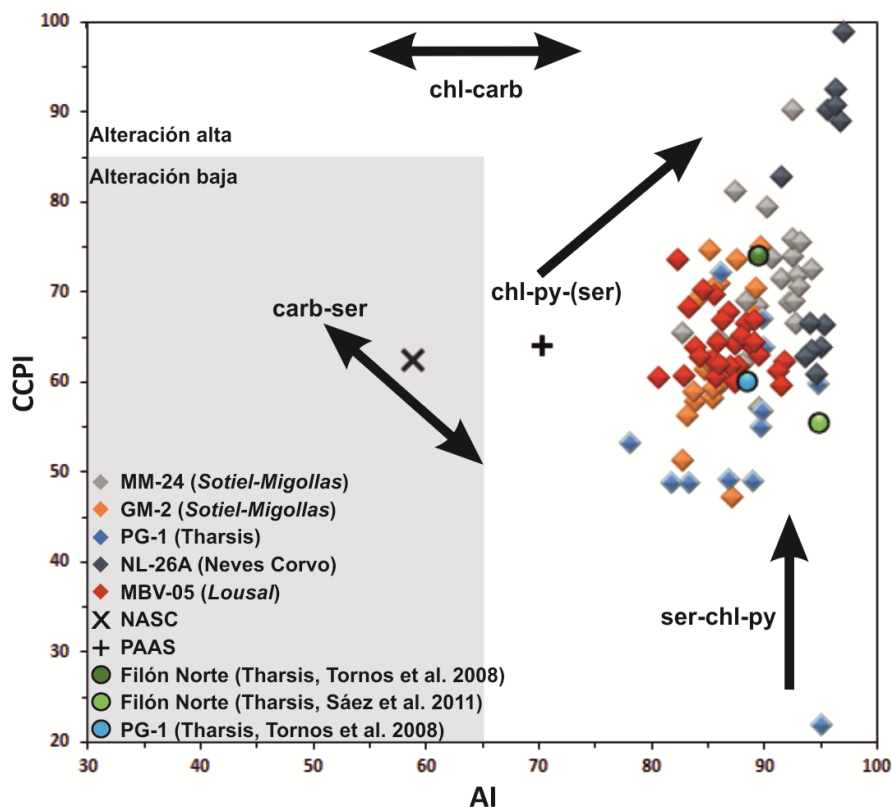


Fig 22. Diagrama comparativo entre los parámetros AI (Ishikawa et al. 1976) y CCPI (Large et al. 2001). Las flechas representan la tendencia de alteración hidrotermal de la roca. Py: Pirita. Chl: Clorita. Ser: Sericita. Carb: Carbonato. Los valores tomados de la NASC (North America Shale Composite, Condie 1993), la PAAS (Post-Archean Australian Shale, Taylor y McLennan 1985), Tornos et al. (2008) y Sáez et al. (2011) representan la media de los resultados publicados

Isótopos de carbono orgánico

Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ correspondiente a la materia orgánica extraída de la pizarra de Sotiel-Migollas oscilan en un rango muy homogéneo entre -27.6 y -25.1‰ (Tabla 6), con un contenido en materia orgánica desde 0.06 hasta 1.57%. La cantidad de C_{org} medida en el residuo se ha realizado una vez eliminada la fracción de C_{inorg} contenida mayoritariamente en carbonatos sobre la muestra total. Para calcular el C_{org} real ante posibles volátiles, humedad y otros compuestos derivados del tratamiento previo se utilizó la siguiente fórmula:

$$C_{\text{org}} \text{ real } (\mu\text{g}/\text{mg}) = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{tot}} \text{ muestra } (\text{‰}) \times C_{\text{tot}} \text{ muestra } (\%) }{\delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}} \text{ IRMS } (\text{‰}) \times C_{\text{inorg}} \text{ IRMS } (\%)}$$

Donde, $\delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}} \text{ IRMS} = -4.5\text{‰}$, y $C_{\text{inorg}} \text{ IRMS} = 5\%$.

Como era esperable, el $\delta^{13}\text{C}_{\text{tot}}$ muestra una composición menos negativa que el $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, entre -23.0 y -9.4‰, con una concentración de 0.08 a 2.16%.

Sondeo	Muestra	Prof. (m)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	N (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)	C_{org} (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{tot}}$ (‰)	C_{tot} (%)	C_{inorg} (%)	
MM-24	So-9	625.0	-2.4	0.01	-26.3	0.64	-9.4	1.52	0.88	
	So-10	626.9	-1.2	0.02	-25.9	0.52	-10.9	1.08	0.56	
	So-11	631.5	-0.2	0.02	-26.6	0.81	-11.4	1.61	0.80	
	So-12	636.2	0.6	0.04	-26.1	0.64	-11.9	1.21	0.57	
	So-13	643.5	-1.5	0.03	-26.6	0.89	-15.9	1.26	0.37	
	So-14	656.6	-0.3	0.03	-26.3	0.06	-16.8	0.08	0.02	
	So-15	657.8	0.2	0.07	-25.8	0.48	-22.6	0.48	0.00	
	So-16	660.2	8.0	0.07	-25.7	0.75	-17.8	0.95	0.20	
	So-17	662.4	8.0	0.05	-25.9	0.70	-19.8	0.79	0.10	
	So-18	669.6	12.7	0.05	-25.8	0.74	-20.3	0.82	0.08	
	So-19	678.9	5.7	0.06	-25.7	0.72	-22.3	0.73	0.01	
	So-20	683.7	12.6	0.04	-25.5	0.46	-19.3	0.53	0.08	
	So-21	697.4	7.7	0.04	-26.3	0.76	-15.3	1.11	0.35	
	So-22	702.7	11.2	0.05	-26.3	0.81	-14.7	1.24	0.43	
	So-23	707.4	5.4	0.03	-26.2	0.63	-13.5	1.06	0.42	
	So-24	712.2	5.1	0.04	-25.1	0.53	-13.3	0.89	0.36	
	So-25	726.1	7.0	0.02	-27.0	0.70	-10.8	1.46	0.76	
	So-26	732.8	-5.4	0.01	-26.4	0.49	-13.6	0.82	0.32	
	So-27	737.8	0.9	0.03	-27.6	0.64	-14.8	0.98	0.33	
	So-28	743.8	6.3	0.02	-27.6	0.45	-17.8	0.57	0.12	
	So-29	748.8	1.5	0.02	-26.5	0.45	-19.7	0.51	0.06	
	So-30	755.4	2.1	0.02	-26.7	0.41	-23.0	0.40	-0.01	
	So-31	761.9	3.4	0.03	-26.6	0.37	-20.3	0.41	0.04	
	GM-2	So-51	804.8	4.1	0.05	-25.9	1.37	-15.0	2.04	0.68
		So-52	810.4	5.5	0.04	-26.1	1.29	-16.9	1.72	0.43
		So-53	815.8	2.5	0.08	-25.6	1.41	-19.6	1.62	0.21
		So-54	820.4	9.9	0.06	-25.6	1.22	-14.9	1.84	0.62
		So-55	823.3	6.8	0.06	-25.7	1.57	-16.4	2.16	0.58

Tabla 6. Análisis isotópico y concentración de C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$) y N ($\delta^{15}\text{N}_{\text{aire}}$) de la materia orgánica extraída de la pizarra de Sotiel-Migollas. Tot: total; Org: orgánico; Inorg: inorgánico.

La comparativa entre ambos sondeos muestra un mayor contenido en C_{org} , y por lo tanto en C_{tot} , del GM-2 (1.37%) con respecto al MM-24 (0.59%). En cambio, la señal de $\delta^{13}\text{C}$ entre ellos es muy similar, variando tan solo un 0.5‰ en C_{org} y 0.3‰ en C_{tot} (Fig. 23). Existe una buena correlación entre la composición isotópica y la concentración de C_{tot} en las dos perforaciones. En el MM-24, con un total de 137 m estudiados, se aprecia una tendencia general en todas las variables hacia valores más empobrecidos con la profundidad, más marcada en C_{tot} . No existe correlación alguna con los elementos de la litogeoquímica de roca total.

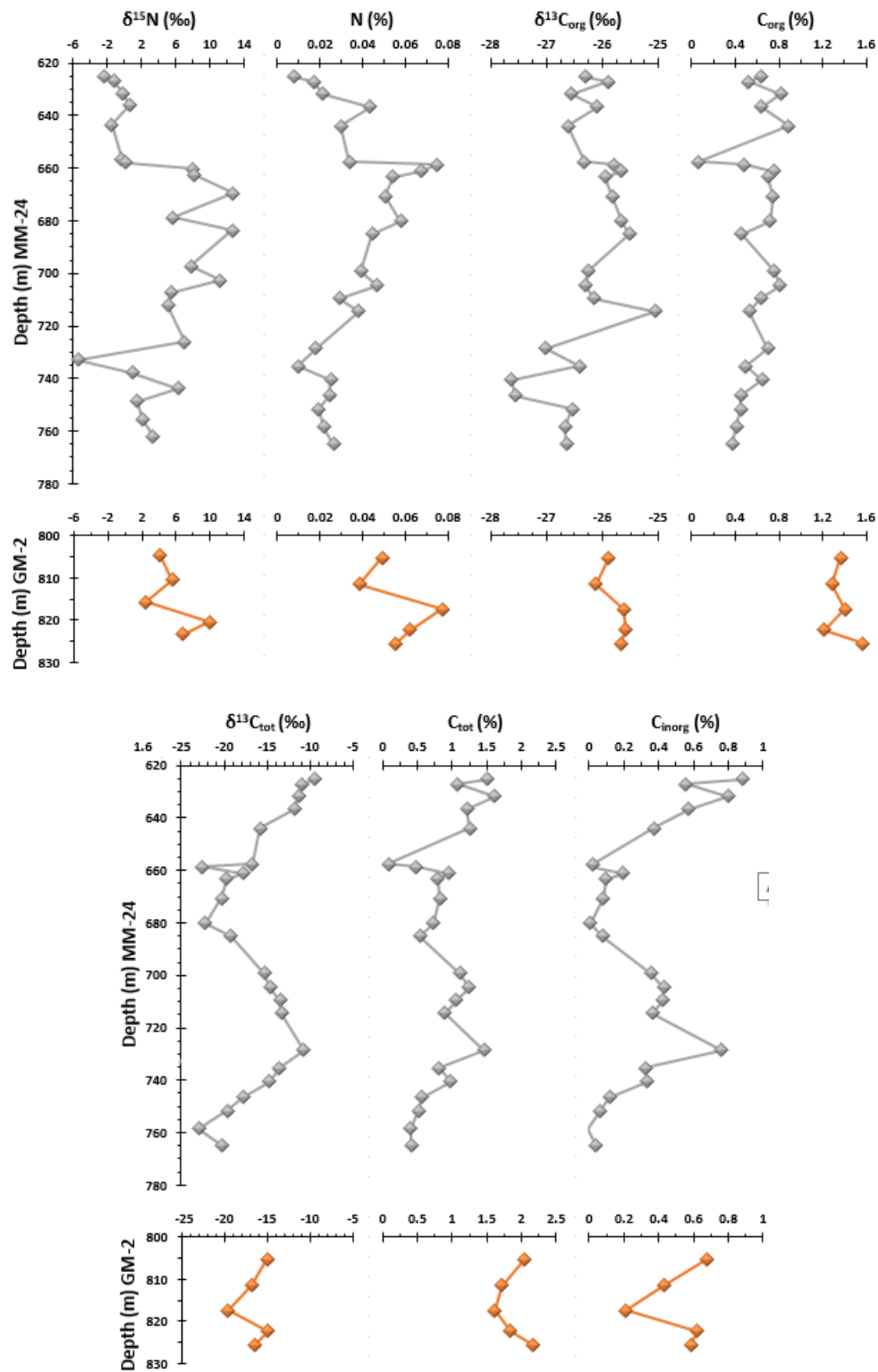


Fig 23. Distribución de isótopos y concentración de N, C_{org} y C_{tot} a demás del contenido en C_{inorg} , con la profundidad en los sondeos MM-24 y GM-2.

Isótopos de nitrógeno

Los resultados de $\delta^{15}\text{N}$ y concentración de N obtenidos por los mismos procedimientos ya descritos para C muestran unos valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre -2.4 y 12.7‰, con un valor anómalo de -5.4‰, mientras que el contenido oscila desde 0.01 a 0.08% (Tabla 6). Los resultados del sondeo GM-2 son ligeramente mayores y más homogéneos que los del MM-24, si bien del primero solo se estudió un tramo de 18.5 m (Fig. 23). No existe covariación con la litogeoquímica de roca total.

Isótopos de azufre

Los resultados de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos sobre roca total del sondeo PG-1 (Tharsis) oscilan en un amplio rango desde -28.8 hasta 3.4‰ (Tabla 7, modificado de Tornos et al. 2008).

Muestra	Prof. (m)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	S (%) ⁽¹⁾	Muestra	Prof. (m)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	S (%) ⁽¹⁾
FP-FT-440	19.80	-5.8	0.1	FP-FT-469	84.00	-27.3	1.6
FP-FT-442	26.15	-18.1	2.2	FP-FT-470	86.40	-28.8	0.8
FP-FT-448	38.65	-9.7	2.2	FP-FT-472	88.60	-27.1	0.6
FP-FT-455	55.10	-13.5	1.4	FP-FT-683	95.30	-5.1	0.1
FP-FT-462	68.50	-23.0	2.1	FP-FT-479	116.00	-3.3	0.1
FP-FT-465	77.50	-9.2	1.9	FP-FT-315	175.00	3.4	0.2

Tabla 7. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ (V-CDT) de la pizarra del sondeo PG-1 (Tharsis). (1) Tomado de Tornos et al. (2008).

Discusión

Alteración de la pizarra encajante

La alteración zonal es una característica común en muchos depósitos VMS. Los índices AI y CCPI permiten medir la intensidad del reemplazamiento de sericita y clorita, entre otros, asociada a la alteración hidrotermal en rocas próximas a los cuerpos mineralizados.

Los resultados obtenidos, especialmente del índice CCPI, en la pizarra encajante del CVS de diferentes depósitos de la FPI, además de una muestra del Grupo PQ de Tharsis, ha posibilitado discriminar de forma eficaz los diferentes grados de alteración de esta roca (Fig. 22). Los valores de CCPI oscilan en un amplio rango entre 47.3 y 99.0, con un valor anómalo de 22.0 (Tabla Suplementaria 15). Tan solo la muestra anómala, del sondeo PG-1 de Tharsis, presenta una débil alteración sericítica. El resto de muestras de este sondeo tienen una mayor alteración (CCPI=56.7;

n=11) que podría considerarse variable entre sericitica y clorítica. Hacia términos con una intensa alteración hidrotermal clorítica se encuentran el sondeo GM-2 de Sotiel (CCPI=63.5; n=19), el MBV-05 de Lousal (CCPI=64.2; n=27), el MM-24 de Sotiel (CCPI=70.2; n=23) y el NL-26A de Neves Corvo (CCPI=77.4; n=12). Los valores más altos están íntimamente asociados con la proximidad de la pizarra a la mineralización.

La menor alteración observada en la pizarra de Tharsis muy posiblemente haya facilitado una mejor preservación de biomarcadores en la roca. En cambio, la cloritización incipiente de los otros depósitos sugiere que la extracción de biomarcadores en ellos sería improbable y complicada

Aporte de materia orgánica en Tharsis y Sotiel

La comparativa entre plantas vasculares - alcanos C27, C29 y C31 - y fitopláncton y algas de origen marino - C15, C17 y C19 - viene dada por el índice TAR. Un valor alto es indicativo de aporte predominante de materia orgánica terrestre sobre marina a la cuenca, coherente con el incremento de plantas vasculares durante el Devónico ([Raiswell y Berner 1986](#)).

Como se puede comprobar en la [Figura 24](#), la distribución de valores del TAR en el sondeo PG-1 de Tharsis muestra un importante pulso a los 86.40 m (TAR≈3), coincidente con la zona mineralizada, que se corresponde con la entrada de materia orgánica terrígena a la cuenca, seguramente debido a un evento catastrófico en un bosque próximo. Inmediatamente a techo hay una drástica caída debido a que ya no existe aporte desde el continente, además de que posiblemente existió un incremento de la materia orgánica marina, con lo que el TAR desciende mucho. Hacia la parte alta del sondeo, el índice TAR aumenta paulatinamente hasta 1.5 debido a la lenta recuperación del sistema.

La relación entre los isoprenoides pristano y fitano oscila a lo largo del sondeo entre 1-1.5, salvo en la zona más profunda del sondeo donde cae a 0.9, coincidente con la muestra de pizarra perteneciente al Grupo PQ ([Fig. 24](#)). Cuando la ratio Pr/Ph está entre 1 y 3, se puede concluir que existe una mayor contribución de materia orgánica de origen algal. Un análisis más detallado

muestra un descenso brusco en dicha relación a 86.40 m asociado a un cambio hacia condiciones más reductoras.

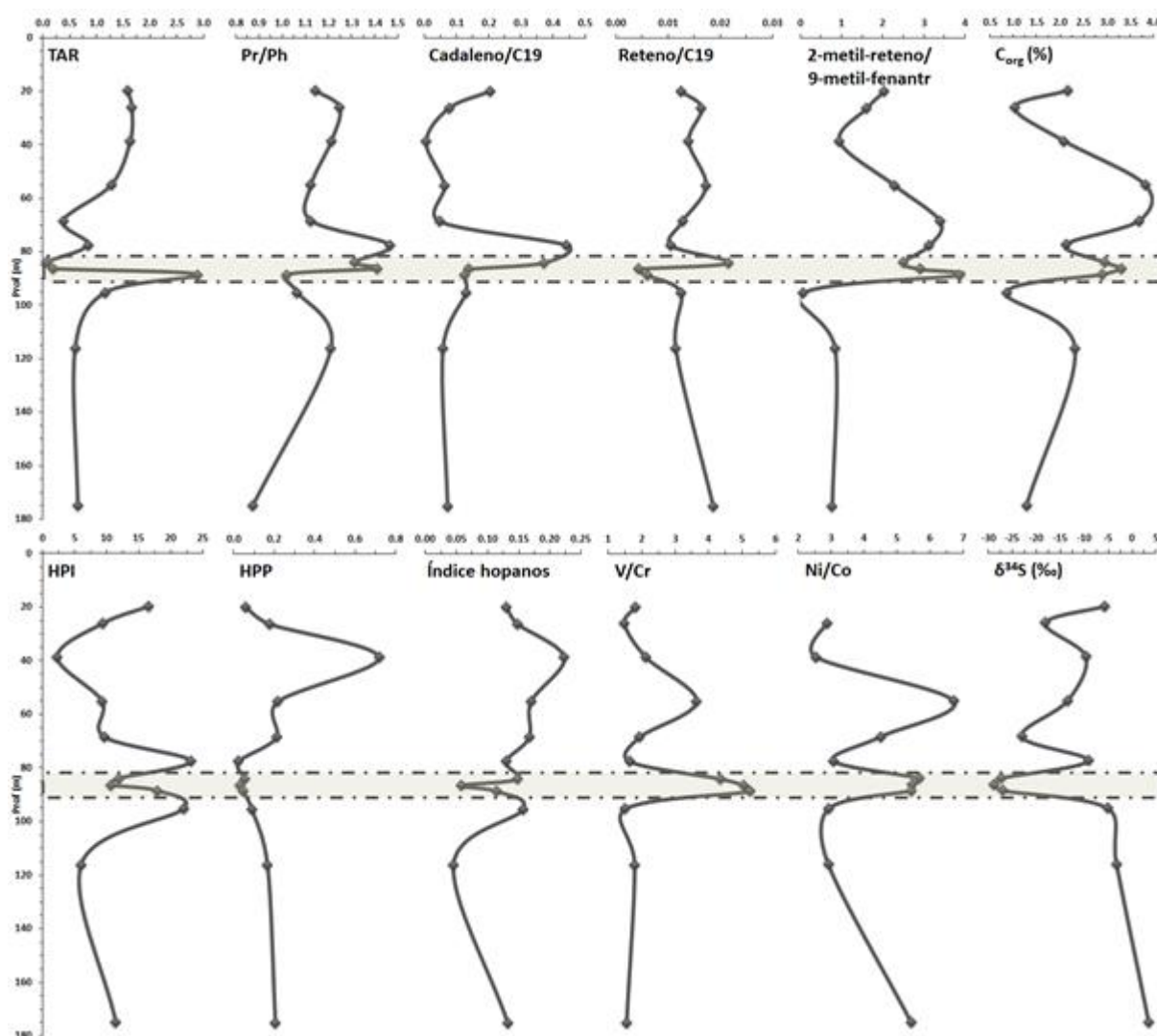


Fig 24. Relación de parámetros TAR, Pr/Ph, cadaleno/C19, reteno/C19, 2-metil-reteno/9-metil-fenantreno, C_{org} (%), HPI, HPP, índice de hopanos, V/Cr, Ni/Co y δ³⁴S (‰) con la profundidad del sondeo PG-1 (Tharsis). La zona con trama raya-punto corresponde al tramo mineralizado.

La relación entre el cadaleno y el n-alcano C19 respecto de la profundidad (Fig. 24), corrige las posibles desviaciones del cadaleno - artefactos -, de tal forma que se puedan minimizar errores provocados, presumiblemente, durante la manipulación de la muestra. Se puede observar un gran aumento a los 77.50 m seguido de un brusco descenso hasta los 88.60 m relacionado con cambios en el ecosistema que provocaron un incremento de materia orgánica procedente de plantas superiores (Velasco-Acebes et al. 2013), en consonancia con los resultados anteriores. A los 38.65 m,

inmediatamente a techo de un nivel piroclástico de 1 m de potencia, se registra un mínimo relacionado con una disminución en la entrada de materia orgánica terrígena perteneciente a un evento diferente al de la mineralización.

De forma análoga se ilustra la relación entre el reteno y el n-alcano C19 (Fig. 24). Existe un aumento de reteno en el tramo mineralizado a 84.00 m que podría estar igualmente asociado a la proliferación de gimnospermas, si bien existe un pequeño desacompañamiento con el 2-metil-reteno/9-metil-fenantreno, cuyo incremento se produce en la zona inferior de la mineralización - 88.60 m -.

Para poder percibir con mayor claridad los cambios en los biomarcadores de plantas superiores se ha representado el porcentaje total del cadaleno y reteno frente a la profundidad (Fig. 25). Esto nos permite evaluar si ambos biomarcadores pueden tener relación con contaminación actual y descartar, en su caso, ese extremo. El tramo de mayor concentración de plantas superiores, coincidente con la mineralización, se ha marcado con una línea discontinua. En esta zona pudo darse un gran cambio climático que provocó que la materia orgánica procedente de plantas superiores se incrementase en gran cantidad, hecho que podría sugerir una crisis biológica, con la destrucción de ecosistemas terrígenos, seguida de un proceso erosivo y de deposición de toda esa materia orgánica en una cuenca marina próxima. Dentro de este tramo, la proporción de cadaleno es muy superior a la de reteno entre los 75 y 100 m de profundidad, aunque entre 60 y 75 m es superior el segundo. Esto podría sugerir una variación en el ecosistema de plantas superiores que dominaban en cada estrato.

Esta extinción masiva pudo estar relacionada con el evento Hangenberg durante el Fameniense superior y, en último término, con la actividad hidrotermal dominante en la zona, lo que provocó la precipitación de los sulfuros masivos. Sin embargo, los biomarcadores no prueban si las variaciones observadas fueron consecuencia directa de un cambio climático global o bien representan un fenómeno a escala local asociado a la actividad volcánica y a la tectónica de la Faja Pirítica.

La Figura 24 también muestra la relación entre el 2-metil-reteno y el 9-metil-fenantreno -

molécula químicamente relacionada y que constituye un biomarcador inespecífico -. Esta relación corrige los posibles artefactos del 2-metil-reteno, biomarcador característico de gimnospermas (Alexander et al. 1992). Se observa un notable aumento de este en la zona mineralizada, coincidente con el incremento de cadaleno y reteno, lo que confirmaría ese gran aporte de plantas superiores sugerido en los párrafos anteriores, además de un brusco descenso próximo al nivel de piroclastos (38.65 m). La fuerte correlación entre 2-metil-reteno/9-metil-fenantreno y reteno/9-metil-fenantreno confirma que los valores de reteno están obtenidos correctamente, ya que este y 2-metil-reteno derivan del mismo precursor.

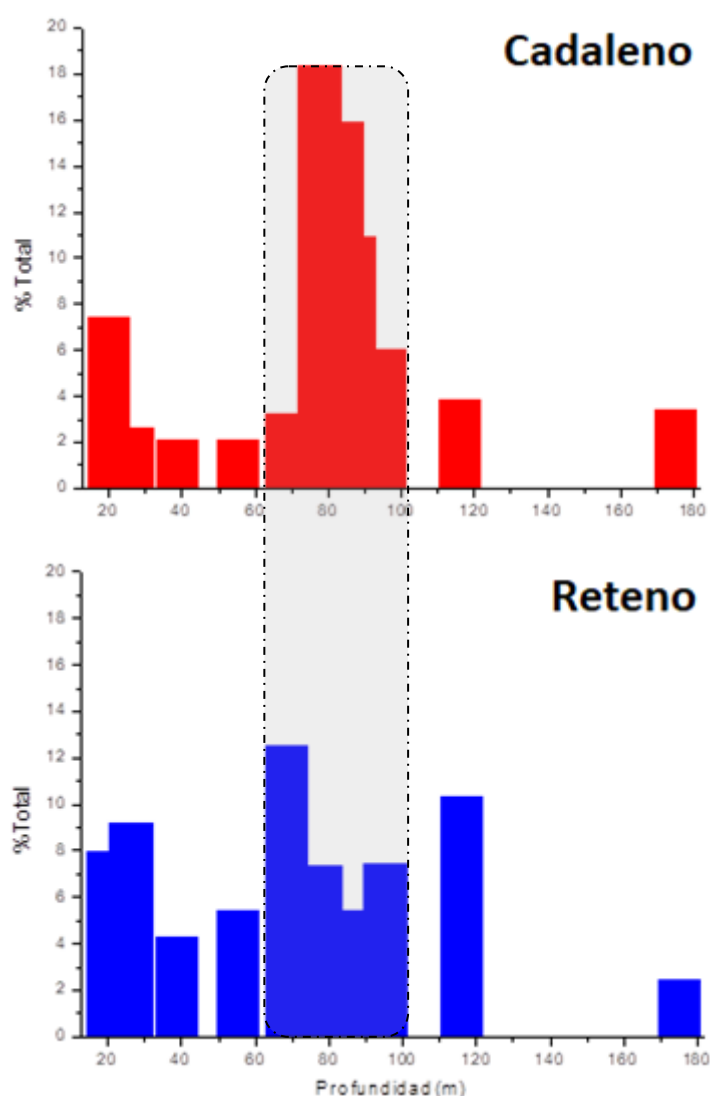


Fig 25. Variación de cadaleno, reteno y escualeno en porcentaje total en función de la profundidad.

Esta misma tendencia se observa en el índice de plantas superiores (HPI), que aumenta en cinco veces desde su valor más bajo al más alto (Fig. 24), lo que corroboraría la predisposición a una acumulación de plantas superiores en el tramo del sulfuro masivo. Es interesante señalar cómo el HPI y el TAR son consistentes con dos eventos principales: (1) asociado al evento mineralizador se produce la entrada masiva de materia orgánica terrígena procedente de plantas superiores en la cuenca, seguida de anoxia - evidenciada por una anomalía positiva de V/Cr y Ni/Co, junto con una disminución del índice de hopanos que sigue la misma tendencia que HPI y TAR -, y posterior reducción en el aporte de materiales terrígenos; y (2) asociado a un evento catastrófico que pudo destruir ecosistemas terrestres, se retorna a un ambiente óxico recuperando la entrada de sedimentos y materia orgánica procedente del continente saturando la cuenca. Tras un periodo de menor entrada de materia orgánica, los ecosistemas terrestres se recuperan al finalizar el evento de crisis biológica.

El parámetro de plantas superiores (HPP) es utilizado como marcador de cambios en la paleovegetación y se relaciona directamente con un aporte de materia orgánica procedente de gimnospermas - reteno -. No obstante, la interpretación de este parámetro es más compleja que la hecha para el HPI. El HPP está por debajo de 0.2 en toda la secuencia, excepto una anomalía de 0.7 registrada a 38.65 m, sugiriendo un cambio posterior al evento anóxico en la ecología de los ecosistemas de la cuenca.

Un primer evento catastrófico - detectable en la parte profunda del sondeo - condujo a un cambio global en el ecosistema, con destrucción de bosques de plantas vasculares (Mizukami et al. 2013) y consiguiente reducción en el HPP, como así se muestra en la zona mineralizada (86.40-95.30 m). El pico observado en la parte alta de la secuencia (38.65 m) podría tener relación con el inicio del desarrollo de grandes bosques de gimnospermas durante el Carbonífero que posteriormente dieron lugar a depósitos de carbón en cuencas equivalentes y coetáneas en la zona de Ossa-Morena (Gabaldón y Quesada 1986).

La variación del índice de hopanos (Fig. 24) puede determinar la contribución de fuente bacteriana. La mayor parte del sondeo presenta valores >0.1 , propios de bacterias. El índice de hopanos sugiere, en consonancia con los otros biomarcadores analizados, un cambio rápido en las condiciones deposicionales consistentes con la crisis biológica. Se observa un pulso inicial con aumento del índice de hopanos y disminución de la ratio Pr/Ph, consistente con un incremento en los proxies de anoxia, sugiriendo una fase de intensificación de las condiciones reductoras, seguido de una disminución brusca en el índice de hopanos y aumento de la ratio Pr/Ph. Este pulso podría ser consistente con un cambio rápido, puntual y catastrófico de las condiciones deposicionales.

El estudio de los niveles de hopanos revela que el índice de maduración basado en la epimerización de los hopanos muestra un valor constante de 0.47 en toda la serie. Este valor es consistente con la metagénesis, e incluso el metamorfismo de grado bajo, y está en la misma línea de la información suministrada por los minerales de la arcilla y la reflectividad de la vitrinita. La uniformidad en el valor de este índice nos permite asegurar que las variaciones de la serie no se deben a diferencias en la maduración térmica o enterramiento. Asimismo, la metagénesis puede explicar la dificultad para determinar biomarcadores de menor estabilidad, como el isorenieratano.

En esta sección la concentración media de C_{org} - fracción orgánica total - en la pizarra es de 2.4% (n=12), con picos a profundidades de 55.10 m, 68.50 m y en la zona mineralizada (Tabla 4 y Fig. 24). La composición isotópica de la única muestra estudiada en la investigación original - a 52.00 m de profundidad - es $\delta^{13}C_{org}=-28.2\text{‰}$ (Tornos et al. 2008). En Sotiel la cantidad media de C_{org} en el sondeo MM-24 es de 0.6% (n=23), mientras que en el GM-2 es de 1.4% (n=5; Tabla 6), con valores medios de $\delta^{13}C_{org}=-26.3\text{‰}$ y $\delta^{13}C_{org}=-25.8\text{‰}$, respectivamente, y rangos muy homogéneos (Tabla 6). La composición isotópica de la materia orgánica de ambos depósitos es compatible con una fuente dominante de organismos fotosintéticos - plantas superiores - (Schidlowski et al. 1983). En cambio, la cantidad de C_{org} preservada en esta pizarra es relativamente baja, inferior a 2.5% en gran parte de las muestras; menor de la posiblemente esperada en un contexto de destrucción de bosques en el continente próximo (Menor-Salván et al. 2010). Esto puede deberse a que una gran parte de la

materia orgánica aportada debió de ser metabolizada por microorganismos sulfato-reductores (Jørgensen 1982) en un ambiente variable subóxico/anóxico para la formación de sulfuros (Leventhal 1983; Londry y Des Marais 2003). Además, una parte de este C_{org} pudo ser destruido parcialmente por factores como la diagénesis posterior del sedimento y la entrada de fluidos hidrotermales a la cuenca.

El N total analizado en la pizarra, cuyo origen orgánico sería el mismo que el del C_{org} , tiende a ser degradado mediante descomposición térmica o biogénica durante la diagénesis, generando N inorgánico en forma de NH_3 o NH_4^+ fijado en los minerales de la arcilla - fundamentalmente illita - que forman la pizarra (Watanabe et al. 1997; Mingram et al. 2005; Boudou et al. 2008). La concentración de N en las muestras de Sotiel es relativamente uniforme y no supera el 0.08%. Presentan un amplio rango de valores de $\delta^{15}N$ (entre -5.4 y 12.7‰; Tabla 6) que se encuentran, mayoritariamente, dentro los conocidos en el registro sedimentario del Fanerozoico (entre -3 y 11‰, Kerrich et al. 2006). El valor medio de $\delta^{15}N$ en el sondeo MM-24 es 3.8‰ y en el GM-2 de 5.8‰ (Tabla 6), similares a la composición media del océano (≈ 5 ‰; Sigman et al. 1997) o la corteza (3-4‰; Kerrich et al. 2006). La complejidad del ciclo del N, debido a sus múltiples estados de oxidación y la variedad de rutas biológicas involucradas, dificulta la identificación de procesos generadores de fraccionamiento isotópico (Sweeney et al. 1978; Montoya 1994). En condiciones óxicas predominarían nitrificación - organismos diazótrofos - y asimilación, con sedimentos más empobrecidos en $\delta^{15}N$, mientras que en subóxicas destaca la desnitrificación y valores isotópicos más positivos (Altabet 2007; Quan et al. 2013). En condiciones anóxicas la fijación de N es mucho más relevante que los procesos anteriores debido a la inestabilidad del nitrato, asociándose con fraccionamientos muy pequeños y negativos - tendencia hacia $\delta^{15}N$ bajo - (Quan et al. 2013). Las variaciones isotópicas observadas en este estudio parecen reflejar una mezcla entre los valores orgánicos originales y los inorgánicos diagenéticos tardíos (Altabet 2005; Mingram et al. 2005; Boudou et al. 2008).

Condiciones redox de la cuenca

El comportamiento geoquímico de elementos traza (V, Cr, Ni, Co, Mn, Mo, U, Th, Ce y Eu) puede ser usado como herramienta para inferir el grado de oxigenación en una cuenca. Estos son incorporados principalmente al sedimento en minerales detríticos - arcillas y minerales pesados - o bien controlados por la degradación microbiana de la materia orgánica debido a cambios en las condiciones redox del medio (Calvert y Pedersen 1993). Es importante mencionar que el aporte de fluidos hidrotermales o los procesos diagenéticos posteriores pueden llegar a distorsionar la distribución de elementos traza alojados en sedimentos próximos a mineralizaciones. La aplicación de determinados marcadores y la evaluación del estado redox en rocas como la pizarra encajante de los depósitos de la FPI debe hacerse con cierta flexibilidad y no de forma estricta, siendo especialmente útil para fines comparativos dentro de la propia Faja Pirítica. A pesar de que determinados trazadores presentan una mayor consistencia que otros, ninguno es fiable a escala global, puesto que el grado de influencia redox en cualquiera de estos marcadores entre una formación y otra puede variar considerablemente (Algeo y Liu 2020). Es decir, que los valores límite estimados para una formación o conjunto de formaciones no es estrictamente aplicable a otras, especialmente aquellas de diferente edad o contextos deposicionales diferentes (cantidad de materia orgánica, minerales de la arcilla y sulfuros, concentración de TE disueltos, restricciones de la cuenca, tasa de sedimentación, variabilidad en las condiciones redox, etc; Algeo y Liu 2020).

La relación entre C_{org} y S reducido ha sido utilizada en sedimentos tanto fósiles como actuales (Leventhal 1983; Raiswell y Berner 1986; Leventhal 1995; Watanabe et al. 1997) como una herramienta para ayudar a caracterizar la oxigenación de ambientes deposicionales. Como ya se ha mencionado, en medios con O_2 escaso o ausente, la degradación y metabolismo de la materia orgánica mediante sulfato-reducción biogénica (BSR) conlleva la precipitación de sulfuros - principalmente pirita -. En estos ambientes, la formación de sulfuros por unidad de C_{org} es mayor que bajo condiciones óxicas, de forma que la ratio C_{org}/S sería baja y variable, algo muy común durante el Paleozoico (Raiswell y Berner 1986; Tornos et al. 2008). Una ratio C_{org}/S elevada sería coherente con

una mayor preservación de la materia orgánica en el sedimento, como en el caso de la pizarra de Tharsis (Fig. 26). En condiciones óxicas, la precipitación de sulfuros presenta una mayor dependencia de la cantidad de materia orgánica, por lo que la relación C_{org}/S también es muy variable, desde 0.5 hasta 2.8 (Goldhaber y Kaplan 1974; Ohmoto 1986; Raiswell y Berner 1986). La degradación de la materia orgánica por procesos diagenéticos podría limitar la aplicación de esta ratio como marcador inequívoco de condiciones ambientales originales en cuencas con una importante maduración o actividad hidrotermal ligada a la formación de depósitos minerales (Leventhal 1995).

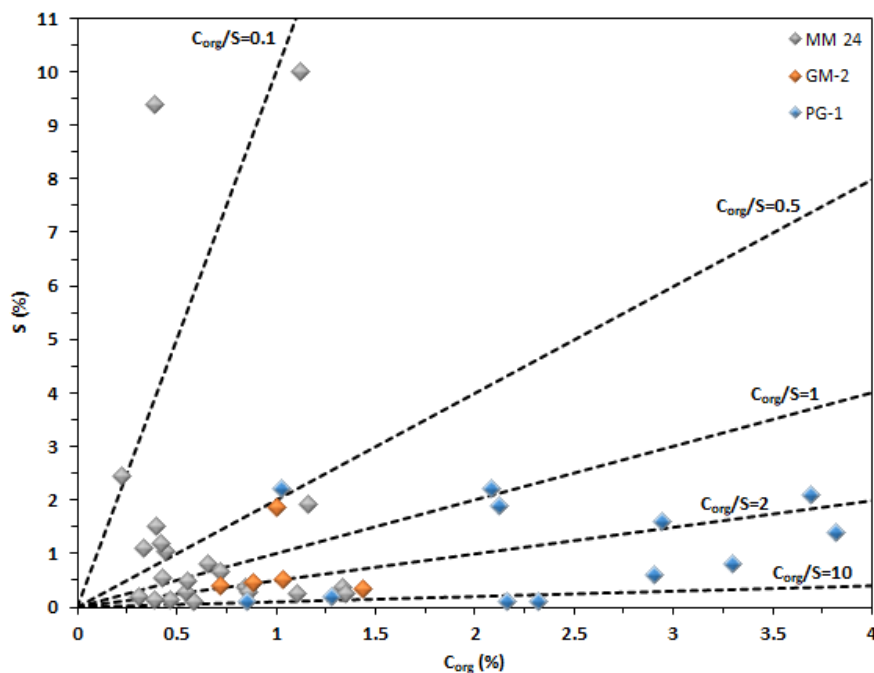


Fig 26. Relación C_{org} -S en la pizarra estudiada.

El contenido medio de S en el sondeo PG-1 de Tharsis es de 1.1% (Tabla Suplementaria 13), con una relación $C_{org}/S=7.3$ ($n=12$), mientras que en los sondeos MM-24 y GM-2 de Sotiel la cantidad de S es de 1.5% ($C_{org}/S=1.7$; $n=23$) y 0.4% ($C_{org}/S=2.8$; $n=5$), respectivamente (Tabla Suplementaria 14). En Tharsis esta distribución apoyaría la hipótesis de una gran entrada de materia orgánica preservada bajo un ambiente subóxico/anóxico, tal y como sugerían los biomarcadores y la composición isotópica del C_{org} . En la pizarra de Sotiel-Migollas el contenido en materia orgánica es sustancialmente menor que en Tharsis, lo que puede deberse a una mayor degradación de esta por diagénesis o bien a una menor cantidad en origen. Ambas secciones - GM-2 y MM-24 - parecen mostrar fluctuaciones

en las condiciones redox de la cuenca, especialmente entre óxicas y subóxicas. Las dos muestras anómalas del sondeo MM-24 que presentan una concentración de $S \approx 10\%$ están posiblemente ligadas con la presencia de lentículas de sulfuros que precipitaron bajo condiciones anóxicas, sin descartar una contribución de los fluidos hidrotermales profundos.

El V, ligado a la materia orgánica, se fija en sedimentos depositados en medios reductores, por lo que es un buen indicador de preservación de componentes orgánicos (Brumsack 1986). El Cr, por su parte, se incorpora mayoritariamente al sedimento - muy poco en sulfuros - como parte de la fracción detrítica en arcillas y, aunque parece que podría precipitar preferentemente en medios anóxicos (Calvert y Pedersen 1993), no está necesariamente influenciado por las condiciones redox (Jones y Manning 1994). Tanto el Ni como el Co parecen tener un origen dual; por un lado, el fluido hidrotermal profundo y, por otro, la materia orgánica del sedimento (Algeo y Maynard 2004; Tribouillard et al. 2006). De acuerdo a Jones y Manning (1994), en Tharsis (Tabla Suplementaria 13) habría predominado un ambiente óxico ($V/Cr < 2$ y $Ni/Co < 5$) con episodios subóxicos y anóxicos ($V/Cr > 2$ y $Ni/Co > 5$) muy marcados en el horizonte mineralizado (Fig. 24), donde los valores empobrecidos de $\delta^{34}S$ en la pizarra, que oscilan entre -28.8 y -27.1% , son inequívocos de BSR (Tabla 7 y Fig. 24). En las secuencias de Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal ambas ratios presentan valores muy homogéneos y propios de condiciones óxicas, a excepción de un valor aislado ligeramente alto de Ni/Co en Sotiel.

Las diferentes solubilidades de Mn y de Fe, y su abundancia en la pizarra, están controladas por las condiciones redox de la cuenca (Quinby-Hunt y Wilde 1994). El Mn es particularmente insoluble en ambientes óxicos, por lo que se encuentra muy empobrecido en sedimentos formados bajo anoxicidad (Calvert y Pedersen 1993; Tornos et al. 2008). La pizarra de estos depósitos muestra concentraciones muy variables de ambos elementos, por lo que su representación en la Figura 27 oscila entre los campos óxico, subóxico y anóxico. En línea con los marcadores anteriores, parece que la pizarra de Tharsis se habría depositado en un ambiente con una oxigenación más restringida que las de Sotiel, Neves Corvo y Lousal.

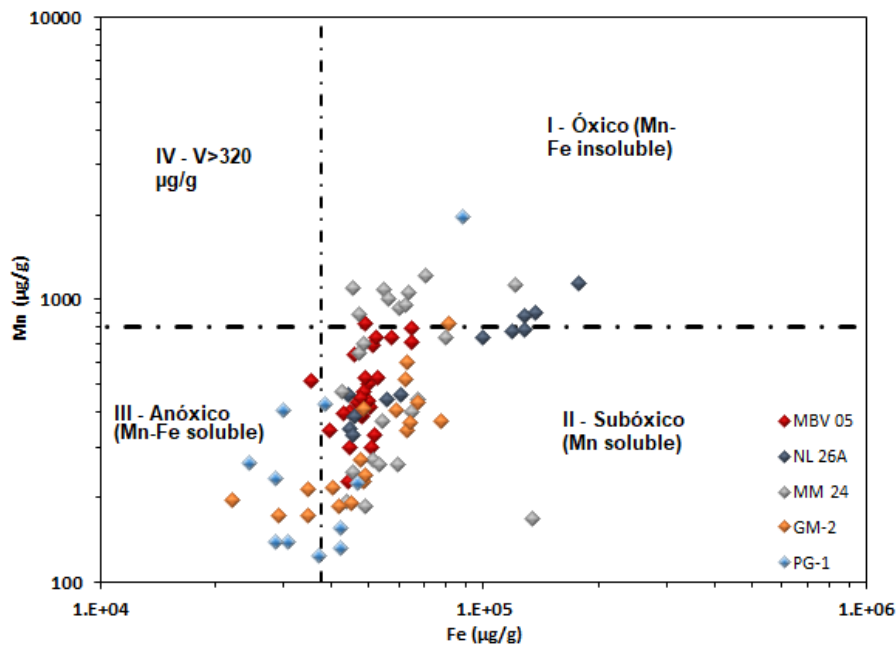


Fig 27. Relación Fe-Mn en la pizarra estudiada (modificado de [Quinby-Hunt y Wilde 1994](#) y [Tornos et al. 2008](#)). Grado I (óxico): Mn>800, Fe>37500 y V<320 µg/g. Grado II (subóxico): Mn<800, Fe>37500 y V<320 µg/g. Grado III (anóxico): Mn<800, Fe<37500 y V<320 µg/g. Grado IV (metanogénico): V>320 µg/g.

En ambientes pobres en oxígeno tanto Mo como U son reducidos ([Calvert y Pedersen 1993](#); [Algeo y Maynard 2004](#)) y se asocian mayoritariamente a materia orgánica y complejos organometálicos ([Bertine y Turekian 1973](#); [Jones y Manning 1994](#); [Tribovillard et al. 2012](#)). Debido a su mayor potencial redox, el U disuelto es el primero en fijarse en el sedimento ([Tribovillard et al. 2012](#)), y puede estar controlado por microorganismos que intervienen en la reducción de Fe⁺³ a Fe⁺² ([Algeo y Tribovillard 2009](#)). La reducción de Mo requiere la presencia de H₂S ([Algeo y Tribovillard 2009](#)), por lo que la actividad microbiana acelera el proceso. La concentración media de U en la corteza continental (2.7 µg/g, [Taylor y McLennan 1985](#)) es similar a la de la pizarra de este trabajo (3.3 µg/g; n=81); en cambio, el Mo disuelto en el océano (≈10100 µg/g, [Algeo y Lyons 2006](#)), contrasta con unos valores muy empobrecidos tanto en la corteza continental (3.7 µg/g, [Taylor y McLennan 1985](#)) como en este estudio (1.9 µg/g; n=85, excluyendo una muestra con 87.3 µg/g). El déficit de Mo en la pizarra encajante de la FPI probablemente estuvo relacionado con una alta removilización de Mo del sedimento derivada de la exhalación de fluidos hidrotermales o la diagénesis; aunque no se descarta que la concentración de Mo disuelto en la cuenca fuese menor que

en la actualidad.

La ratio U/Th aumenta con la anoxicidad del medio, puesto que el Th se comporta como elemento inmóvil concentrándose preferentemente en la fracción detrítica (Jones y Manning 1994). La pizarra de Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal presenta unos valores muy bajos (<0.32 , con una anomalía de 0.96), indicativos de medios óxicos (<1.25 ; Jones y Manning 1994).

Las anomalías de Ce (Ce/Ce^*) y Eu (Eu/Eu^*) son utilizadas como indicadores redox y para estimar la temperatura de los fluidos hidrotermales (Sverjensky 1984; German y Elderfield 1990). Los valores de Ce/Ce^* normalizados frente a la PAAS en la pizarra de este estudio presentan una ligera anomalía negativa - entre 0.91 y 0.99 (Tabla Suplementaria 14) - que se asocian a condiciones reductoras o ligeramente oxidantes con una mezcla variable entre el fluido hidrotermal y el agua de la cuenca (German y Elderfield 1990). El Eu/Eu^* presenta un rango de valores más heterogéneo - entre 0.84 y 1.42 (Tabla Suplementaria 14) - que también sugiere una mezcla de fluidos en un ambiente oscilante entre óxico y subóxico a una temperatura inferior a $250^{\circ}C$ (Sverjensky 1984; Peter 2003).

Conclusiones

El estudio de la geoquímica orgánica y la inorgánica a lo largo de una sección de pizarra del CVS de Tharsis, Faja Pirítica Ibérica, muestra una fuerte correlación en el horizonte mineralizado de sulfuros masivos entre el incremento de biomarcadores específicos de plantas superiores y marcadores redox inorgánicos - V/Cr y Ni/Co -, junto con valores de $\delta^{34}S$ en la pizarra muy empobrecidos. La precipitación de los sulfuros - principalmente pirita - estuvo íntimamente relacionada con la proliferación de actividad microbiana sulfato-reductora, que fue favorecida por la degradación de gran cantidad de materia orgánica. Esta, de origen vegetal terrestre, procedió de plantas vasculares del continente cercano tales como gimnospermas, antepasados de las coníferas. Los datos recogidos evidencian una gran crisis biológica, climática y tectónica que llevó a la destrucción de grandes bosques. Las mineralizaciones en la zona sur de la FPI - Struniense, ≈ 359 Ma - son coetáneas con el evento Hangenberg de extinciones masivas en el Fameniense superior más

terminal - límite Devónico-Carbonífero -, por lo que se puede concluir una incidencia directa de este evento durante la formación de los depósitos, al menos a nivel local.

El uso de trazadores paleoambientales como C_{org}/S , V/Cr , Ni/Co , $Fe-Mn$, Mo , U , U/Th , Ce/Ce^* y Eu/Eu^* en varios sondeos de Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal se ha presentado como una herramienta útil para caracterizar las condiciones de oxigenación en las que se depositó la pizarra encajante. Los marcadores estudiados en Tharsis sugieren un ambiente con múltiples fluctuaciones entre óxico y subóxico que, en la zona de la mineralización, cambia súbitamente hacia condiciones anóxicas. En cambio, las secuencias pizarrosas de Sotiel, Neves Corvo y Lousal presentan una distribución de marcadores mucho más homogénea, con oscilaciones menores entre los campos óxico y subóxico. Tan solo un pequeño número de muestras de pizarra del sondeo GM-2 de Sotiel cae en el campo anóxico según el contenido en $Fe-Mn$. La aplicación de estos trazadores en sistemas con una importante contribución de fluidos hidrotermales o diagénesis posterior debe realizarse con cautela ya que pueden distorsionar la interpretación de dichos marcadores.

De acuerdo al índice de alteración CCPI, la pizarra de Tharsis presenta una alteración hidrotermal variable entre sericítica y clorítica, a excepción de una muestra anómala con una débil alteración sericítica. Mayoritariamente, la pizarra de los otros tres depósitos tiene una incipiente alteración clorítica. Esto sustentaría, por un lado, la preservación de biomarcadores de plantas superiores en Tharsis y, por otro, la relevancia que adquiere la exhalación de fluidos hidrotermales en la cuenca, confirmando así la precaución con la que deben interpretarse los resultados de trazadores redox obtenidos.

Referencias

Alexander R, Larcher AV, Kagi, RI, Price, PL (1992) An oil source correlation study using age specific plant derived aromatic biomarkers. En: Moldowan JM, Albrecht P y Philp RP (eds) Biological markers in sediments and petroleum. Prentice Hall. Estados Unidos, pp 411.

- Algeo TJ (2004) Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater? *Geology* 32:1057-1060.
- Algeo TJ, Maynard JB (2004) Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem Geol* 206:289-318.
- Algeo TJ, Lyons TW (2006) Mo–total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography* 21:PA1016.
- Algeo TJ, Tribovillard N (2009) Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chem Geol* 268:211-225.
- Algeo TJ, Liu J (2020) A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis. *Chem Geol* 540:119549.
- Altabet MA (2005) Isotopic tracers of the marine nitrogen cycle: present and past. En: Volkman JK (ed) *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA*. Springer, Berlín, pp 251–293.
- Bastow TP, Singh RK, van Aarssen BGK, Alexander R, Kagi RI (2001) 2-Methylretene in sedimentary material: a new higher plant biomarker. *Org Geochem* 32:1211-1217.
- Bertine KK, Turekian KK (1973) Molybdenum in marine deposits. *Geochim Cosmochim Acta* 37:1415-1434.
- Bhatia MR, Crook KAW (1986) Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contrib Mineral Petrol* 92:181-193.
- Boudou JP, Schimmelmann A, Ader M, Mastalerz M, Sebilo M, Gengembre L (2008) Organic nitrogen chemistry during low-grade metamorphism. *Geochim Cosmochim Acta* 72:1199-1221.
- Bourbonniere RA, Meyers PA (1996) Anthropogenic influences on hydrocarbon contents of sediments deposited in eastern Lake Ontario since 1800. *Environ Geol* 28:22-28.
- Brocks JJ, Grosjean E, Logan GA (2008) Assessing biomarker syngeneity using branched alkanes with quaternary carbon (BAQCs) and other plastic contaminants. *Geochim Cosmochim Acta* 72:871-888.

Brumsack HJ (1986) The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. En: Summerhayes CP, Shakleton NJ (eds) North Atlantic Palaeoceanography. Geol Spec Publ 2. Blackwell, Oxford, pp 447-462.

Budzinski H, Garrigues P, Connan J, Devillers J, Domine D, Radke M, Oudins JL (1995) Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochim Cosmochim Acta* 59:2043-2056.

Calvert SE, Pedersen TF (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geol* 113:67-88.

Caplan ML, Bustin RM (1999) Devonian–Carboniferous Hangenberg mass extinction event, widespread organic-rich mudrock and anoxia: causes and consequences. *Palaeogeogr Palaeoclimatol* 148:187-207.

Condie KC (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chem Geol* 104:1-37.

Connan J, Cassou AM (1980) Properties of gases and petroleum lipids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim Cosmochim Acta* 44:1-23.

Correa Maya CA (2012) Marcadores biológicos, extracción y usos. *Revista Universidad EAFIT* 32:97-108.

Didyk BM, Simoneit BRT, Brassell SC, Eglinton G (1978) Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272:216-222.

Diefendorf AF, Freeman KH, Wing SL, Graham HV (2011) Production of n-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past. *Geochim Cosmochim Acta* 75:7472-7485.

Diefendorf AF, Freeman KH, Wing SL (2014) A comparison of terpenoid and leaf fossil vegetation proxies in Paleocene and Eocene Bighorn Basin sediments. *Org Geochem* 71:30-42.

- Fernández-Remolar DC, Harir M, Carrizo D, Schmitt-Kopplin P, Amils R (2018) Productivity contribution of Paleozoic woodlands to the formation of shale-hosted massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt (Tharsis, Spain). *J Geophys Res-Biogeosci* 123:1017-1040.
- Freeman KH, Colarusso LA (2001) Molecular and isotopic records of C4 grassland expansion in the late miocene. *Geochim Cosmochim Acta* 65:1439-1454.
- French KL, Sepúlveda J, Trabucho-Alexandre J, Gröcke DR, Summons RE (2014) Organic geochemistry of the early Toarcian oceanic anoxic event in Hawsker Bottoms, Yorkshire, England. *Earth Planet Sc Lett* 390:116-127.
- Gabaldón V, Quesada C (1986) Exemples de bassins houillers limniques du sud-ouest de la Péninsule Ibérique: Évolution sédimentaire et contrôle structural. *Mem S Geo F* 149:27-36.
- García JA, Sánchez JA, Guzmán MA (1999) Esteranos y terpenos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *J Mex Chem Soc* 43:1-6.
- German CR, Elderfield H (1990) Application of the Ce anomaly as a paleoredox Indicator: The ground rules. *Paleoceanography* 5:823-833.
- Goldhaber MB, Kaplan IR (1974) Mechanisms of sulfur incorporation and isotopic fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Mar Chem* 9:95-143.
- Goossens H, de Leeuw JW, Schenck PA, Brassell SC (1984) Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312:440-442.
- Grob. RL, Barry EF (2004) *Modern practice of gas chromatography*. Wiley- Interscience. 1064 pp.
- Hatch JR, Leventhal JS (1992) Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chem Geol* 99:65-82.
- Hautevelle Y, Michels R, Malartre F, Trouiller A (2006) Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Org Geochem* 37:610-625.

Hollerbach A, Dehmer J (1994) Diagenesis of organic matter. En: Wolf KH, Chilingarian GV (eds) *Developments in Sedimentology* 51. Elsevier, pp 309-359.

Ishikawa Y, Sawaguchi T, Iwaya S, Horiuchi M (1976) Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on modes of volcanism of underlying dacite and alteration haloes. *Mining Geol*, 26:105-117.

Johnson JG, Klapper G, Sandberg CA (1985) Devonian eustatic fluctuations in Euramerica. *Geol Soc Am Bull* 96:567–587.

Jones B, Manning DAC (1994) Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem Geol* 111:111-129.

Jørgensen BB (1982) Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction. *Nature* 296:643-645.

Kaiser SI, Steuber T, Becker RT (2008) Environmental change during the Late Famennian and Early Tournaisian (Late Devonian–Early Carboniferous): implications from stable isotopes and conodont biofacies in southern Europe. *Geol J* 43:241-260.

Kerrick R, Jia Y, Manikyamba C, Naqvi SM (2006) Secular variations of N-isotopes in terrestrial reservoirs and ore deposits. *Geol Soc Am Mem* 198:81-104.

Large RR, Gemmell JB, Paulick H, Huston DL (2001) The alteration box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and lithogeochemistry associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Econ Geol* 96:957-971.

Le Métayer P, Grice K, Chow CN, Caccetta L, Maslen E, Dawson D, Fusetti L (2014) The effect of origin and genetic processes of low molecular weight aromatic hydrocarbons in petroleum on their stable carbon isotopic compositions. *Org Geochem* 72:23-33.

Leventhal JS (1983) An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochim Cosmochim Acta* 47:133-137.

Leventhal JS (1995) Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 59:1207-1211.

Londry KL, Des Marais DJ (2003) Stable carbon isotope fractionation by sulfate-reducing bacteria. *Appl Environ Microb* 69:2942-2949.

Luz F, Mateus A, Figueiras J, Tassinari CCG, Ferreira E, Gonçalves L (2019) Recognizing metasedimentary sequences potentially hosting concealed massive sulfide accumulations in the Iberian Pyrite Belt using geochemical fingerprints. *Ore Geol Rev* 107:973-998.

Luz F, Mateus A, Rosa C, Figueiras J (2020) Geochemistry of Famennian to Visean metapelites from the Iberian Pyrite Belt: Implications for provenance, paleo-redox conditions and vectoring to massive sulfide deposits. *Nat Resour Res*.

Marynowski L, Filipiak P (2007) Water column euxinia and wildfires evidence during deposition of Upper Famennian Hangenberg event horizon from the Holy Cross Mountains (central Poland). *Geol Mag* 144:569-595.

Marynowski L, Filipiak P, Zatoń M (2010) Geochemical and palynological study of the Upper Famennian Dasberg event horizon from the Holy Cross Mountains (central Poland). *Geol Mag* 147:527-550.

Marynowski L, Kurkiewicz S, Rakociński M, Simoneit BRT (2011) Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale. *Chem Geol* 285:144-156.

Marynowski L, Zatoń M, Rakociński M, Filipiak P, Kurkiewicz S, Pearce TJ (2012) Deciphering the upper Famennian Hangenberg Black Shale depositional environments based on multi-proxy record. *Palaeogeogr Palaeoclimatol* 346-347:66-86.

McLaren DJ, Goodfellow WD (1990) Geological and biological consequences of giant impacts. *Annu Rev Earth Planet Sci* 18:123-171.

Medeiros PM, Simoneit BRT (2007) Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research. *J Sep Sci* 30:1516-1536.

Menor-Salván C, Tornos F, Fernandez-Remolar DC, Amils R (2010) Association between catastrophic paleovegetation changes during Devonian-Carboniferous boundary and the formation of giant massive sulfide deposits. *Earth Planet Sc Lett* 299:398-408.

Mingram B, Hoth P, Lüders V, Harlov D (2005) The significance of fixed ammonium in Palaeozoic sediments for the generation of nitrogen-rich natural gases in the North German Basin. *Int J Earth Sci: Geol Rundsch* 94:1010-1022.

Mizukami, T, Kaiho, K, Oba, M (2013) Significant changes in land vegetation and oceanic redox across the Cretaceous/Paleogene boundary. *Palaeogeogr Palaeocl* 369:41-47.

Montoya JP (1994) Nitrogen isotope fractionation in the modern ocean: Implications for the sedimentary record. En: Zahn R, Pedersen TF, Kaminski MA, Labeyrie L (eds) *Carbon cycling in the glacial ocean: Constraints on the ocean's role in global change: Quantitative approaches in paleoceanography*. Springer, Berlín, 259-279.

Myrow PM, Strauss JV, Creveling JR, Sicard KR, Ripperdan R, Sandberg CA, Hartenfels S (2011) A carbon isotopic and sedimentological record of the latest Devonian (Famennian) from the Western U.S. and Germany. *Palaeogeogr Palaeocl* 306:147-159.

Ohmoto H (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Rev Min Geochem* 16:491-559.

Ortiz JE, García MJ, Rodríguez Gallego JL (2003) Biomarcadores y su utilidad en la evaluación de la biodegradación del petróleo. 41-45.

Peter J (2003) Ancient iron formations: their genesis and use in the exploration for stratiform base metal sulphide deposits, with examples from the Bathurst Mining Camp. En: Lentz DR (ed) *Geochemistry of sediments and sedimentary rocks: evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments*. Geological Association of Canada, 145-176.

Peters K, Walters C, Moldowan J (2004a). *The biomarker guide. Volume 1: Biomarkers and isotopes in the environment and human history*. Cambridge: Cambridge University Press. 492 pp.

Peters K, Walters C, Moldowan J (2004b). *The biomarker guide. Volume 2: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history*. Cambridge: Cambridge University Press. 704 pp.

Powell TG (1988) Pristane/phytane ratio as environmental indicator; discussion and reply. *Nature* 333:604.

Quan TM, Adigwe EN, Riedinger N, Puckette J (2013) Evaluating nitrogen isotopes as proxies for depositional environmental conditions in shales: Comparing Caney and Woodford Shales in the Arkoma Basin, Oklahoma. *Chem Geol* 360-361:231-240.

Quinby-Hunt MS, Wilde P (1994) Thermodynamic zonation in the black shale facies based on iron-manganese-vanadium content. *Chem Geol* 113:297-317.

Racka M, Marynowski L, Filipiak P, Sobstel M, Piszczowska A, Bond DPG (2010). Anoxic Annulata Events in the Late Famennian of the Holy Cross Mountains (Southern Poland): Geochemical and palaeontological record. *Palaeogeogr Palaeoclimatol* 297:549-575.

Raiswell R, Berner RA (1986) Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochim Cosmochim Acta*, 50:1967-1976.

Risatti JB, Rowland SJ, Yan DA, Maxwell JR (1984) Stereochemical studies of acyclic isoprenoids-XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributors to sediments. *Org Geochem* 6:93-104.

Rakociński M, Marynowski L, Piszczowska A, Bełdowski J, Siedlewicz G, Zatoń M, Perri MC, Spalletta C, Schönlaub HP (2020) Volcanic related methylmercury poisoning as the possible driver of the end-Devonian Mass Extinction. *Sci Rep* 10:7344.

Robinson BW, Kusakabe M (1975), Quantitative preparation of sulfur dioxide for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analyses from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Anal Chem* 47:1178–1181.

Sallan LC, Coates MI (2010) End-Devonian extinction and a bottleneck in the early evolution of modern jawed vertebrates. *P Natl Acad Sci USA* 107:10131–10135.

Schidlowski M, Hayes JM, Kaplan IR (1983) Isotopic Influences of ancient biochemistries: Carbon, sulfur, hydrogen, and nitrogen. En: Schopf JW (ed) *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution*. Princeton University Press, 149-184.

Sepkoski JJ (1996) Patterns of Phanerozoic extinction: a perspective from global data bases. En: Walliser OH (ed) *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. Springer, Berlín, 35-51.

Sigman DM, Altabet MA, Francois R, McCorkle DC, Gaillard JF (1999) The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments. *Paleoceanography* 14:118-134.

Simoneit BRT (1985) Cyclic terpenoids in the geosphere. En: Johns RB (ed) *Methods in Geochemistry and Geophysics* 25. Elsevier, 43-99.

Simoneit BRT (2002) Molecular indicators (biomarkers) of past life. *Anat Rec* 268:186-195.

Simoneit BRT, Grimalt JO, Wang TG, Cox RE, Hatcher PG, Nissenbaum A (1986) Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil Woods, ambers and coals. *Org Geochem* 10:877-889.

Sun SS, McDonough WF (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol Soc Spec Publ* 42:313-345.

Sverjensky DA (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sc Lett* 67:70-78.

Sweeney RE, Liu KK, Kaplan IR (1978) Oceanic nitrogen isotopes and their use in determining the source of sedimentary nitrogen. *DSIR Bull* 220: 9-26.

Taylor SR, McLennan SM (1985) *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell. Oxford. 328 pp.

ten Haven HL, Rullkötter J, de Leeuw JW, Damsté JSS (1987) Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330:641-643.

ten Haven HL, Rullkötter J, de Leeuw JW, Damsté, JSS (1988) Pristane/phytane ratio as environmental indicator; discussion and reply. *Nature* 333:604.

Tissot BP, Welte DH (1984) *Petroleum formation and occurrence*. Springer, Berlín. 699 pp.

Tornos F (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 28:259-307.

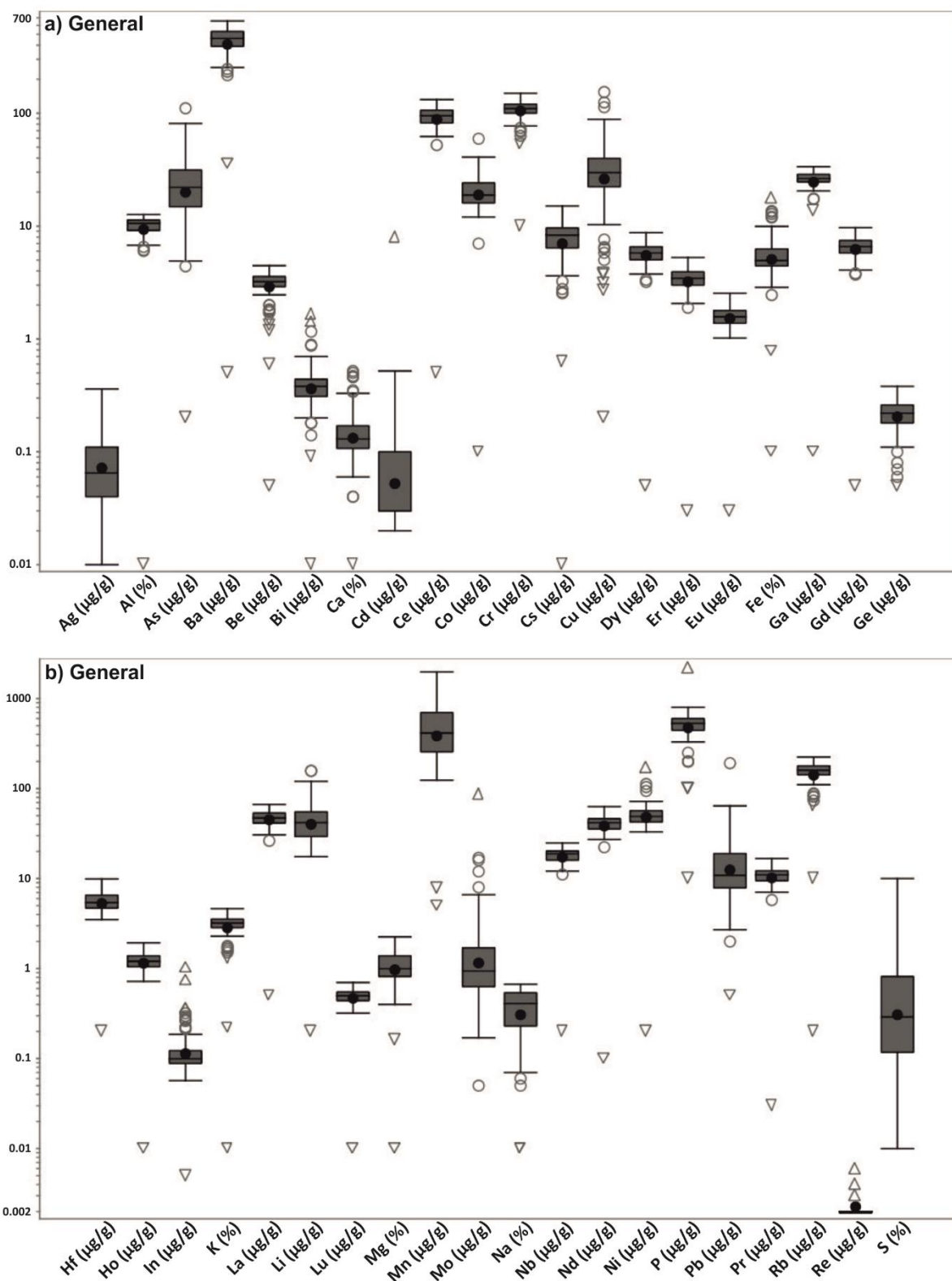
Tornos F, González Clavijo E, Spiro B (1998) The Filon Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineral Deposita* 33:150-169.

- Tornos F, Conde C, Solomon M, Spiro B (2003) Effects of oxic/anoxic seafloor on the formation and preservation of shale-hosted massive sulphides, Iberian Pyrite Belt. 7th SGA Biennial Meeting. Atenas, 191-194.
- Tornos F, Solomon M, Conde C, Spiro B (2008) Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt: Geological, litho-geochemical, and stable isotope evidence for deposition in a brine pool. *Econ Geol* 103:185-214.
- Treibs A (1934a) Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias. *Liebigs Ann Chem* 509:103-114.
- Treibs A (1934b) Chlorophyll- und Hämin-derivate in bituminösen Gesteinen. Erdölen. Erdwachsen und Asphalten. Ein Beitrag zur Entstehung des Erdöls. *Liebigs Ann Chem* 510:4262.
- Tribovillard N, Algeo TJ, Lyons TW, Riboulleau A (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem Geol* 232:12-32.
- Tribovillard N, Algeo TJ, Baudin F, Riboulleau A (2012) Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum–uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography. *Chem Geol* 324-325:46-58.
- van Aarssen BGK, Alexander R, Kagi RI (1996) The origin of Barrow sub-basin crude oils: a geochemical correlation using land-plant biomarkers. *APPEA J* 36:465-476.
- van Aarssen BGK, Alexander R, Kagi RI (2000) Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Geochim Cosmochim Acta* 64:1417-1424.
- Velasco-Acebes J, Menor-Salván C, Gismera-Díez S, Tornos F (2013) Vascular plant materials control the formation of shale-hosted massive sulphides in the Iberian Pyrite Belt. 12th SGA Biennial Meeting. Uppsala, 594-597.
- Volkman JK, Maxwell JR (1986) Acyclic isoprenoids as biological markers. En: Johns RB (ed) *Biological markers in the sedimentary record*. Elsevier, 1-42.
- Walliser OH (1996) Global events in the Devonian and Carboniferous. En: Walliser OH (ed) *Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*. Springer, Berlín, 225-250.

Wang C, Du J, Wang W, Wu B, Zhou X (2012) Distribution and isomerization of terpanes in pyrolyzates of lignite at high pressures and temperatures. *J Pet Geol* 35:377-387.

Watanabe K, Naraoka H, Wronkiewicz DJ, Condie KC, Ohmoto H (1997) Carbon, nitrogen, and sulfur geochemistry of Archean and Proterozoic shales from the Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochim Cosmochim Acta* 61:3441-3459.

Material suplementario



anómalos. Estas anomalías o *outliers* aparecen como círculos - más de $1.5 \cdot (Q3-Q1)$ - y triángulos blancos - más de $3.0 \cdot (Q3-Q1)$ -.

Fig Suplementaria 1 (continuación)

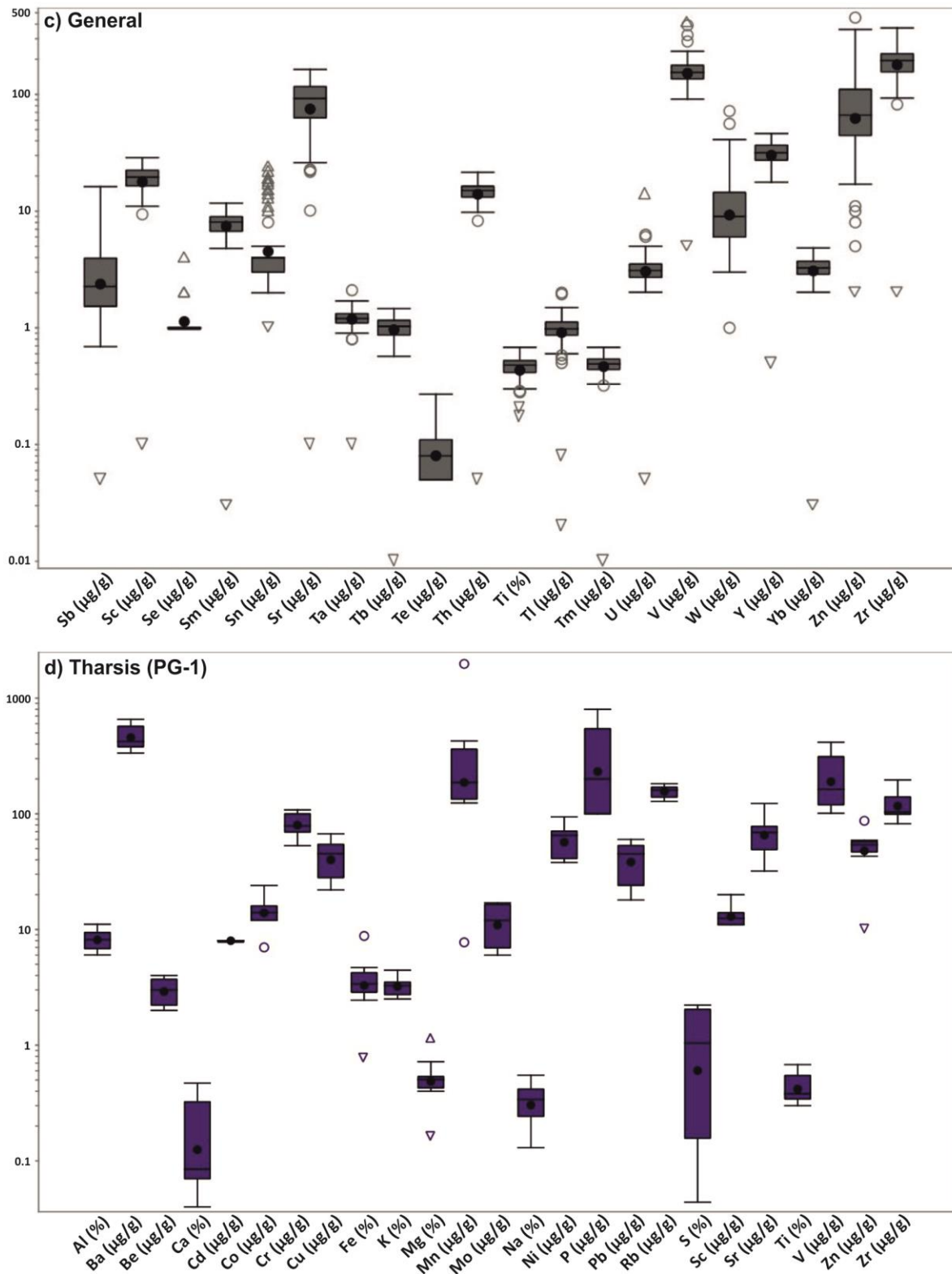


Fig Suplementaria 1 (continuación)

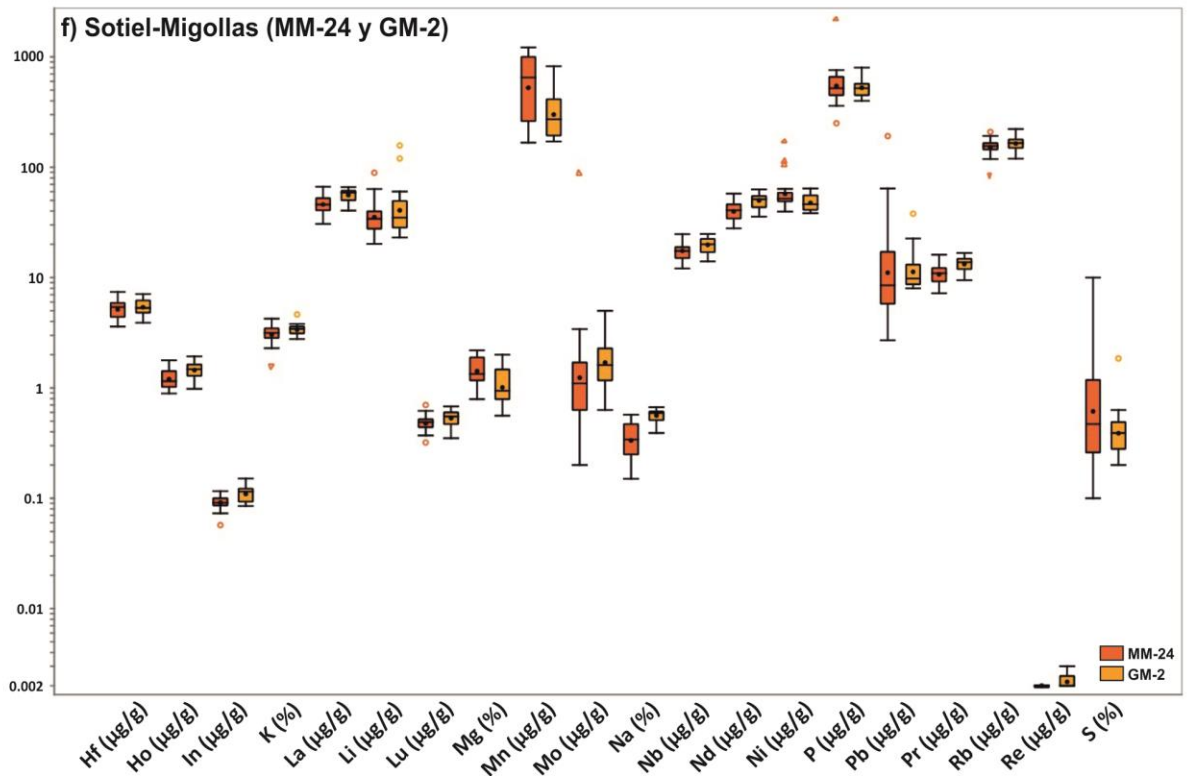
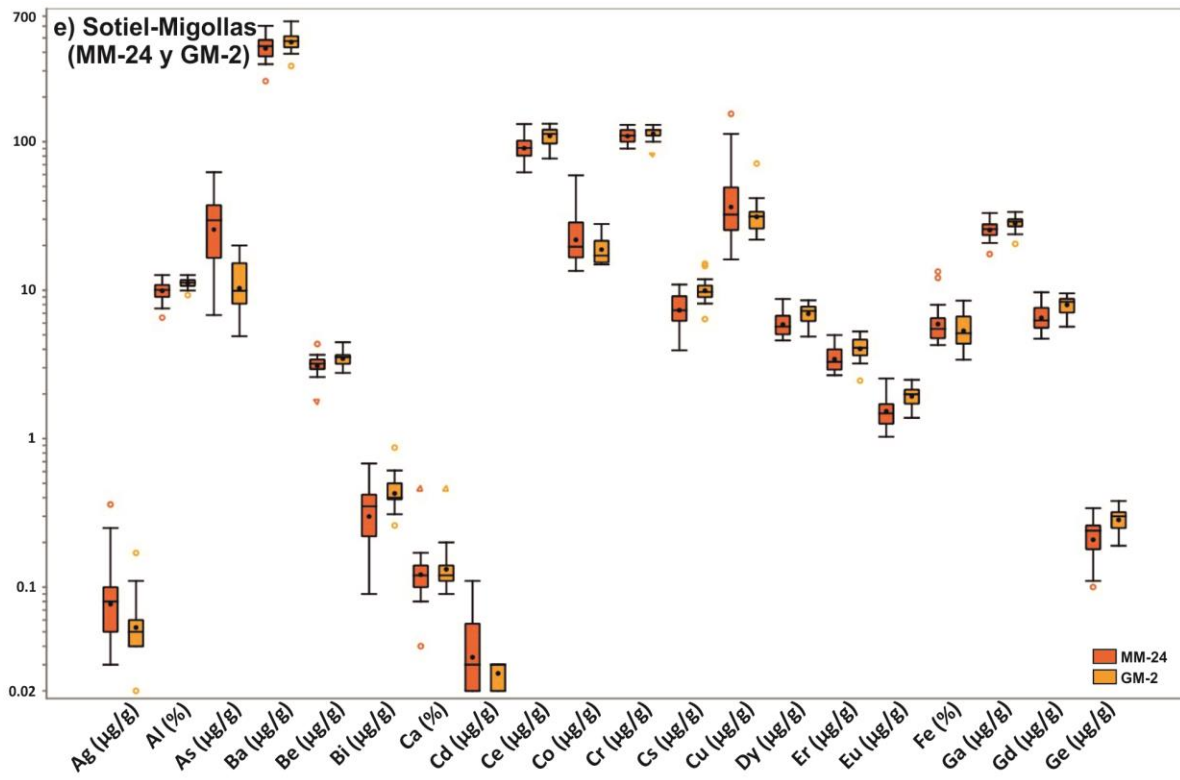


Fig Suplementaria 1 (continuación)

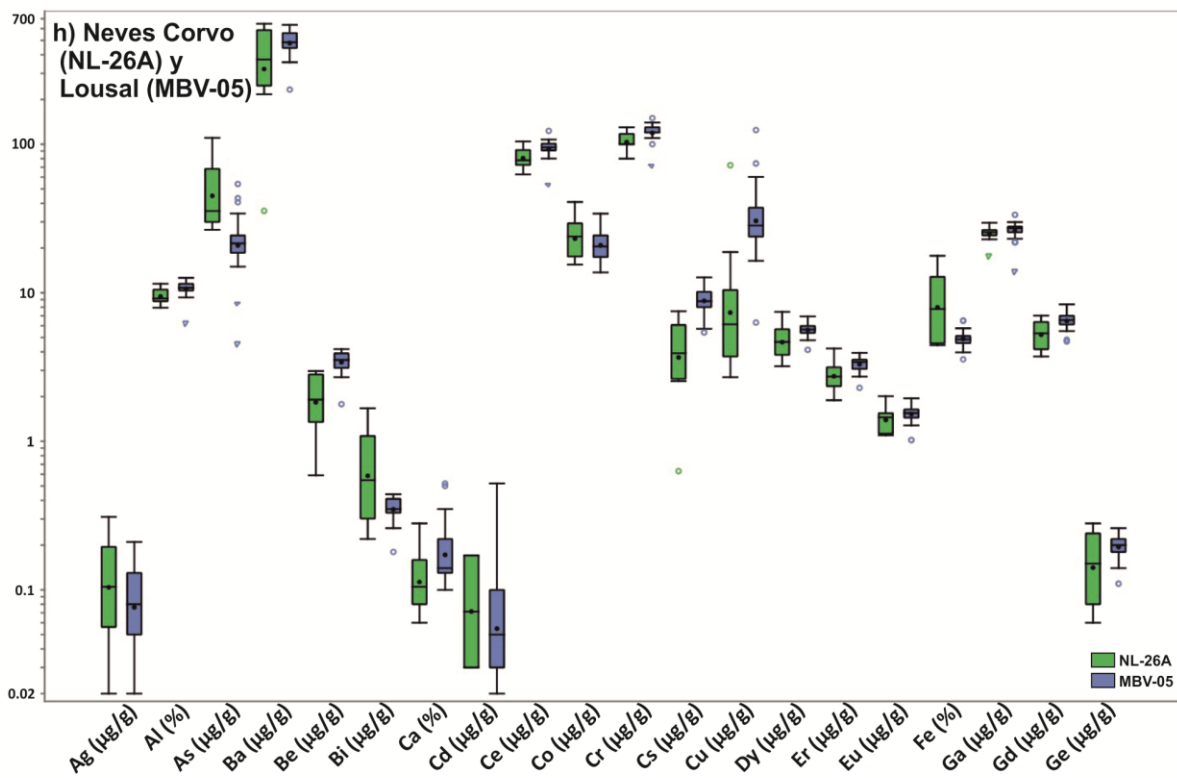
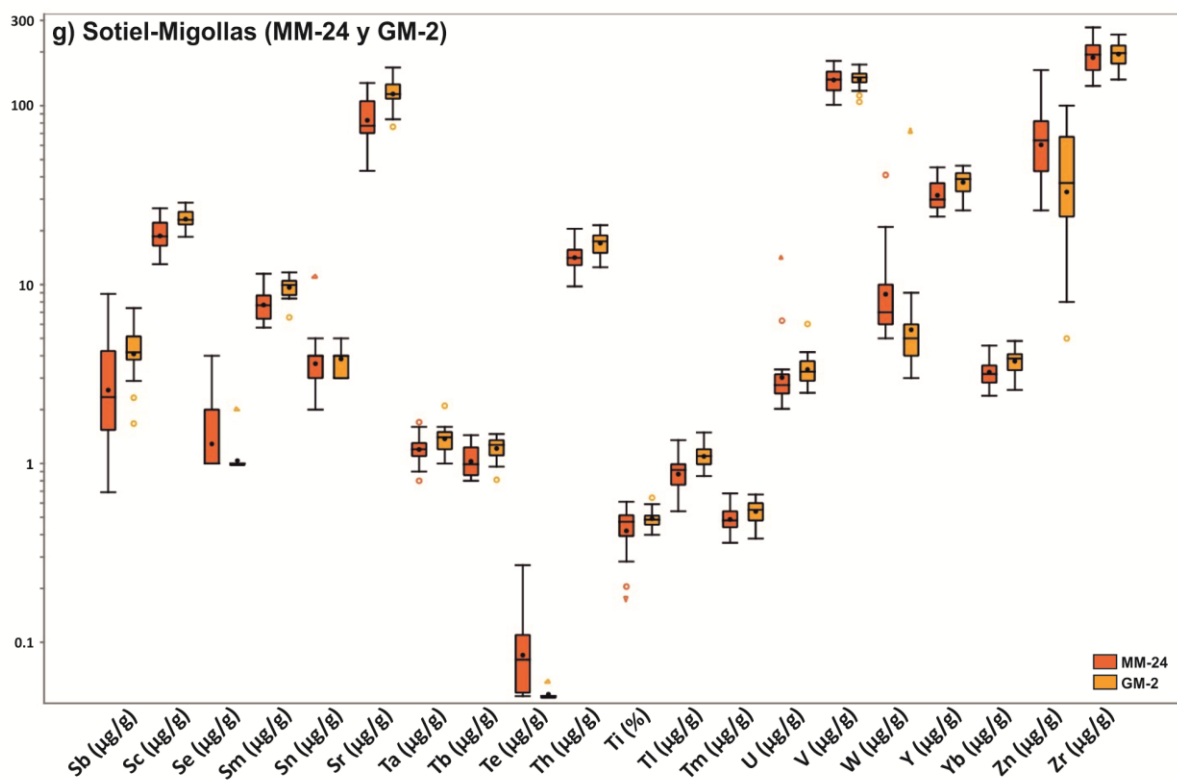
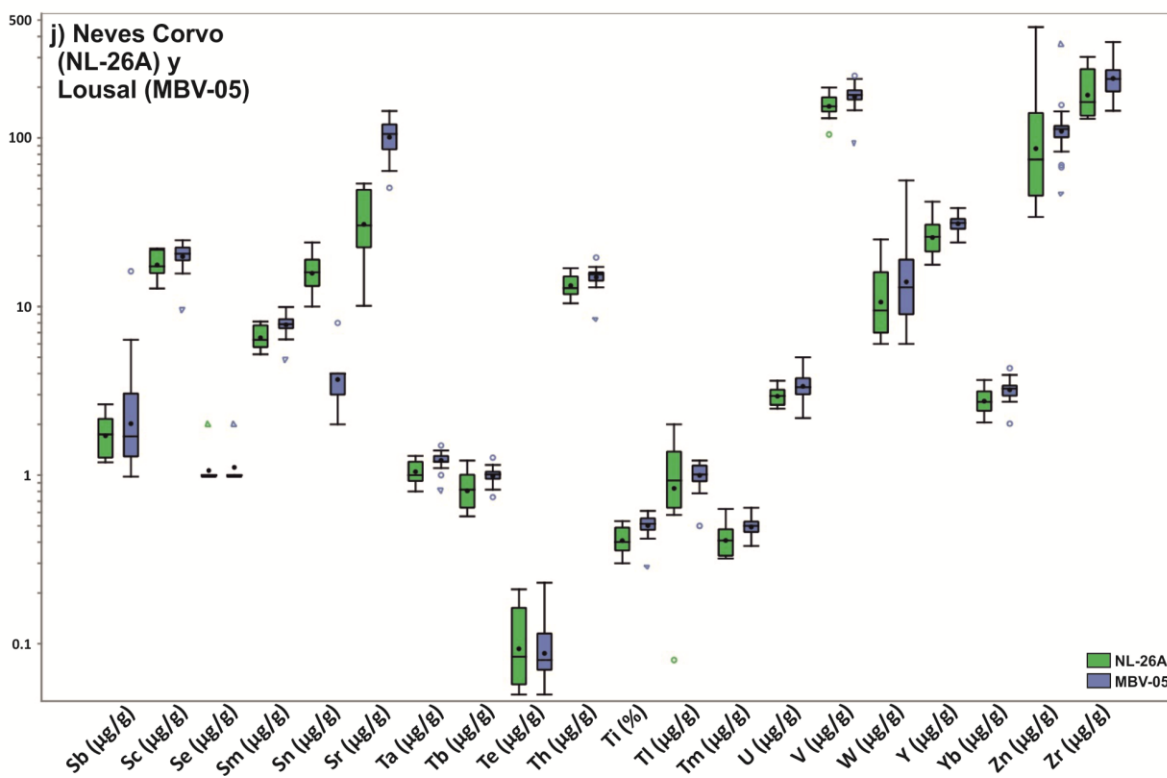
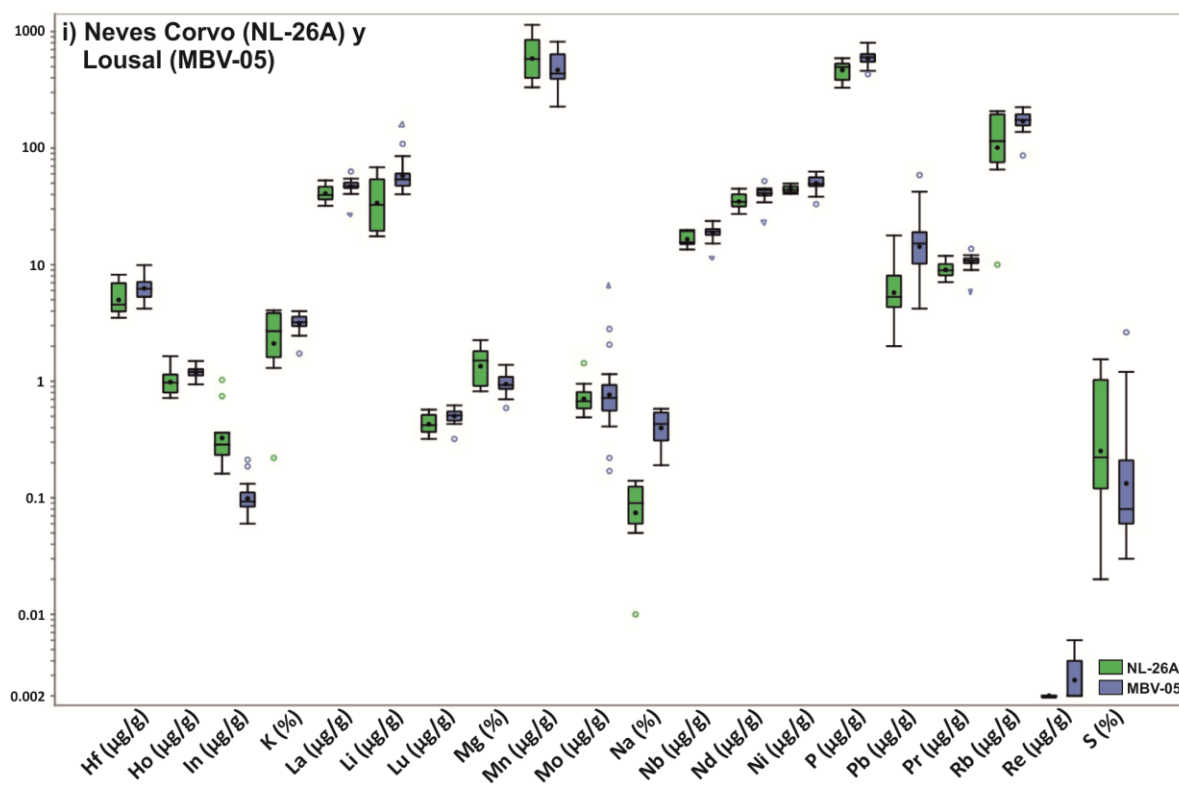
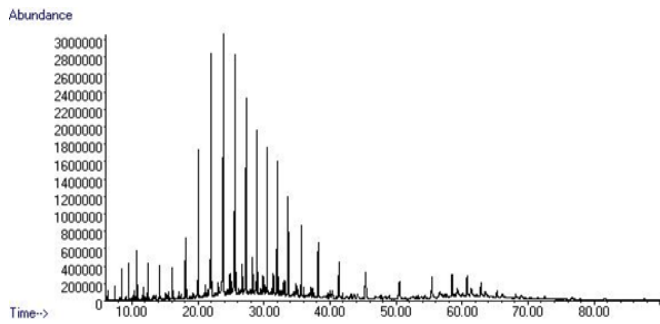


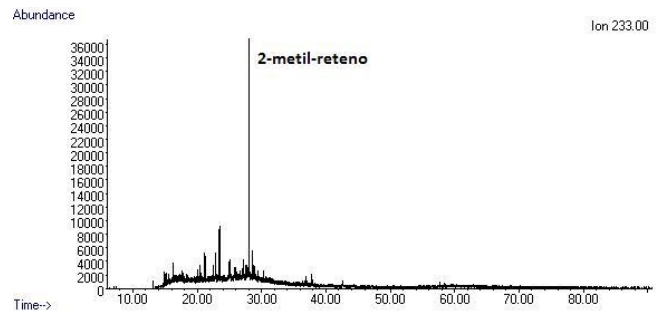
Fig Suplementaria 1 (continuación)



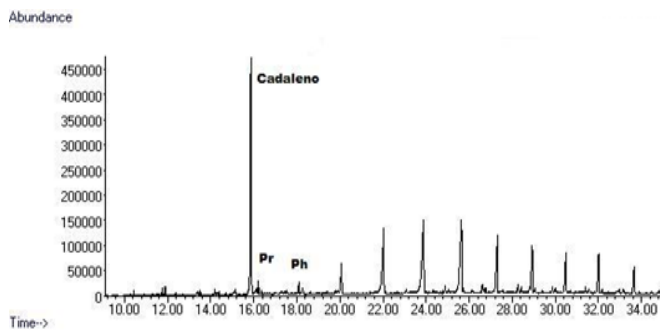
Biomarcadores muestra a 19.85 m



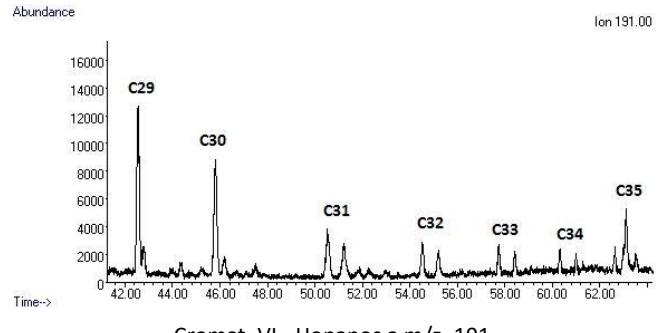
Cromat. I - Alcanos a m/z=85.



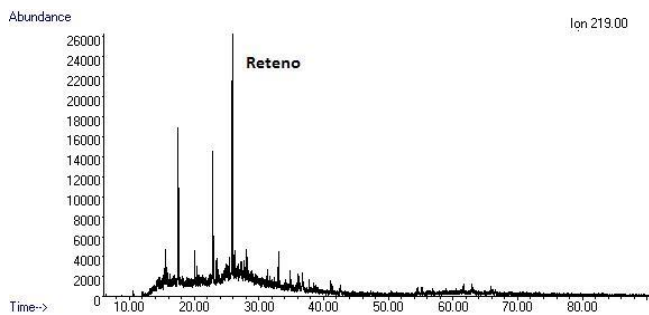
Cromat. V - 2-metil-reteno a m/z=233.



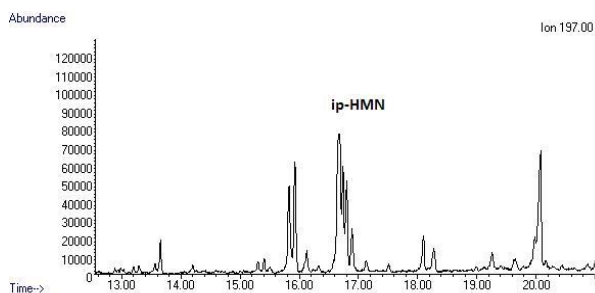
Cromat. II - Isoprenoides y cadaleno a m/z=183.



Cromat. VI - Hopanos a m/z=191.



Cromat. III - Reteno a m/z= 219.

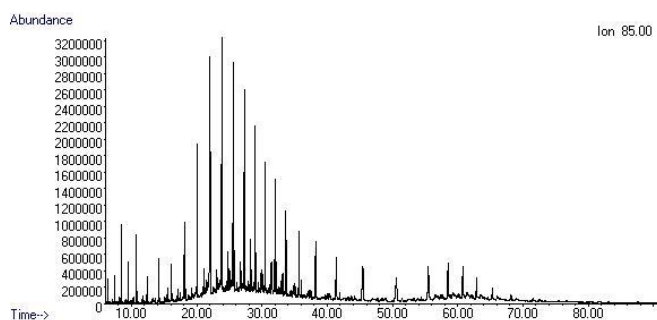


Cromat. IV - ip-iHMN a m/z=197.

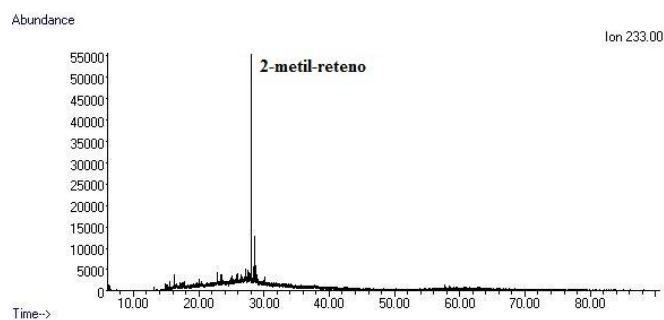
t _{retención} (min)	Compuesto	Corr. Area
12.535	Pentadecano	11437266
14.205	Hexadecano	11826218
16.130	Heptadecano	11030462
18.099	Octadecano	24796430
20.081	Nonadecano	69043510
22.036	Icosano	191412765
23.893	Heneicosano	235581845
25.646	Docosano	197020407
27.315	Tricosano	129283944
28.932	Tetracosano	93248230
30.495	Pentacosano	73069084
32.012	Hexacosano	66027379
33.668	Heptacosano	59484276
35.697	Octacosano	54114331
38.214	Nonacosano	48142086
41.537	Triacotano	41166379
45.416	Hentriacontano	37038829

Tabla Suplementaria 1. Alcanos del cromatograma I.

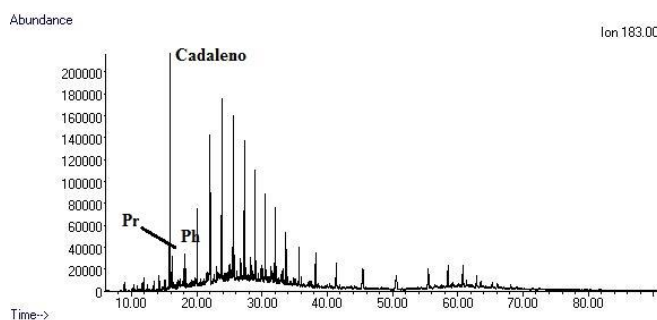
Biomarcadores muestra a 26.15 m



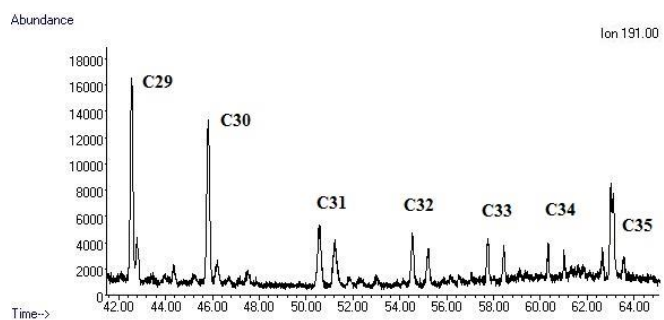
Cromat. VII - Alcanos a m/z=85.



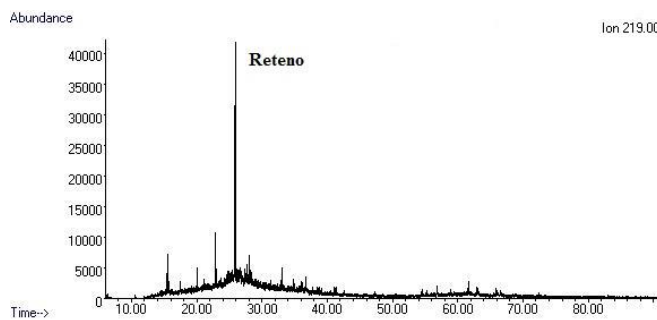
Cromat. XI - 2-metil-reteno a m/z=233.



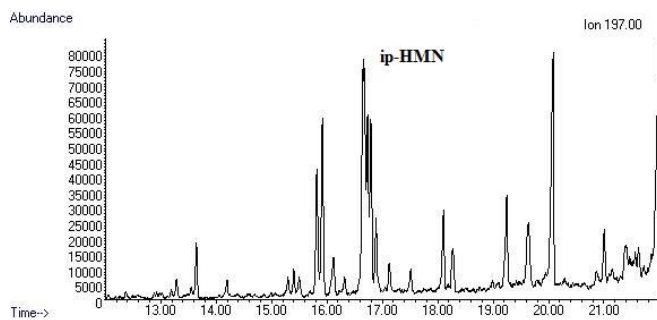
Cromat. VIII - Isoprenoides y cadaleno a m/z=183.



Cromat. XII - Hopanos a m/z=191.



Cromat. IX - Reteno a m/z= 219.

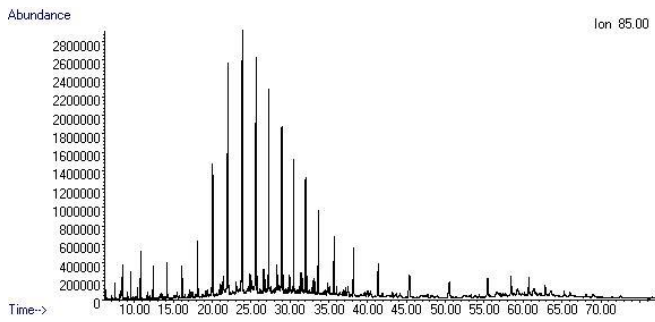


Cromat. X - ip-iHMN a m/z=197.

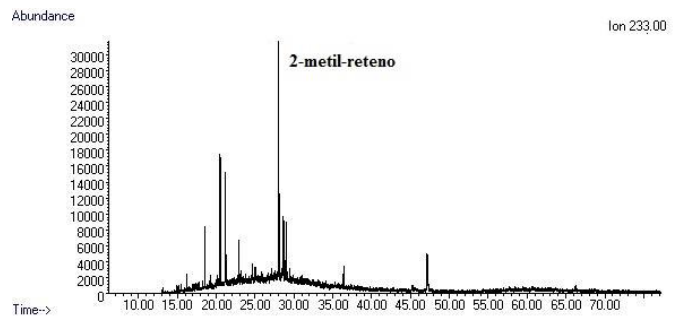
t _{retención} (min)	Compuesto	Corr. Area
12.380	Pentadecano	8725533
14.200	Hexadecano	15282141
16.125	Heptadecano	13857365
18.103	Octadecano	33063880
20.084	Nonadecano	80201058
22.048	Icosano	195324547
23.903	Heneicosano	229913892
25.659	Docosano	207586719
27.393	Tricosano	139758616
28.944	Tetracosano	103817678
30.497	Pentacosano	77591657
32.011	Hexacosano	68084743
33.668	Heptacosano	55121813
35.701	Octacosano	57856689
38.221	Nonacosano	56300286
41.419	Triacotano	56281028
45.458	Hentriacotano	59426375

Tabla Suplementaria 2. Alcanos del cromatograma VII.

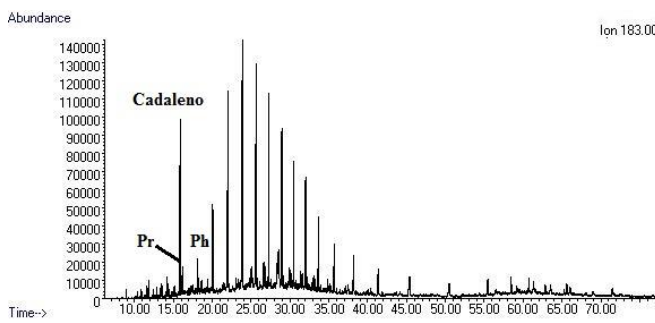
Biomarcadores muestra a 38.65 m



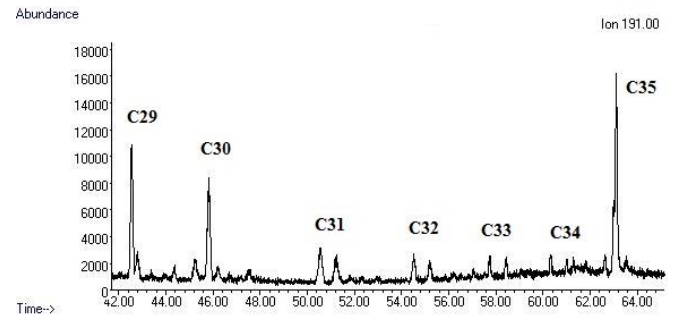
Cromat. XIII - Alcanos a m/z=85.



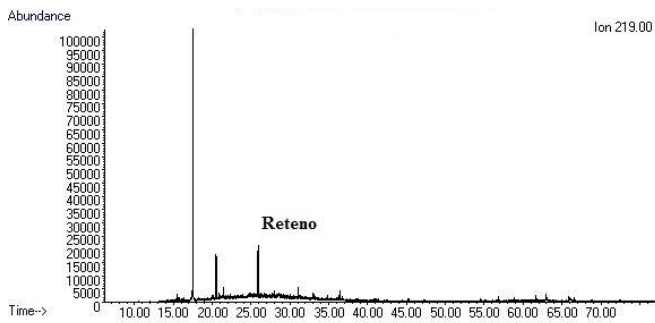
Cromat. XVII - 2-metil-reteno a m/z=233.



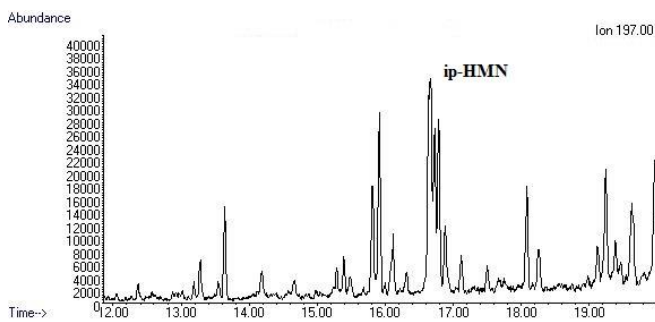
Cromat. XIV - Isoprenoides y cadaleno a m/z=183.



Cromat. XVIII - Hopanos a m/z=191.



Cromat. XV - Reteno a m/z=219.

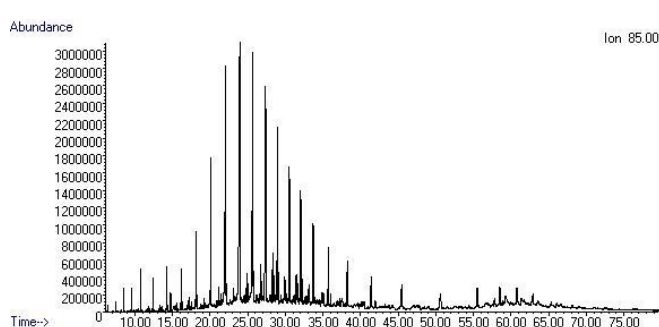


Cromat. XVI - ip-iHMN a m/z=197.

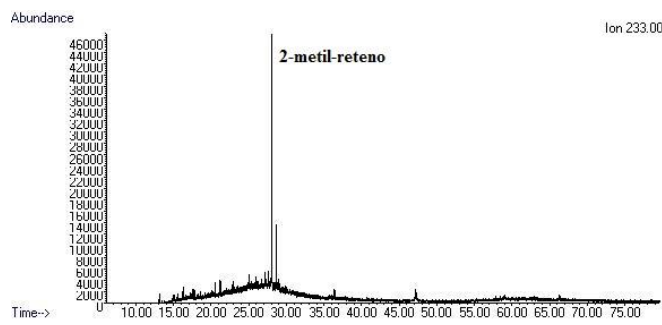
Retención (min)	Compuesto	Corr. Area
12.377	Pentadecano	8061220
14.191	Hexadecano	10048415
16.116	Heptadecano	9801806
18.087	Octadecano	19336669
20.059	Nonadecano	49875383
22.018	Icosano	143197243
23.876	Heneicosano	172267497
25.636	Docosano	147175756
27.312	Tricosano	112003254
28.951	Tetacosano	78848922
30.493	Pentacosano	62709496
32.006	Hexacosano	51820369
33.657	Heptacosano	44535050
35.695	Octacosano	41289077
38.195	Nonacosano	36438250
41.361	Triacotano	32754532
45.392	Hentriacotano	29728440

Tabla Suplementaria 3. Alcanos del cromatograma XIII.

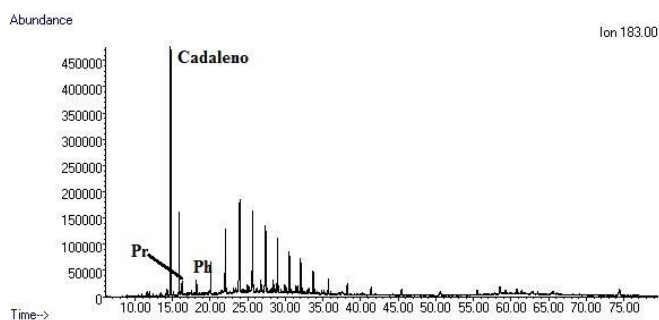
Biomarcadores muestra a 55.10 m



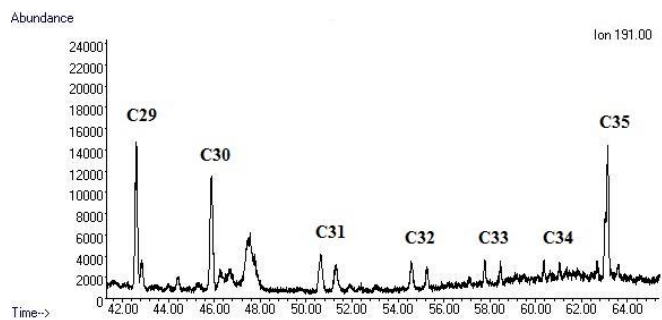
Cromat. XIX - Alcanos a m/z=85.



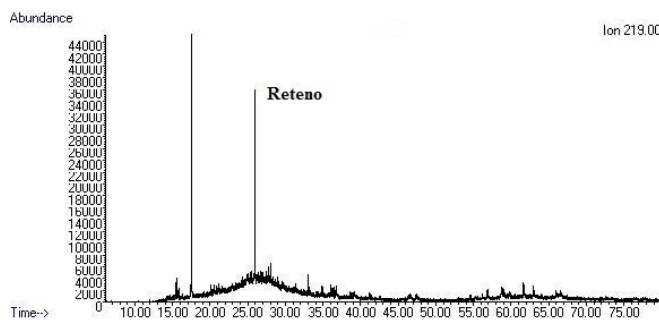
Cromat. XXIII - 2-metil-reteno a m/z=233.



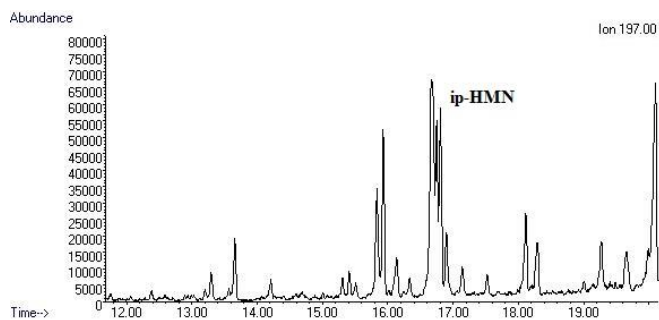
Cromat. XX - Isoprenoides y cadaleño a m/z=183.



Cromat. XXIV - Hopanos a m/z=191.



Cromat. XXI - Reteno a m/z=219.

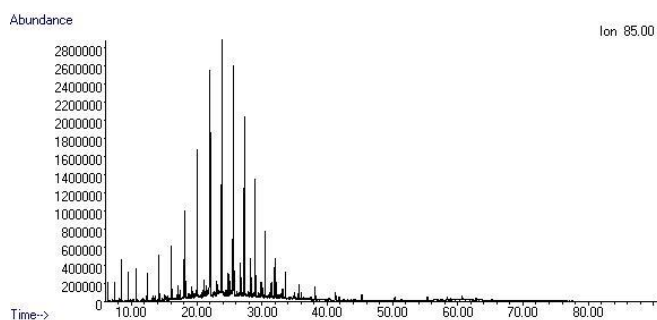


Cromat. XXII - ip-iHMN a m/z=197.

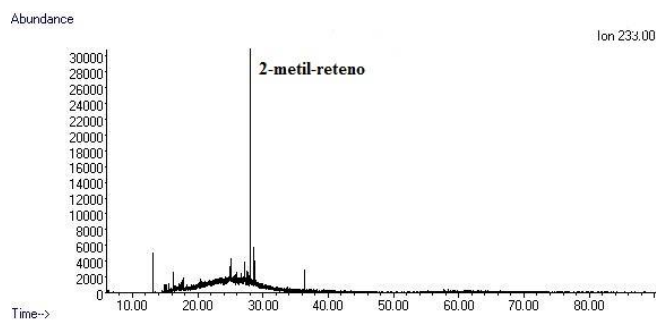
t _{retención} (min)	Compuesto	Corr. Area
12.392	Pentadecano	386554
14.214	Hexadecano	15193108
16.140	Heptadecano	14424290
18.120	Octadecano	35203449
20.103	Nonadecano	77641088
22.072	Icosano	211580449
23.939	Heneicosano	274401048
25.700	Docosano	241377594
27.370	Tricosano	169747765
28.977	Tetracosano	118538509
30.594	Pentacosano	79861971
32.032	Hexacosano	58532957
33.689	Heptacosano	53441230
35.723	Octacosano	48163022
38.237	Nonacosano	44524987
41.407	Triacotano	39490565
45.448	Hentriacontano	20449281

Tabla Suplementaria 4. Alcanos del cromatograma XIX.

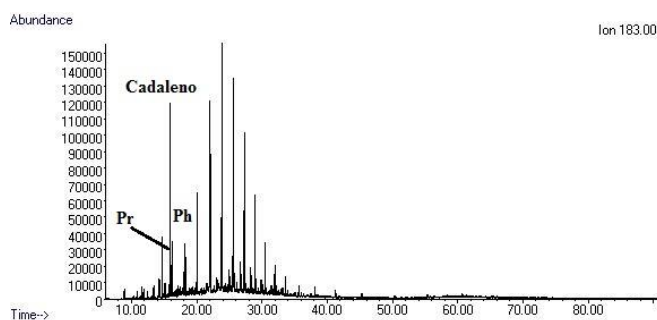
Biomarcadores muestra a 68.50 m



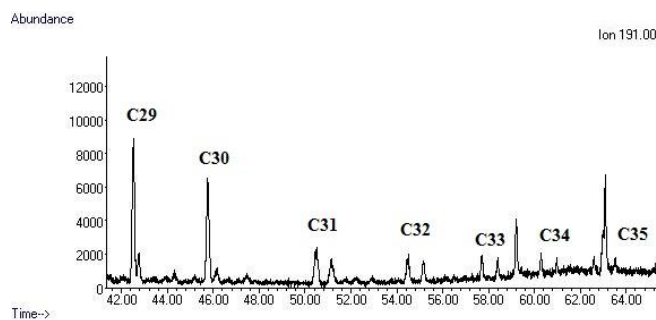
Cromat. XXV - Alcanos a m/z=85.



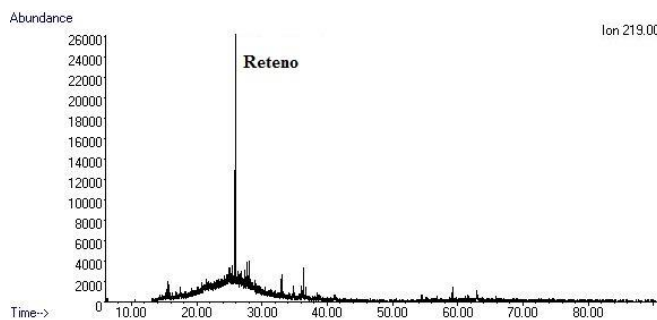
Cromat. XXIX - 2-metil-reteno a m/z=233.



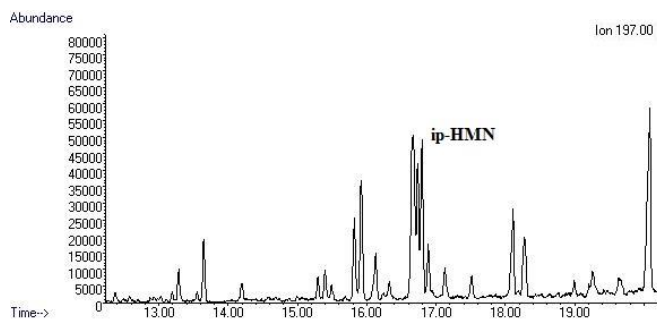
Cromat. XXVI - Isoprenoides y cadaleno a m/z=183.



Cromat. XXX - Hopanos a m/z=191.



Cromat. XXVII- Reteno a m/z=219.

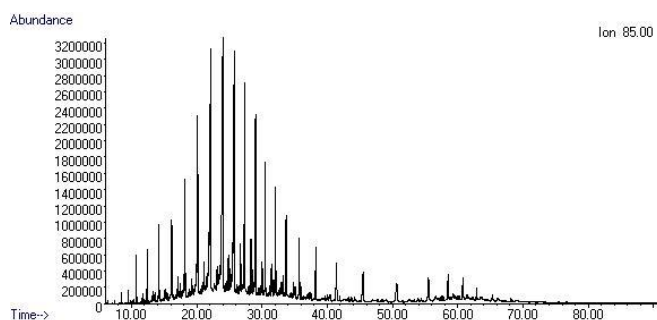


Cromat. XXVIII - ip-iHMN a m/z=197.

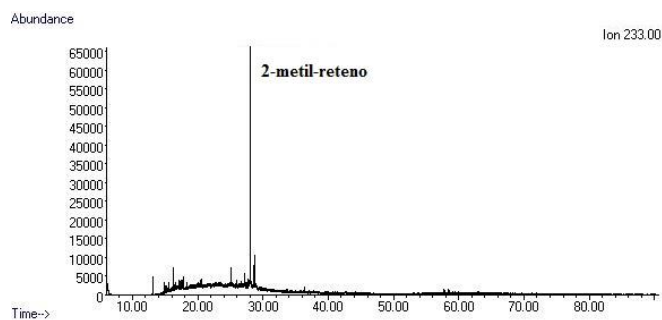
retención (min)	Compuesto	Corr. Area
12.380	Pentadecano	6793275
14.202	Hexadecano	12412562
16.132	Heptadecano	16419198
18.113	Octadecano	31999393
20.090	Nonadecano	66757427
22.052	Icosano	157487290
23.921	Heneicosano	213087029
25.668	Docosano	175331900
27.324	Tricosano	104591044
29.064	Tetracosano	51629829
30.462	Pentacosano	26657782
31.971	Hexacosano	16882258
33.619	Heptacosano	13318542
35.643	Octacosano	10608058
38.135	Nonacosano	12665432
41.278	Triacotano	8431663
45.271	Hentriacotano	8791520

Tabla Suplementaria 5. Alcanos del cromatograma XXV.

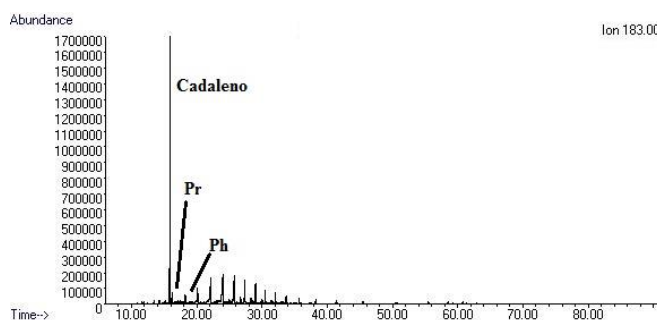
Biomarcadores muestra a 77.50 m



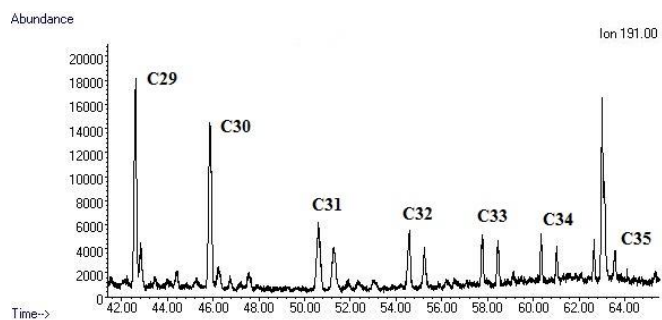
Cromat. XXXI - Alcanos a m/z=85.



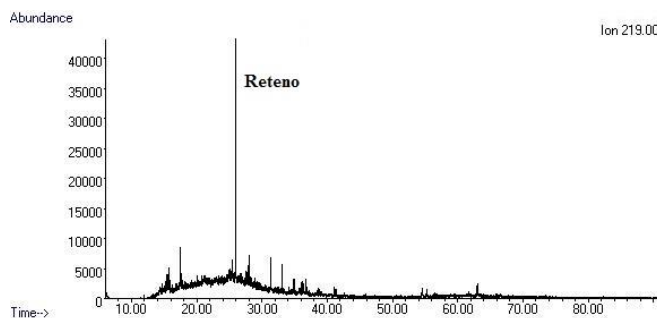
Cromat. XXXV - 2-metil-reteno a m/z=233.



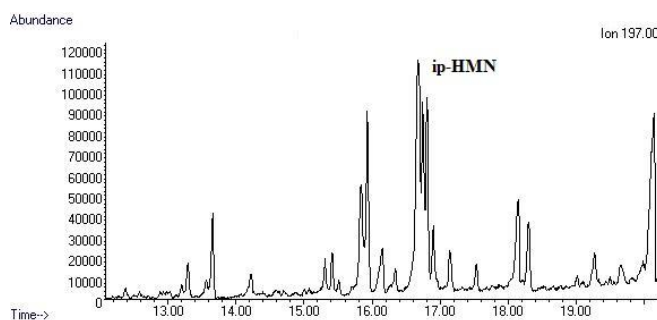
Cromat. XXXII - Isoprenoides y cadaleño a m/z=183.



Cromat. XXXVI - Hopanos a m/z=191.



Cromat. XXXIII - Reteno a m/z=219.

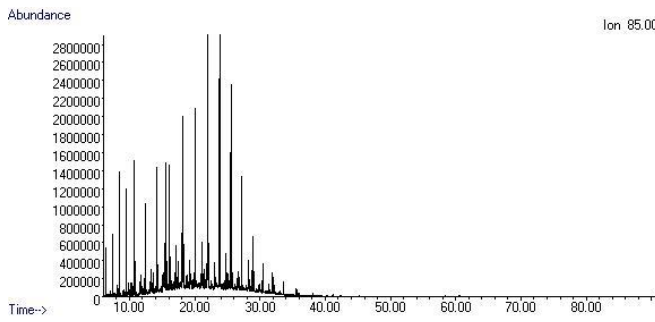


Cromat. XXXIV - ip-iHMN a m/z=197.

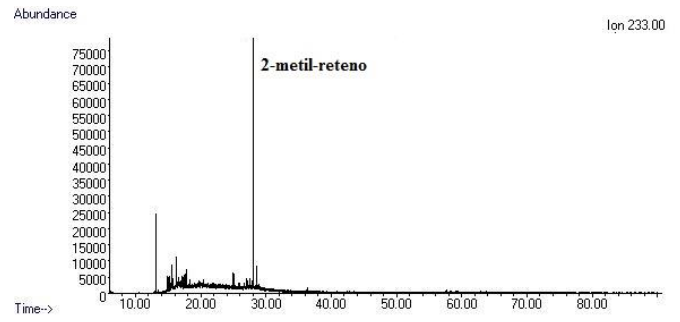
t _{retención} (min)	Compuesto	Corr. Area
12.390	Pentadecano	21093756
14.223	Hexadecano	41040650
16.159	Heptadecano	33276586
18.152	Octadecano	60245552
20.149	Nonadecano	128484749
22.142	Icosano	288517792
24.018	Heneicosano	365416794
25.755	Docosano	313491954
27.410	Tricosano	209884940
29.000	Tetracosano	132034597
30.534	Pentacosano	88814549
32.039	Hexacosano	66029334
33.696	Heptacosano	54952130
35.736	Octacosano	55752275
38.257	Nonacosano	52885458
41.449	Triacotano	49571390
45.491	Hentriacotano	46763657

Tabla Suplementaria 6. Alcanos del cromatograma XXXI.

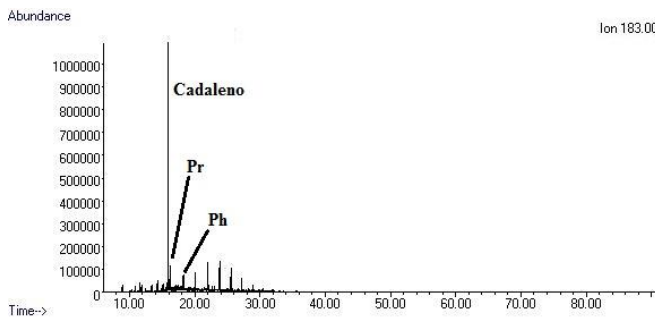
Biomarcadores muestra a 84.00 m



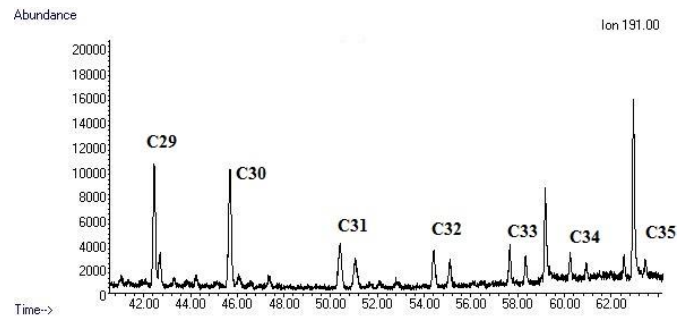
Cromat. XXXVII - Alcanos a m/z=85.



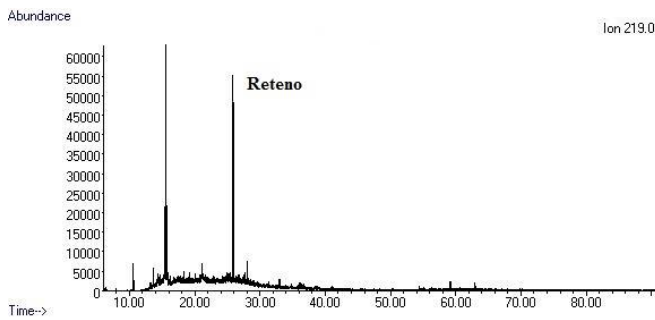
Cromat. XLI - 2-metil-reteno a m/z=233.



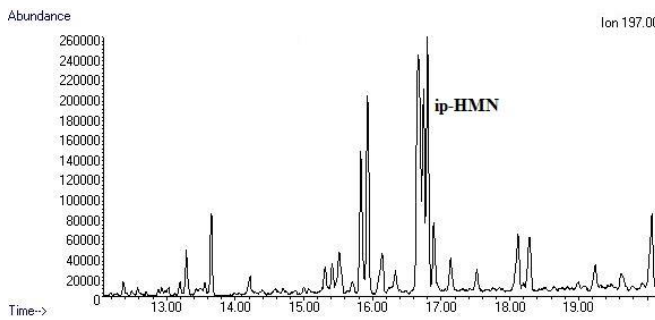
Cromat. XXXVIII - Isoprenoides y cadaleno a m/z=183.



Cromat. XLII - Hopanos a m/z=191.



Cromat. XXXIX - Reteno a m/z=219.

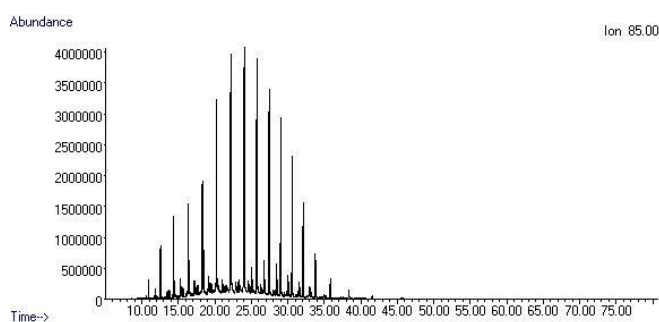


Cromat. XL- ip-iHMN a m/z=197.

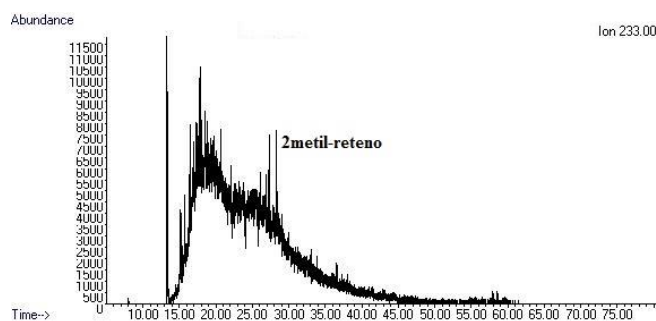
t _{retención} (min)	Compuesto	Corr. Area
12.388	Pentadecano	26013739
14.214	Hexadecano	39678794
16.146	Heptadecano	43846175
18.122	Octadecano	72174917
20.067	Nonadecano	75149661
21.993	Icosano	137617000
23.824	Heneicosano	136961351
25.568	Docosano	91864681
27.234	Tricosano	47691764
28.856	Tetracosano	21981354
30.421	Pentacosano	13556414
31.941	Hexacosano	9489389
33.586	Heptacosano	7453164
35.590	Octacosano	5628792
38.077	Nonacosano	3160543
41.214	Triacotano	1776202
45.187	Hentriacotano	1024827

Tabla Suplementaria 7. Alcanos del cromatograma XXXVII.

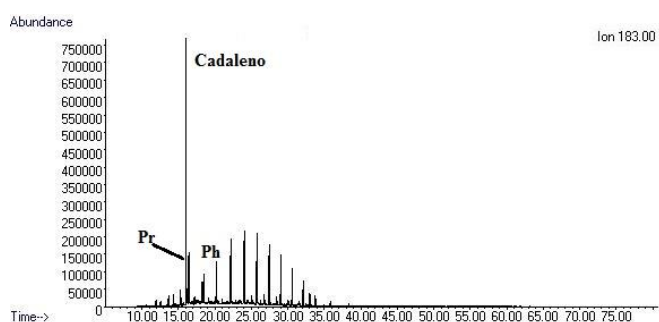
Biomarcadores muestra a 86.40 m



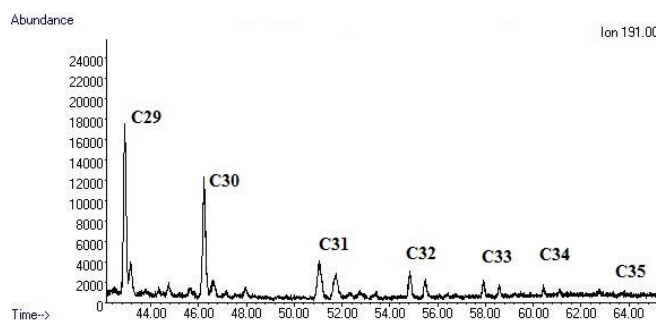
Cromat. XLIII - Alcanos a m/z=85.



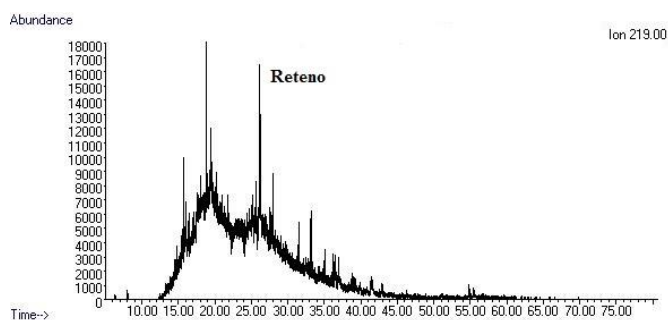
Cromat. XLVII - 2-metil-reteno a m/z=233.



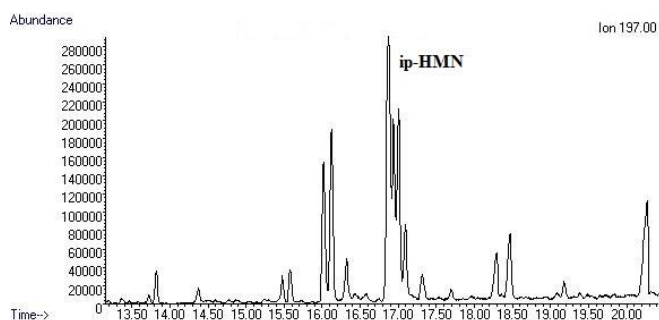
Cromat. XLIV - Isoprenoides y cadaleño a m/z=183.



Cromat. XLVIII - Hopanos a m/z=191.



Cromat. XLV - Reteno a m/z=219.

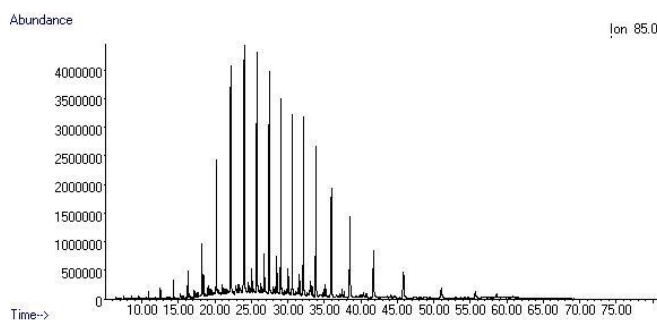


Cromat. XLVI - ip-iHMN a m/z=197.

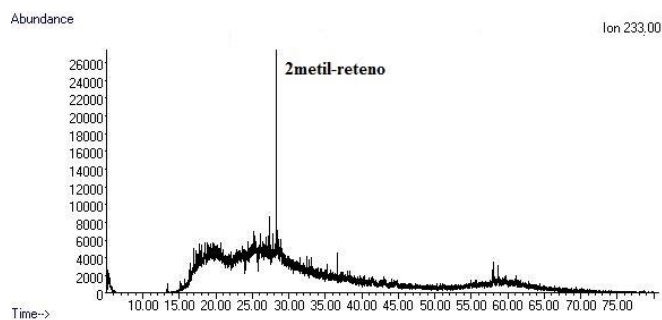
Retención (min)	Compuesto	Corr. Area
12.549	Pentadecano	20788930
14.380	Hexadecano	36855168
16.321	Heptadecano	48277246
18.293	Octadecano	75141573
20.271	Nonadecano	155135976
22.213	Icosano	300480289
24.069	Heneicosano	353933943
25.802	Docosano	281660077
27.453	Tricosano	189624129
29.056	Tetracosano	134863107
30.601	Pentacosano	86496275
32.099	Hexacosano	55581728
33.775	Heptacosano	31684649
35.825	Octacosano	17383376
38.369	Nonacosano	10564685
41.561	Triacotano	4509562
45.640	Hentriacotano	2721690

Tabla Suplementaria 8. Alcanos del cromatograma XLIII.

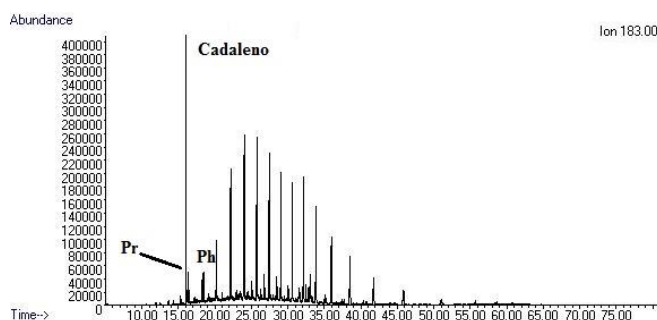
Biomarcadores muestra a 88.60 m



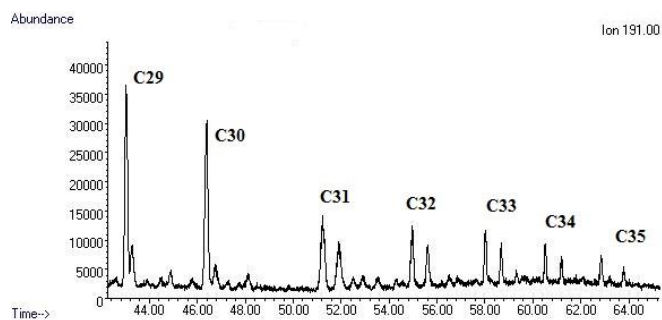
Cromat. XLIX - Alcanos a m/z=85.



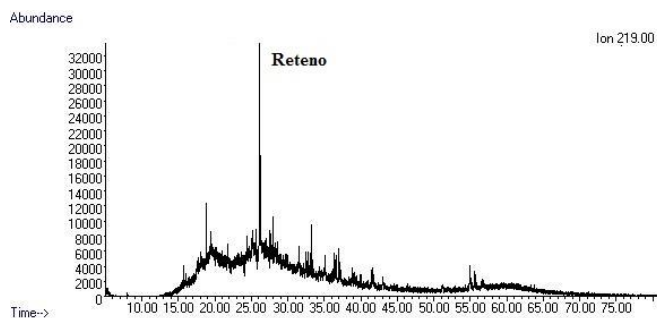
Cromat. LIII - 2-metil-reteno a m/z=233.



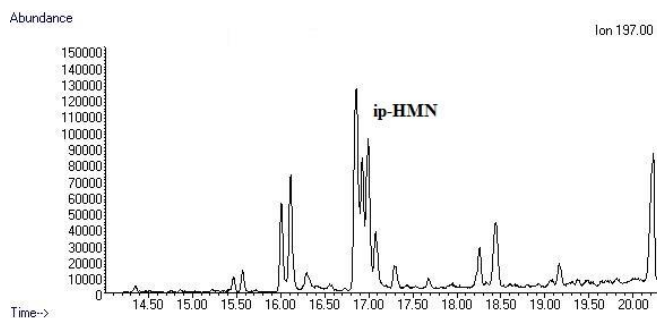
Cromat. L - Isoprenoides y cadaleno a m/z=183.



Cromat. LIV - Hopanos a m/z=191.



Cromat. LI - Reteno a m/z=219.

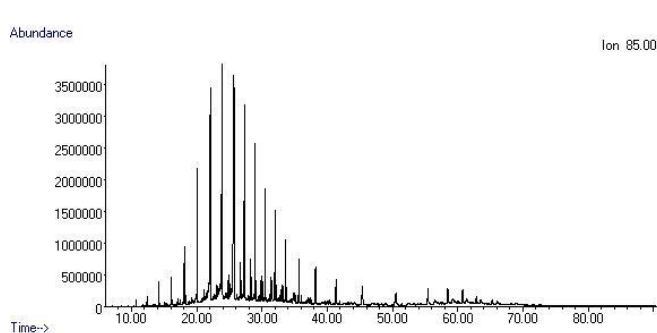


Cromat. LII - ip-iHMN a m/z=197.

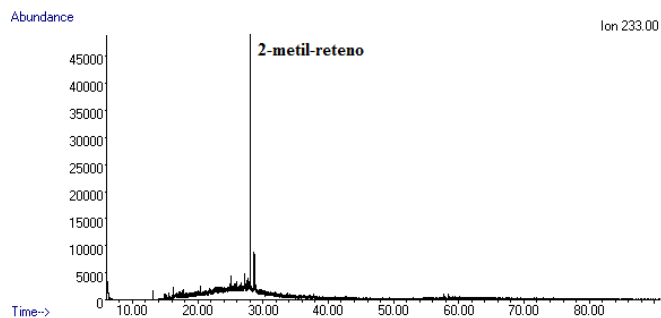
t _{retención} (min)	Compuesto	Corr. Area
12.537	Pentadecano	4785555
14.357	Hexadecano	8427900
16.289	Heptadecano	14400694
18.259	Octadecano	30706537
20.227	Nonadecano	94704103
22.181	Icosano	247280429
24.055	Heneicosano	365292979
25.816	Docosano	333635080
27.473	Tricosano	233459924
29.079	Tetracosano	176260586
30.645	Pentacosano	153748869
32.174	Hexacosano	164181883
33.885	Heptacosano	157986636
35.968	Octacosano	137957076
38.541	Nonacosano	113544380
41.762	Triacotano	79078675
45.863	Hentriacotano	57173116

Tabla Suplementaria 9. Alcanos del cromatograma XLIX.

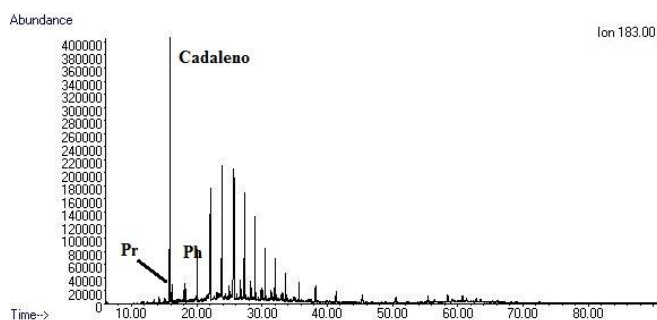
Biomarcadores muestra a 95.30 m



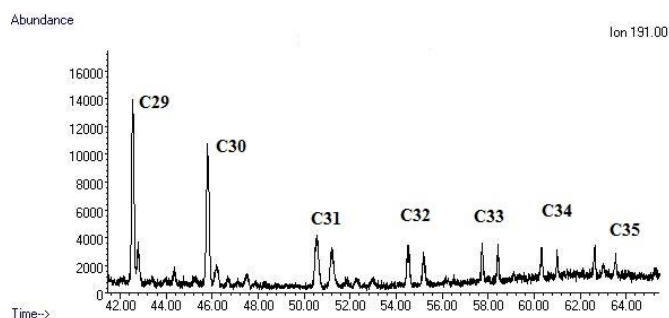
Cromat. LV - Alcanos a m/z=85.



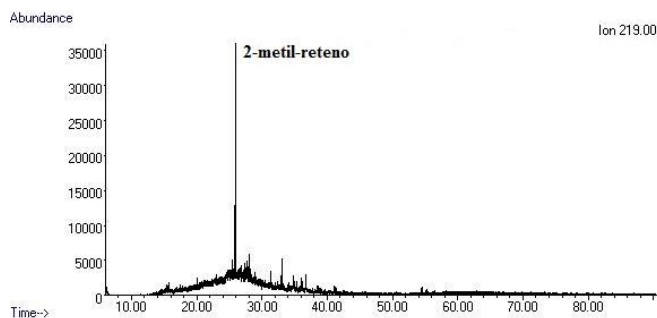
Cromat. LIX - 2-metil-reteno a m/z=233.



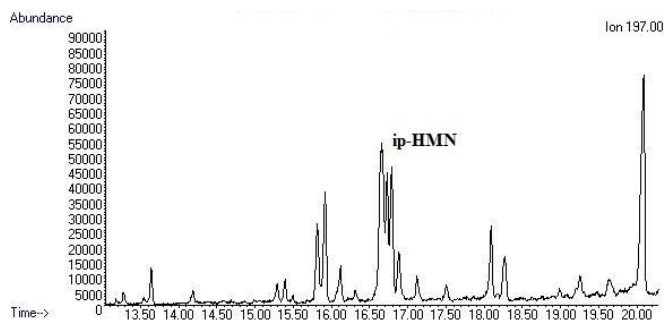
Cromat. LVI - Isoprenoides y cadaleño a m/z=183.



Cromat. LX - Hopanos a m/z=191.



Cromat. LVII- Reteno a m/z=219.

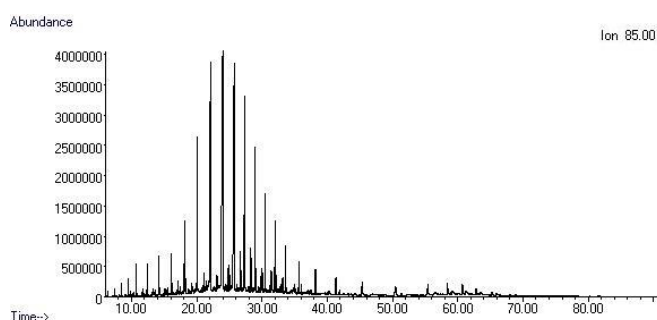


Cromat. LVIII - ip-iHMN a m/z=197.

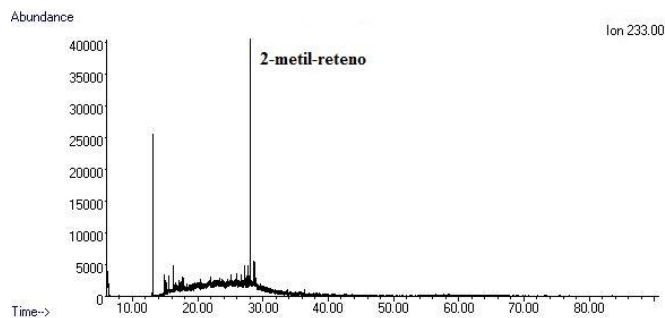
t _{retención} (min)	Compuesto	Corr. Area
12.372	Pentadecano	3901882
14.189	Hexadecano	10678130
16.119	Heptadecano	13801782
18.097	Octadecano	32022162
20.092	Nonadecano	90400654
22.097	Icosano	244257209
23.945	Heneicosano	340502706
25.701	Docosano	300237631
27.363	Tricosano	215772088
29.081	Tetracosano	126782605
30.498	Pentacosano	81739150
32.004	Hexacosano	57421001
33.659	Heptacosano	46716660
35.678	Octacosano	45178595
38.197	Nonacosano	41903267
41.591	Triacotano	39744844
45.395	Hentriacotano	37622099

Tabla Suplementaria 10. Alcanos del cromatograma LV.

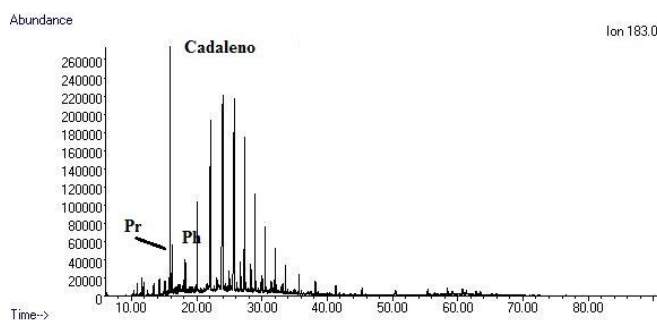
Biomarcadores muestra a 116.10 m



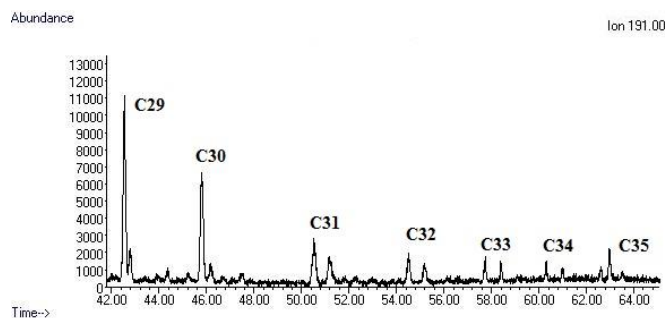
Cromat. LXI - Alcanos a m/z=85.



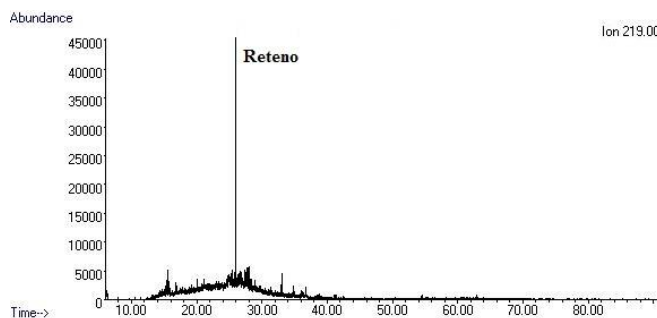
Cromat. LXV - 2-metil-reteno a m/z=233.



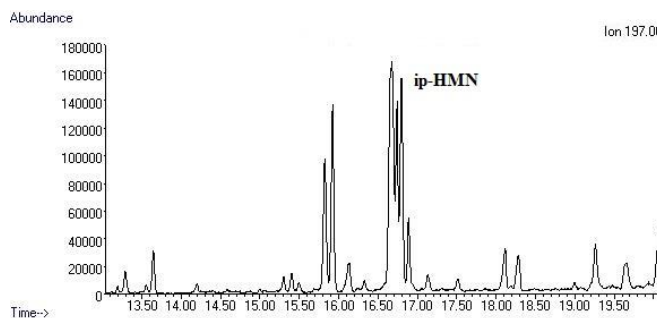
Cromat. LXII - Isoprenoides y cadaleño a m/z=183.



Cromat. LXVI - Hopanos a m/z=191.



Cromat. LXIII - Reteno a m/z=219.

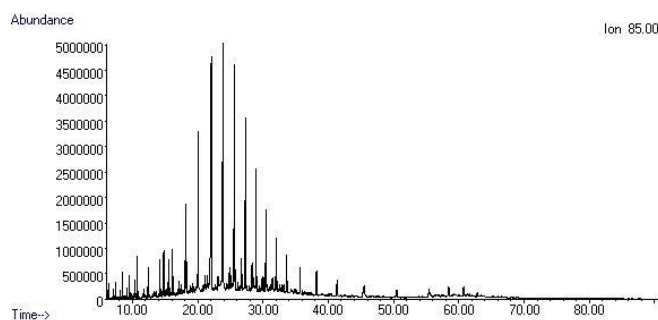


Cromat. LXIV - ip-iHMN a m/z=197.

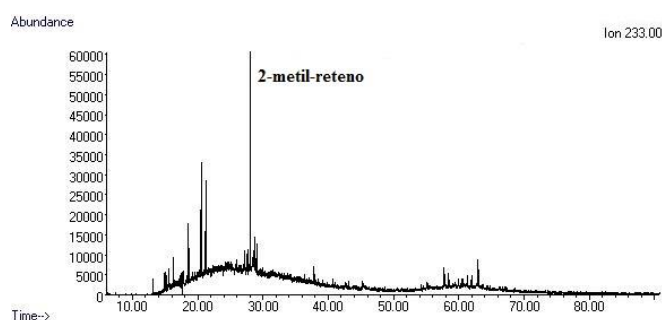
Retención (min)	Compuesto	Corr. Area
12.384	Pentadecano	13336629
14.205	Hexadecano	17574753
16.136	Heptadecano	20289355
18.115	Octadecano	44151756
20.125	Nonadecano	130169918
22.121	Icosano	338938202
24.000	Heneicosano	441286775
25.744	Docosano	364122241
27.385	Tricosano	228294831
28.967	Tetracosano	122502481
30.499	Pentacosano	67679394
32.000	Hexacosano	46232861
33.652	Heptacosano	36284451
35.668	Octacosano	33757811
38.188	Nonacosano	32267910
41.344	Triacotano	29672854
45.365	Hentriacotano	30928295

Tabla Suplementaria 11. Alcanos del cromatograma LXI.

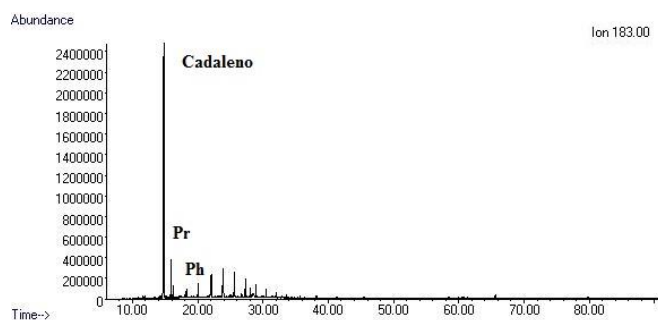
Biomarcadores muestra a 175.00 m



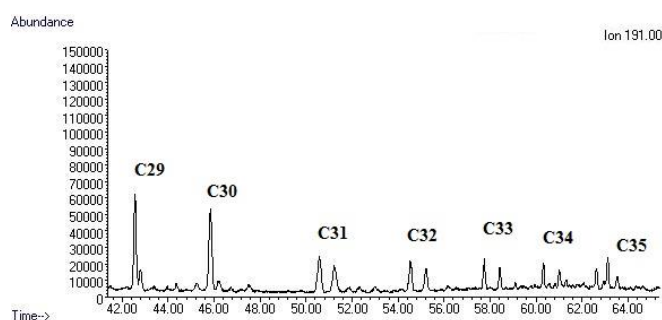
Cromat. LXVII - Alcanos a m/z=85.



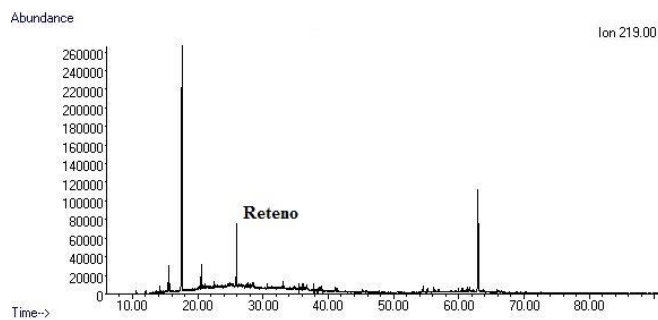
Cromat. LXXI - 2-metil-reteno a m/z=233.



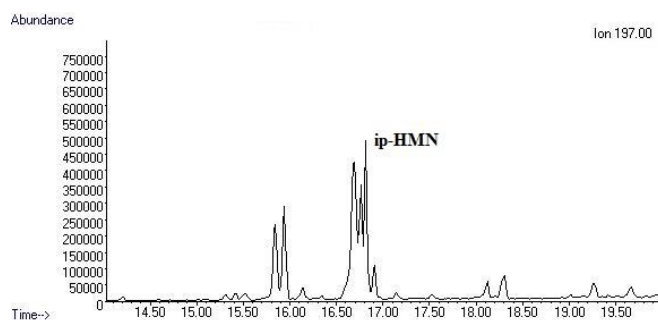
Cromat. LXVIII - Isoprenoides y cadaleno a m/z=183.



Cromat. LXXII - Hopanos a m/z=191.



Cromat. LXIX - Reteno a m/z=219.



Cromat. LXX - ip-iHMN a m/z=197.

retención (min)	Compuesto	Corr. Area
12.391	Pentadecano	18476348
14.214	Hexadecano	22608693
16.148	Heptadecano	37199571
18.125	Octadecano	80026243
20.113	Nonadecano	176045627
22.071	Icosano	408832499
23.931	Heneicosano	512829981
25.680	Docosano	382819357
27.332	Tricosano	227311123
28.958	Tetracosano	121439321
30.503	Pentacosano	62927708
31.994	Hexacosano	58239591
33.653	Heptacosano	47425426
35.684	Octacosano	45385643
38.197	Nonacosano	45775875
41.354	Triacotano	39710378
45.524	Hentriacotano	58830164

Tabla Suplementaria 12. Alcanos del cromatograma LXVII.

Depósito / Sondeo / Muestra	Ag (µg/g)	Al (%)	As (µg/g)	Ba (µg/g)	Be (µg/g)	Ca (%)	Cd (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Mn (µg/g)	Mo (µg/g)	Na (%)	Ni (µg/g)	P (µg/g)	Pb (µg/g)
Tharsis																			
<i>PG-1</i>																			
FP-FT-440 (19.80 m)	bdl	6.76	bdl	570	4	0.04	bdl	bdl	63	51	0.78	3.54	0.16	8.00	bdl	0.13	bdl	bdl	54
FP-FT-442 (26.15 m)	bdl	9.03	bdl	655	2	0.04	bdl	16	68	30	4.22	3.18	0.72	131.66	bdl	0.18	46	100	36
FP-FT-448 (38.65 m)	bdl	8.90	bdl	437	2	0.09	bdl	15	53	28	3.71	3.45	0.51	123.92	6	0.34	38	200	46
FP-FT-455 (55.10 m)	bdl	6.02	bdl	335	2	0.07	bdl	14	78	40	3.09	2.65	0.40	139.41	17	0.25	94	100	60
FP-FT-462 (68.50 m)	bdl	6.53	22	344	3	0.07	bdl	16	106	53	4.69	2.51	0.45	224.60	bdl	0.24	72	200	57
FP-FT-465 (77.50 m)	bdl	7.02	bdl	375	3	0.07	bdl	16	83	52	4.25	2.66	0.50	154.89	bdl	0.26	49	200	44
FP-FT-469 (84.00 m)	bdl	8.13	29	406	3	0.08	bdl	12	74	55	2.87	3.37	0.42	139.41	16	0.36	68	bdl	49
FP-FT-470 (86.40 m)	bdl	7.98	22	392	3	0.18	bdl	13	77	67	2.87	3.40	0.45	232.00	12	0.36	71	100	51
FP-FT-472 (88.60 m)	bdl	8.21	bdl	404	3	0.34	bdl	12	79	62	2.45	3.12	0.53	263.00	8	0.34	65	200	43
FP-FT-683 (95.30 m)	bdl	11.09	bdl	572	4	0.47	bdl	14	106	25	3.84	4.45	0.54	425.96	bdl	0.55	41	500	18
FP-FT-479 (116.00 m)	bdl	9.78	bdl	515	3	0.28	bdl	24	84	22	8.79	3.72	1.15	1974.91	bdl	0.47	70	800	18
FP-FT-315 (175.00 m)	bdl	9.55	bdl	600	4	0.46	8	7	108	28	2.99	2.96	0.53	403.50	bdl	0.44	38	700	21

Tabla Suplementaria 13. Resultados del análisis multielemental sobre las muestras seleccionadas de Tharsis (modificado de Tornos et al. 2008). No se ha podido precisar cuál es el límite de detección de estos análisis (bdl).

Tabla Suplementaria 13 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Rb (µg/g)	S (%)	Sb (µg/g)	Sc (µg/g)	Sr (µg/g)	Ti (%)	V (µg/g)	W (µg/g)	Y (µg/g)	Zn (µg/g)	Zr (µg/g)	Pb+Cu+Zn (µg/g)	Ni/Co	V/V+Ni	V/Cr
Tharsis															
<i>PG-1</i>															
FP-FT-440 (19.80 m)	166	0.14	bdl	12	32	0.39	114	bdl	10	10	136	115			1.81
FP-FT-442 (26.15 m)	182	2.22	bdl	13	45	0.44	101	bdl	9	57	153	123	2.88	0.69	1.49
FP-FT-448 (38.65 m)	170	2.21	bdl	11	69	0.43	113	bdl	9	58	136	132	2.53	0.75	2.13
FP-FT-455 (55.10 m)	128	1.41	bdl	11	55	0.31	284	bdl	9	43	82	143	6.71	0.75	3.64
FP-FT-462 (68.50 m)	129	2.09	bdl	11	49	0.30	204	bdl	7	59	93	169	4.50	0.74	1.92
FP-FT-465 (77.50 m)	139	1.91	bdl	11	57	0.34	136	bdl	6	56	104	152	3.06	0.74	1.64
FP-FT-469 (84.00 m)	160	1.61	bdl	13	78	0.37	322	bdl	6	52	103	156	5.67	0.83	4.35
FP-FT-470 (86.40 m)	51	159	0.77	bdl	14	76	0.37	390	bdl	49	102	167	95.83	5.46	0.85
FP-FT-472 (88.60 m)	43	166	0.63	bdl	14	75	0.35	415	bdl	46	101	151	96.41	5.42	0.86
FP-FT-683 (95.30 m)	175	0.04	bdl	16	123	0.68	159	bdl	11	53	196	96	2.93	0.80	1.50
FP-FT-479 (116.00 m)	bdl	0.08	bdl	20	bdl	0.59	150	bdl	9	87	bdl	127	2.92	0.68	1.79
FP-FT-315 (175.00 m)	154	0.22	bdl	12	113	0.63	167	bdl	10	55	bdl	104	5.43	0.81	1.55

Depósito / Sondeo / Muestra	Ag (µg/g)	Al (%)	As (µg/g)	Ba (µg/g)	Be (µg/g)	Bi (µg/g)	Ca (%)	Cd (µg/g)	Ce (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cs (µg/g)	Cu (µg/g)	Dy (µg/g)	Er (µg/g)	Eu (µg/g)	Fe (%)
Sotiel-Migollas																	
<i>MM-24</i>																	
So-9 (625.0 m)	0.05	9.01	57.9	339	2.98	0.20	0.15	bdl	80.7	14.3	100	7.49	20.3	5.68	3.51	1.37	4.75
So-10 (626.9 m)	0.17	9.16	31.2	414	2.90	0.37	0.17	0.02	82.3	24.0	110	6.47	47.3	5.24	3.15	1.28	6.05
So-11 (631.5 m)	0.08	9.28	30.9	388	2.81	0.42	0.13	bdl	80.5	20.9	110	7.24	29.4	5.38	3.13	1.26	5.48
So-12 (636.2 m)	0.10	10.65	27.3	484	3.28	0.35	0.11	bdl	75.5	18.9	110	7.32	32.3	4.59	2.88	1.09	5.66
So-13 (643.5 m)	0.04	10.85	9.5	445	3.42	0.39	0.12	bdl	106.5	19.6	110	8.20	27.1	6.39	3.62	1.71	5.45
So-14 (656.6 m)	0.09	8.91	29.6	386	3.20	0.68	0.04	bdl	84.4	33.4	110	6.41	50.0	5.05	3.50	1.03	5.12
So-15 (657.8 m)	0.10	12.05	29.6	537	4.34	0.38	0.13	bdl	121.0	22.4	120	10.90	49.2	7.71	4.02	1.89	4.38
So-16 (660.2 m)	0.25	9.81	23.8	352	2.94	0.53	0.09	0.07	92.6	59.4	90	9.15	113.0	5.42	3.13	1.63	13.35
So-17 (662.4 m)	0.04	11.40	6.8	403	3.25	0.25	0.14	bdl	107.0	13.5	110	9.86	25.4	8.12	4.43	2.21	4.93
So-18 (669.6 m)	0.05	11.30	10.5	363	3.41	0.46	0.46	bdl	90.7	16.1	100	8.46	20.9	7.29	3.89	2.54	5.33
So-19 (678.9 m)	0.03	12.65	22.7	458	3.56	0.46	0.08	bdl	131.5	28.6	120	9.60	30.4	8.73	4.98	2.35	5.99
So-20 (683.7 m)	0.10	9.96	37.4	398	3.02	0.50	0.09	0.03	101.5	32.3	100	7.89	31.6	6.94	3.99	1.77	4.54
So-21 (697.4 m)	0.08	10.70	40.4	458	3.26	0.38	0.10	bdl	100.0	19.1	110	9.11	34.0	6.72	4.09	1.66	6.48
So-22 (702.7 m)	0.04	11.40	49.8	440	3.67	0.39	0.10	bdl	99.4	18.1	110	9.44	39.7	6.49	4.27	1.61	6.75
So-23 (707.4 m)	0.08	8.22	15.2	333	2.65	0.22	0.11	bdl	71.7	34.2	90	6.15	88.3	4.73	2.92	1.18	7.97
So-24 (712.2 m)	0.06	10.25	16.5	451	3.24	0.25	0.13	0.02	91.0	15.6	110	8.02	16.1	6.32	3.70	1.26	4.27
So-25 (726.1 m)	0.05	7.53	34.9	376	2.60	0.09	0.12	bdl	75.3	14.7	100	6.81	35.0	4.87	2.89	1.19	4.57
So-26 (732.8 m)	0.36	6.53	44.1	256	1.73	0.20	0.13	0.03	62.2	29.3	90	3.93	154.0	4.74	2.67	1.44	12.10
So-27 (737.8 m)	0.07	10.55	36.8	560	3.26	0.29	0.16	bdl	95.5	23.2	130	6.05	49.8	5.53	2.90	1.48	7.04
So-28 (743.8 m)	0.10	10.05	23.3	519	3.12	0.14	0.15	0.03	89.0	19.2	120	6.21	48.8	5.72	3.25	1.59	6.24
So-29 (748.8 m)	0.03	9.00	14.7	456	3.05	0.18	0.11	0.02	78.0	16.6	120	5.48	31.1	4.95	2.79	1.47	4.74
So-30 (755.4 m)	0.06	9.86	22.1	540	3.47	0.24	0.11	bdl	87.1	18.5	130	6.04	16.1	5.22	3.01	1.47	4.85
So-31 (761.9 m)	0.18	10.80	62.3	603	2.98	0.22	0.14	0.11	108.0	24.9	120	6.55	17.3	5.78	3.29	1.71	6.37

Tabla Suplementaria 14. Resultados del análisis multielemental sobre las muestras seleccionadas de Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal. El límite de detección (bdl) de los análisis se encuentra al final de la tabla.

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Ga (µg/g)	Gd (µg/g)	Ge (µg/g)	Hf (µg/g)	Ho (µg/g)	In (µg/g)	K (%)	La (µg/g)	Li (µg/g)	Lu (µg/g)	Mg (%)	Mn (µg/g)	Mo (µg/g)	Na (%)	Nb (µg/g)	Nd (µg/g)	Ni (µg/g)	P (µg/g)	Pb (µg/g)	
Sotiel-Migollas																				
<i>MM-24</i>																				
So-9 (625.0 m)	21.9	5.90	0.26	5.8	1.25	0.07	2.65	40.7	49.4	0.51	1.66	887	3.41	0.25	16.5	35.0	49.1	600	5.1	
So-10 (626.9 m)	23.3	5.49	0.26	5.4	1.02	0.10	3.01	41.8	33.8	0.37	2.12	937	1.18	0.25	15.6	34.6	60.8	660	14.9	
So-11 (631.5 m)	23.5	6.15	0.24	6.0	1.11	0.09	3.05	40.8	89.0	0.51	1.91	1080	0.86	0.25	17.1	34.2	58.1	590	6.5	
So-12 (636.2 m)	26.1	4.72	0.24	3.8	0.89	0.09	3.62	40.5	36.6	0.32	2.09	1000	0.50	0.38	13.1	32.6	44.5	450	18.8	
So-13 (643.5 m)	27.6	7.48	0.25	5.9	1.54	0.10	3.30	53.8	34.0	0.49	1.05	370	1.84	0.57	18.9	47.8	44.0	490	7.0	
So-14 (656.6 m)	25.1	5.80	0.23	6.5	1.04	0.09	2.76	40.7	36.8	0.46	1.89	271	3.27	0.25	24.7	35.5	171.0	250	17.1	
So-15 (657.8 m)	33.1	9.29	0.34	5.9	1.63	0.08	4.24	61.8	29.4	0.59	1.22	192	3.14	0.48	23.9	54.3	55.6	480	29.7	
So-16 (660.2 m)	22.7	6.26	0.23	4.4	1.11	0.09	3.05	46.1	25.7	0.41	0.81	167	87.30	0.44	17.3	42.3	104.0	410	64.2	
So-17 (662.4 m)	27.8	7.99	0.24	6.7	1.60	0.10	3.53	53.7	29.4	0.62	0.99	185	0.94	0.54	22.9	46.7	39.8	660	11.0	
So-18 (669.6 m)	25.7	8.33	0.29	5.1	1.42	0.09	3.37	45.9	32.8	0.51	1.23	260	0.82	0.47	18.8	41.3	41.5	2190	8.5	
So-19 (678.9 m)	32.0	9.68	0.30	6.3	1.78	0.11	3.66	66.5	39.8	0.70	1.17	262	1.35	0.56	23.9	57.6	56.3	480	12.9	
So-20 (683.7 m)	24.5	7.60	0.27	7.4	1.40	0.10	3.29	52.4	20.2	0.52	0.79	244	1.39	0.46	20.7	46.7	57.4	440	15.8	
So-21 (697.4 m)	25.8	7.61	0.25	5.4	1.47	0.09	3.52	51.8	24.5	0.54	1.32	399	1.70	0.46	18.5	46.1	50.5	430	8.4	
So-22 (702.7 m)	26.2	7.41	0.27	5.2	1.30	0.09	3.47	50.8	34.1	0.52	1.34	444	0.97	0.52	18.3	44.7	58.8	450	5.8	
So-23 (707.4 m)	20.8	5.58	0.13	3.6	0.98	0.09	2.40	36.1	34.8	0.39	1.65	732	0.88	0.34	14.5	31.7	63.6	360	7.2	
So-24 (712.2 m)	26.4	6.25	0.21	4.9	1.18	0.10	3.16	46.7	35.4	0.49	1.00	474	0.36	0.41	17.8	40.7	39.6	560	4.4	
So-25 (726.1 m)	23.5	5.09	0.10	4.6	1.02	0.09	2.29	38.7	63.5	0.44	1.85	1100	0.20	0.32	13.4	34.3	51.2	520	2.7	
So-26 (732.8 m)	17.5	5.15	0.11	3.9	0.93	0.12	1.51	30.6	54.3	0.37	1.78	1120	1.39	0.15	12.1	27.9	112.5	560	10.1	
So-27 (737.8 m)	29.0	6.55	0.18	3.9	1.04	0.11	3.03	49.7	48.6	0.45	2.19	1220	0.63	0.27	15.0	41.8	51.7	690	7.9	
So-28 (743.8 m)	27.8	6.56	0.12	4.5	1.17	0.09	2.86	45.5	38.6	0.51	2.13	954	0.39	0.22	14.4	39.7	50.0	670	22.6	
So-29 (748.8 m)	23.7	5.33	0.15	5.8	1.01	0.12	2.83	39.2	23.8	0.46	1.27	650	0.52	0.21	17.4	33.0	54.0	550	4.3	
So-30 (755.4 m)	26.4	5.63	0.19	5.5	1.05	0.09	3.24	44.1	23.3	0.49	1.28	697	1.54	0.23	18.6	36.8	51.8	510	4.3	
So-31 (761.9 m)	28.3	6.55	0.18	3.9	1.15	0.06	3.42	56.3	27.7	0.47	1.41	1060	1.10	0.21	15.7	45.0	49.3	760	191.5	

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Pr (µg/g)	Rb (µg/g)	Re (µg/g)	S (%)	Sb (µg/g)	Sc (µg/g)	Se (µg/g)	Sm (µg/g)	Sn (µg/g)	Sr (µg/g)	Ta (µg/g)	Tb (µg/g)	Te (µg/g)	Th (µg/g)	Ti (%)	Tl (µg/g)	Tm (µg/g)	U (µg/g)
Sotiel-Migollas																		
<i>MM-24</i>																		
So-9 (625.0 m)	9.23	125.5	bdl	0.10	1.49	17.9	1	6.69	3	70.3	1.2	0.97	bdl	13.30	0.49	0.85	0.45	3.07
So-10 (626.9 m)	9.44	147.0	bdl	1.03	4.25	18.6	2	6.44	3	71.1	1.1	0.86	0.09	12.85	0.47	0.97	0.42	2.71
So-11 (631.5 m)	9.61	147.5	bdl	0.29	2.43	18.6	1	6.92	3	59.5	1.2	0.89	0.11	13.85	0.51	0.95	0.47	2.87
So-12 (636.2 m)	8.97	169.0	bdl	1.51	5.26	20.9	2	6.32	3	73.1	0.9	0.82	0.07	11.85	0.44	1.06	0.38	2.02
So-13 (643.5 m)	12.85	155.5	bdl	0.37	1.82	22.8	1	9.68	4	122.5	1.4	1.09	0.05	16.10	0.51	0.99	0.55	3.21
So-14 (656.6 m)	9.53	145.0	bdl	2.45	3.42	16.5	1	5.75	4	62.4	1.2	0.99	0.27	14.10	0.51	0.95	0.47	2.50
So-15 (657.8 m)	14.70	209.0	0.002	1.92	6.10	21.4	1	10.35	4	122.0	1.7	1.37	bdl	19.75	0.61	1.35	0.62	6.28
So-16 (660.2 m)	11.20	141.5	bdl	10.00	5.27	15.2	2	8.07	3	106.0	1.2	1.06	0.05	14.70	0.39	0.94	0.42	14.05
So-17 (662.4 m)	12.60	157.0	0.002	0.38	0.69	25.1	1	8.67	4	129.5	1.6	1.36	bdl	17.95	0.57	1.03	0.63	3.03
So-18 (669.6 m)	11.20	144.5	bdl	0.26	1.22	22.2	1	8.47	3	97.9	1.3	1.39	bdl	15.55	0.52	1.02	0.53	2.62
So-19 (678.9 m)	16.10	175.5	bdl	0.24	2.10	26.7	1	11.50	5	134.0	1.7	1.44	bdl	20.50	0.54	1.01	0.68	3.31
So-20 (683.7 m)	12.00	148.5	bdl	0.81	1.45	17.4	2	8.87	4	92.7	1.4	1.27	0.08	15.70	0.55	0.92	0.54	2.86
So-21 (697.4 m)	12.20	165.5	0.002	0.43	3.66	22.4	1	9.20	3	98.2	1.2	1.23	bdl	15.65	0.49	0.93	0.52	3.35
So-22 (702.7 m)	12.20	155.5	0.002	0.29	1.89	22.2	1	8.69	4	106.5	1.2	1.09	bdl	15.20	0.51	0.92	0.53	3.15
So-23 (707.4 m)	8.64	118.5	bdl	0.66	1.98	15.4	1	6.31	4	74.7	1.0	0.83	0.05	10.80	0.30	0.60	0.41	2.22
So-24 (712.2 m)	11.15	157.5	bdl	0.47	2.52	18.0	1	7.47	3	92.3	1.3	1.12	0.05	14.05	0.43	0.78	0.54	2.46
So-25 (726.1 m)	8.91	125.5	bdl	0.20	1.90	14.2	bdl	6.13	3	78.5	0.9	0.86	0.06	11.65	0.39	0.62	0.44	2.20
So-26 (732.8 m)	7.21	81.1	bdl	9.39	8.87	13.0	4	6.03	2	43.2	0.8	0.80	0.08	9.77	0.21	0.54	0.36	2.69
So-27 (737.8 m)	10.95	159.5	0.002	1.18	3.56	19.0	2	7.91	4	77.2	1.1	0.96	0.16	13.45	0.28	0.76	0.47	2.38
So-28 (743.8 m)	10.45	157.5	bdl	0.53	2.35	18.6	1	7.66	4	65.6	1.0	0.92	0.10	12.20	0.29	0.72	0.48	2.34
So-29 (748.8 m)	8.95	159.5	bdl	0.14	1.42	16.4	1	6.72	3	71.3	1.2	0.85	0.06	13.05	0.42	0.76	0.44	2.74
So-30 (755.4 m)	9.81	180.0	bdl	0.12	1.54	17.3	1	7.44	4	75.3	1.2	0.86	0.11	14.50	0.47	0.85	0.48	3.11
So-31 (761.9 m)	12.30	192.0	0.002	1.10	5.99	16.9	2	8.45	11	60.0	1.2	1.02	0.15	14.15	0.17	0.90	0.49	2.69

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	V (µg/g)	W (µg/g)	Y (µg/g)	Yb (µg/g)	Zn (µg/g)	Zr (µg/g)	Pb+Cu+Zn (µg/g)	Ni/Co	V/V+Ni	V/Cr	U/Th	Ce/Ce*	Eu/Eu*
Sotiel-Migollas													
<i>MM-24</i>													
So-9 (625.0 m)	148	9	31.3	2.81	26	217	51.4	3.43	0.75	1.48	0.23	0.96	1.03
So-10 (626.9 m)	145	7	26.7	2.90	93	187	155.2	2.53	0.70	1.32	0.21	0.96	1.01
So-11 (631.5 m)	154	21	29.8	3.31	51	219	86.9	2.78	0.73	1.40	0.21	0.94	0.91
So-12 (636.2 m)	127	7	24.0	2.59	50	129	101.1	2.35	0.74	1.15	0.17	0.91	0.94
So-13 (643.5 m)	135	7	36.0	4.01	30	196	64.1	2.24	0.75	1.23	0.20	0.93	0.95
So-14 (656.6 m)	122	8	28.4	3.16	66	224	133.1	5.12	0.42	1.11	0.18	0.99	0.84
So-15 (657.8 m)	146	10	41.5	4.29	57	208	135.9	2.48	0.72	1.22	0.32	0.93	0.91
So-16 (660.2 m)	101	21	29.1	3.40	120	158	297.2	1.75	0.49	1.12	0.96	0.94	1.08
So-17 (662.4 m)	144	9	42.3	4.56	58	238	94.4	2.95	0.78	1.31	0.17	0.95	1.25
So-18 (669.6 m)	129	5	36.9	3.39	65	177	94.4	2.58	0.76	1.29	0.17	0.92	1.42
So-19 (678.9 m)	171	7	45.2	4.48	85	218	128.3	1.97	0.75	1.43	0.16	0.93	1.05
So-20 (683.7 m)	115	6	37.6	3.53	43	274	90.4	1.78	0.67	1.15	0.18	0.93	1.02
So-21 (697.4 m)	140	7	37.5	3.69	47	204	89.4	2.64	0.73	1.27	0.21	0.92	0.93
So-22 (702.7 m)	134	6	36.5	3.46	37	193	82.5	3.25	0.70	1.22	0.21	0.92	0.94
So-23 (707.4 m)	112	41	26.9	2.80	64	137	159.5	1.86	0.64	1.24	0.21	0.94	0.94
So-24 (712.2 m)	132	6	32.8	3.32	29	168	49.5	2.54	0.77	1.20	0.18	0.92	0.87
So-25 (726.1 m)	118	10	27.1	2.64	31	173	68.7	3.48	0.70	1.18	0.19	0.94	1.00
So-26 (732.8 m)	117	9	26.6	2.39	74	151	238.1	3.84	0.51	1.30	0.28	0.97	1.22
So-27 (737.8 m)	177	5	27.9	2.83	82	148	139.7	2.23	0.77	1.36	0.18	0.94	0.97
So-28 (743.8 m)	178	6	30.4	3.01	136	162	207.4	2.60	0.78	1.48	0.19	0.94	1.06
So-29 (748.8 m)	165	7	26.1	2.94	77	218	112.4	3.25	0.75	1.38	0.21	0.96	1.16
So-30 (755.4 m)	174	9	27.0	3.10	81	214	101.4	2.80	0.77	1.34	0.21	0.97	1.07
So-31 (761.9 m)	155	16	29.9	3.03	158	139	366.8	1.98	0.76	1.29	0.19	0.95	1.08

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Ag (µg/g)	Al (%)	As (µg/g)	Ba (µg/g)	Be (µg/g)	Bi (µg/g)	Ca (%)	Cd (µg/g)	Ce (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cs (µg/g)	Cu (µg/g)	Dy (µg/g)	Er (µg/g)	Eu (µg/g)	Fe (%)
Sotiel-Migollas																	
<i>GM-2</i>																	
So-37 (737.5 m)	0.04	12.30	15.7	563	3.55	0.51	0.11	bdl	113.0	26.7	130	10.65	23.0	8.55	5.27	2.12	5.18
So-38 (744.0 m)	0.17	11.70	14.7	564	3.90	0.87	0.20	0.03	120.5	15.4	120	11.40	71.2	8.21	4.80	2.01	4.43
So-39 (750.0 m)	0.04	12.25	6.7	514	3.80	0.50	0.11	bdl	132.0	27.9	120	9.74	26.0	7.75	4.11	2.49	4.96
So-40 (752.0 m)	0.11	11.25	18.4	432	3.05	0.61	0.17	bdl	109.5	27.4	120	8.99	37.9	7.33	4.09	1.97	6.68
So-41 (754.2 m)	0.02	11.70	4.9	483	3.58	0.26	0.11	bdl	115.5	15.2	120	8.40	28.1	7.35	4.64	2.14	4.36
So-42 (757.0 m)	0.04	11.55	8.1	480	3.34	0.44	0.11	bdl	117.5	16.9	120	9.01	31.4	7.25	4.44	1.99	4.74
So-43 (761.0 m)	0.05	10.60	5.8	324	3.19	0.44	0.11	bdl	77.1	16.8	80	6.38	35.7	4.87	2.46	1.38	7.87
So-44 (767.3 m)	0.06	11.55	8.9	476	3.74	0.39	0.12	bdl	119.0	18.4	120	9.98	41.7	7.21	4.03	2.17	5.12
So-45 (773.0 m)	0.04	11.25	8.3	473	3.66	0.40	0.12	bdl	108.0	17.1	120	10.60	33.2	6.52	3.93	1.92	5.13
So-46 (779.5 m)	0.04	10.90	16.1	465	3.22	0.52	0.14	bdl	120.5	23.1	120	10.75	27.1	7.53	4.41	2.19	3.85
So-47 (783.5 m)	0.04	11.40	20.0	457	3.50	0.40	0.11	bdl	105.5	16.8	110	9.15	21.9	6.25	3.81	1.77	3.40
So-48 (787.5 m)	0.04	10.95	8.1	401	3.41	0.39	0.19	bdl	91.1	15.4	110	9.35	31.2	6.02	3.47	1.72	6.52
So-49 (792.0 m)	0.05	10.90	6.1	436	3.54	0.38	0.12	bdl	97.3	15.1	110	10.50	32.1	6.20	3.64	1.80	6.64
So-50 (797.0 m)	0.06	10.05	8.8	391	3.02	0.31	0.09	0.02	97.3	14.9	100	8.61	23.6	6.12	3.46	1.56	3.78
So-51 (804.8 m)	0.08	9.95	11.7	480	3.12	0.40	0.13	bdl	104.5	21.5	110	9.40	33.2	6.61	3.95	1.72	6.23
So-52 (810.4 m)	0.06	9.26	11.1	414	2.77	0.39	0.11	bdl	93.4	18.0	100	8.12	33.7	5.77	3.21	1.63	7.06
So-53 (815.8 m)	0.10	12.65	15.2	647	4.46	0.41	0.09	0.03	130.5	21.3	120	14.55	29.3	8.02	4.39	2.00	3.64
So-54 (820.4 m)	0.05	10.70	13.2	526	3.58	0.38	0.46	bdl	124.0	19.4	110	15.05	22.8	8.04	4.74	2.12	8.51
So-55 (823.3 m)	0.05	11.90	9.9	490	3.63	0.40	0.13	bdl	120.5	17.1	120	11.85	32.9	7.38	4.68	2.28	6.50
Neves Corvo																	
<i>NL-26A</i>																	
Nc-6 (1321.5 m)	0.15	8.69	61.2	217	1.18	0.89	0.07	bdl	66.9	31.2	100	2.54	6.5	3.76	2.51	1.10	13.60
Nc-7 (1326.5 m)	0.10	11.35	31.5	594	2.57	0.27	0.10	bdl	86.8	15.9	130	6.12	3.1	7.43	4.22	1.55	6.09

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Ga (µg/g)	Gd (µg/g)	Ge (µg/g)	Hf (µg/g)	Ho (µg/g)	In (µg/g)	K (%)	La (µg/g)	Li (µg/g)	Lu (µg/g)	Mg (%)	Mn (µg/g)	Mo (µg/g)	Na (%)	Nb (µg/g)	Nd (µg/g)	Ni (µg/g)	P (µg/g)	Pb (µg/g)
Sotiel-Migollas																			
<i>GM-2</i>																			
So-37 (737.5 m)	33.0	8.88	0.32	7.1	1.93	0.11	3.71	58.9	28.4	0.68	0.94	226	4.80	0.58	24.8	51.3	55.6	610	9.4
So-38 (744.0 m)	32.0	8.71	0.30	6.2	1.71	0.12	3.61	62.3	23.9	0.66	0.85	215	4.63	0.61	23.3	54.3	40.7	520	37.9
So-39 (750.0 m)	30.6	9.33	0.38	4.8	1.62	0.13	3.71	66.0	33.2	0.58	0.90	272	1.72	0.60	19.9	63.0	46.2	570	9.4
So-40 (752.0 m)	28.9	8.14	0.30	4.8	1.46	0.15	3.04	55.9	49.4	0.60	1.21	596	1.27	0.51	19.8	50.9	61.9	750	13.1
So-41 (754.2 m)	29.7	8.74	0.30	6.7	1.65	0.10	3.48	60.6	36.9	0.62	0.79	186	1.11	0.58	22.0	52.8	41.1	560	8.6
So-42 (757.0 m)	30.0	8.57	0.29	6.3	1.55	0.12	3.55	60.2	27.6	0.57	0.79	190	2.22	0.59	22.5	52.6	44.4	530	9.8
So-43 (761.0 m)	20.5	5.67	0.25	3.9	0.98	0.12	3.12	40.5	29.2	0.35	1.47	370	1.27	0.54	14.0	35.7	58.8	410	8.0
So-44 (767.3 m)	29.4	8.34	0.30	6.0	1.48	0.14	3.50	59.2	48.7	0.55	0.91	413	1.33	0.64	20.7	54.6	48.2	550	10.4
So-45 (773.0 m)	28.6	8.17	0.25	5.5	1.36	0.09	3.42	55.4	28.7	0.53	0.94	240	1.67	0.62	19.0	50.8	42.6	520	9.7
So-46 (779.5 m)	28.9	9.33	0.35	6.8	1.65	0.09	3.21	61.0	34.0	0.59	0.65	171	2.08	0.60	22.4	54.8	40.7	650	14.0
So-47 (783.5 m)	27.7	7.34	0.32	5.6	1.29	0.09	3.43	53.8	23.1	0.47	0.56	172	2.76	0.67	20.0	46.9	38.3	500	11.3
So-48 (787.5 m)	25.1	7.06	0.23	4.8	1.24	0.12	3.12	46.3	60.2	0.46	1.19	343	1.34	0.60	16.4	41.9	50.9	800	8.7
So-49 (792.0 m)	26.9	6.84	0.24	4.6	1.29	0.10	3.03	49.9	55.5	0.49	1.25	366	1.17	0.60	16.3	43.4	52.5	450	9.4
So-50 (797.0 m)	24.9	7.25	0.27	4.7	1.29	0.09	2.83	50.2	38.9	0.44	0.68	212	0.94	0.56	17.0	42.4	40.8	410	8.5
So-51 (804.8 m)	27.4	7.05	0.24	5.3	1.38	0.11	3.17	52.9	43.0	0.52	1.49	404	2.28	0.43	18.9	47.4	55.5	490	10.1
So-52 (810.4 m)	23.8	6.59	0.19	4.7	1.22	0.09	2.77	46.7	28.4	0.41	1.55	433	1.61	0.39	16.5	42.3	42.1	400	8.6
So-53 (815.8 m)	33.6	8.54	0.32	5.3	1.56	0.12	4.63	65.8	34.9	0.62	0.66	194	4.99	0.64	24.2	60.7	41.5	400	22.6
So-54 (820.4 m)	29.3	9.51	0.30	5.0	1.55	0.13	3.48	63.0	120.0	0.53	2.00	823	0.63	0.49	21.3	57.7	46.2	480	14.3
So-55 (823.3 m)	29.5	8.56	0.31	5.4	1.63	0.12	3.80	61.2	157.5	0.58	1.53	521	0.70	0.51	21.9	54.9	64.2	570	10.6
Neves Corvo																			
<i>NL-26A</i>																			
Nc-6 (1321.5 m)	25.5	4.07	0.12	3.5	0.78	0.22	1.30	34.5	54.2	0.39	1.71	898	0.64	0.05	15.1	28.8	40.5	370	7.9
Nc-7 (1326.5 m)	29.6	6.89	0.13	5.1	1.64	0.27	3.90	43.9	25.9	0.57	1.07	461	0.73	0.13	19.8	35.9	48.4	500	4.9

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Pr (µg/g)	Rb (µg/g)	Re (µg/g)	S (%)	Sb (µg/g)	Sc (µg/g)	Se (µg/g)	Sm (µg/g)	Sn (µg/g)	Sr (µg/g)	Ta (µg/g)	Tb (µg/g)	Te (µg/g)	Th (µg/g)	Ti (%)	Tl (µg/g)	Tm (µg/g)	U (µg/g)
Sotiel-Migollas																		
<i>GM-2</i>																		
So-37 (737.5 m)	13.90	186.5	bdl	0.43	4.43	28.7	1	10.75	5	149.0	1.6	1.46	0.06	19.25	0.58	1.49	0.67	4.19
So-38 (744.0 m)	14.80	187.0	0.003	0.49	5.45	24.1	1	9.94	5	163.5	1.6	1.38	bdl	19.30	0.51	1.34	0.58	4.06
So-39 (750.0 m)	16.70	178.5	0.002	0.25	3.74	25.5	1	11.70	4	131.5	1.5	1.45	0.05	18.85	0.51	1.26	0.55	3.26
So-40 (752.0 m)	13.30	155.0	bdl	0.45	4.29	25.5	1	9.90	4	114.5	1.3	1.30	0.05	16.30	0.46	1.16	0.60	3.11
So-41 (754.2 m)	13.75	170.0	bdl	0.21	1.67	24.0	1	9.51	4	130.0	1.5	1.27	bdl	18.25	0.52	1.16	0.60	3.57
So-42 (757.0 m)	14.25	173.5	bdl	0.30	3.90	22.6	1	10.45	4	129.5	1.5	1.29	0.05	18.35	0.51	1.20	0.59	3.64
So-43 (761.0 m)	9.46	119.5	bdl	0.20	2.89	20.3	1	6.56	3	76.2	1.0	0.81	0.05	12.50	0.40	1.02	0.38	2.48
So-44 (767.3 m)	14.50	171.5	bdl	0.34	4.09	24.8	1	10.35	5	116.0	1.4	1.27	bdl	17.45	0.49	1.11	0.55	3.39
So-45 (773.0 m)	13.25	165.5	0.002	0.28	5.08	23.0	1	10.45	4	112.5	1.3	1.19	bdl	16.55	0.48	1.08	0.53	3.27
So-46 (779.5 m)	14.35	164.5	bdl	0.49	5.13	21.7	1	10.50	4	109.5	1.6	1.35	0.05	18.70	0.45	1.01	0.63	3.90
So-47 (783.5 m)	12.25	158.0	bdl	0.63	4.18	18.9	1	8.74	4	112.0	1.4	1.04	bdl	17.35	0.51	1.10	0.48	3.73
So-48 (787.5 m)	11.00	140.5	0.002	0.28	3.87	23.9	1	8.41	3	96.2	1.2	1.11	bdl	14.65	0.46	0.96	0.45	2.99
So-49 (792.0 m)	11.95	149.5	0.002	0.27	3.80	22.6	1	8.55	3	110.0	1.1	1.14	bdl	15.05	0.43	0.99	0.47	2.89
So-50 (797.0 m)	11.60	138.0	bdl	0.39	2.33	18.5	1	8.82	3	117.5	1.2	1.09	bdl	14.90	0.44	0.88	0.48	2.92
So-51 (804.8 m)	12.65	162.5	bdl	0.44	5.25	22.4	1	9.35	4	90.5	1.2	1.14	bdl	15.50	0.51	0.98	0.53	3.25
So-52 (810.4 m)	11.10	143.0	bdl	0.41	4.12	19.0	1	8.35	3	84.0	1.1	0.96	bdl	14.15	0.45	0.85	0.46	2.90
So-53 (815.8 m)	15.80	222.0	bdl	1.85	7.39	23.0	2	11.15	4	144.0	2.1	1.33	bdl	21.50	0.64	1.35	0.58	6.02
So-54 (820.4 m)	15.25	181.0	bdl	0.52	4.62	28.2	1	11.25	4	147.5	1.4	1.36	0.05	18.45	0.46	0.99	0.64	2.63
So-55 (823.3 m)	14.80	174.5	bdl	0.35	5.17	27.7	1	10.05	4	118.0	1.5	1.32	0.05	20.00	0.59	1.10	0.58	2.81
Neves Corvo																		
<i>NL-26A</i>																		
Nc-6 (1321.5 m)	7.41	65.4	bdl	0.29	2.51	15.7	1	5.44	14	22.7	0.9	0.62	0.06	11.45	0.30	0.79	0.33	2.57
Nc-7 (1326.5 m)	9.54	207.0	bdl	0.17	2.06	21.9	1	7.65	19	48.3	1.3	1.22	0.07	15.20	0.49	2.00	0.63	3.46

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	V (µg/g)	W (µg/g)	Y (µg/g)	Yb (µg/g)	Zn (µg/g)	Zr (µg/g)	Pb+Cu+Zn (µg/g)	Ni/Co	V/V+Ni	U/Cr	U/Th	Ce/Ce*	Eu/Eu*
Sotiel-Migollas													
<i>GM-2</i>													
So-37 (737.5 m)	170	9	46.2	4.84	82	250	114.4	2.08	0.75	1.31	0.22	0.91	1.02
So-38 (744.0 m)	158	4	43.2	4.09	100	217	209.1	2.64	0.80	1.32	0.21	0.92	1.02
So-39 (750.0 m)	156	72	38.9	3.96	71	181	106.4	1.66	0.77	1.30	0.17	0.92	1.12
So-40 (752.0 m)	155	8	38.8	3.83	80	174	131.0	2.26	0.71	1.29	0.19	0.93	1.03
So-41 (754.2 m)	149	6	42.1	4.22	67	249	103.7	2.70	0.78	1.24	0.20	0.92	1.10
So-42 (757.0 m)	141	5	39.8	3.97	54	217	95.2	2.63	0.76	1.18	0.20	0.93	0.99
So-43 (761.0 m)	105	3	26.0	2.58	30	140	73.7	3.50	0.64	1.31	0.20	0.91	1.07
So-44 (767.3 m)	147	4	39.0	4.01	37	203	89.1	2.62	0.75	1.23	0.19	0.94	1.10
So-45 (773.0 m)	144	4	36.8	3.83	24	203	66.9	2.49	0.77	1.20	0.20	0.92	0.98
So-46 (779.5 m)	139	5	42.1	4.27	8	250	49.1	1.76	0.77	1.16	0.21	0.94	1.04
So-47 (783.5 m)	121	4	33.2	3.32	5	197	38.2	2.28	0.76	1.10	0.21	0.95	1.04
So-48 (787.5 m)	135	4	31.3	3.44	17	163	56.9	3.31	0.73	1.23	0.20	0.93	1.05
So-49 (792.0 m)	136	4	33.1	3.19	43	163	84.5	3.48	0.72	1.24	0.19	0.92	1.11
So-50 (797.0 m)	114	7	33.3	3.01	48	172	80.1	2.74	0.74	1.14	0.20	0.93	0.92
So-51 (804.8 m)	138	6	36.7	3.85	32	206	75.3	2.58	0.71	1.25	0.21	0.93	1.00
So-52 (810.4 m)	124	5	31.9	3.18	32	168	74.3	2.34	0.75	1.24	0.20	0.95	1.03
So-53 (815.8 m)	145	4	40.1	4.11	11	196	62.9	1.95	0.78	1.21	0.28	0.93	0.96
So-54 (820.4 m)	146	5	42.0	3.86	25	185	62.1	2.38	0.76	1.33	0.14	0.92	0.97
So-55 (823.3 m)	151	4	41.1	4.06	39	197	82.5	3.75	0.70	1.26	0.14	0.92	1.16
Neves Corvo													
<i>NL-26A</i>													
Nc-6 (1321.5 m)	154	6	21.4	2.68	141	130	155.4	1.30	0.79	1.54	0.22	0.96	1.10
Nc-7 (1326.5 m)	199	9	41.9	3.67	51	179	59.0	3.04	0.80	1.53	0.23	0.98	1.00

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Ag (µg/g)	Al (%)	As (µg/g)	Ba (µg/g)	Be (µg/g)	Bi (µg/g)	Ca (%)	Cd (µg/g)	Ce (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cs (µg/g)	Cu (µg/g)	Dy (µg/g)	Er (µg/g)	Eu (µg/g)	Fe (%)
Neves Corvo																	
<i>NL-26A</i>																	
Nc-8 (1328.5 m)	0.05	11.50	36.2	596	2.94	0.60	0.11	bdl	91.6	15.5	120	5.90	2.7	4.81	2.67	1.50	5.61
Nc-9 (1331.5 m)	0.20	9.22	34.8	263	1.83	1.16	0.06	bdl	73.5	29.8	100	3.24	3.8	3.34	1.89	1.11	11.90
Nc-12 (1341.5 m)	0.02	10.85	28.5	562	2.90	0.22	0.18	bdl	96.8	25.3	120	6.62	3.7	5.00	2.95	1.36	4.62
Nc-14 (1348.5 m)	0.22	7.92	110.5	36	0.59	1.67	0.08	0.17	62.6	40.8	90	0.63	72.2	3.20	2.06	1.10	17.75
Nc-15 (1352.0 m)	0.18	9.09	70.2	254	1.31	0.49	0.10	bdl	77.2	27.5	100	2.59	10.3	4.64	2.70	1.63	12.80
Nc-16 (1355.2 m)	0.10	9.54	81.1	358	1.80	1.42	0.28	bdl	78.7	22.7	100	3.63	5.8	4.65	2.86	1.46	9.93
Nc-17 (1358.0 m)	0.31	9.00	62.6	246	1.47	0.70	0.08	0.03	74.8	28.0	100	2.77	7.6	4.01	2.30	1.17	12.80
Nc-18 (1377.0 m)	0.08	8.16	26.5	386	1.99	0.50	0.13	bdl	72.2	17.5	80	4.22	18.8	4.68	2.75	1.44	4.47
Nc-19 (1378.0 m)	0.11	9.10	31.8	527	2.46	0.42	0.17	bdl	90.7	17.7	100	5.84	10.5	5.98	3.49	1.54	4.44
Nc-20 (1380.2 m)	0.05	9.53	29.5	647	2.97	0.26	0.13	bdl	104.5	18.4	110	7.51	5.0	5.93	3.22	2.01	4.54
Lousal																	
<i>MBV-05</i>																	
Lo-35 (83.0 m)	0.06	11.00	4.4	628	3.44	0.34	0.52	0.02	95.3	28.2	120	8.77	74.2	4.93	3.07	1.37	5.76
Lo-36 (92.7 m)	0.10	10.85	40.7	637	3.53	0.44	0.35	0.10	94.6	31.5	120	9.96	124.5	5.47	3.32	1.50	4.81
Lo-37 (97.2 m)	0.06	10.40	22.3	576	3.54	0.44	0.19	0.08	101.0	21.4	130	11.00	60.3	6.03	3.49	1.66	4.43
Lo-38 (107.7 m)	0.10	9.30	21.4	489	2.86	0.31	0.11	0.10	92.4	17.0	110	8.84	59.0	6.11	3.79	1.55	3.97
Lo-39 (117.0 m)	0.17	10.60	23.1	624	3.69	0.36	0.13	0.11	106.0	20.5	120	12.70	43.9	6.32	3.63	1.95	4.49
Lo-40 (176.9 m)	0.03	11.45	18.6	574	3.71	0.37	0.32	0.02	107.5	22.7	120	8.26	38.3	5.36	3.30	1.71	5.07
Lo-41 (183.6 m)	0.04	10.25	22.1	460	3.08	0.34	0.14	0.10	97.9	24.4	110	8.09	26.9	5.89	3.68	1.56	4.49
Lo-42 (188.0 m)	0.04	6.13	15.3	233	1.78	0.18	0.13	0.05	52.2	13.7	70	5.41	28.4	4.13	2.29	1.02	3.56
Lo-43 (192.8 m)	0.05	11.50	23.0	527	4.03	0.41	0.14	0.05	105.0	23.3	130	10.65	37.4	5.63	3.46	1.55	4.99
Lo-44 (200.0 m)	0.04	12.60	25.6	631	4.18	0.41	0.17	0.04	123.0	24.3	150	12.05	36.0	6.93	3.94	1.87	5.17
Lo-45 (207.3 m)	0.05	10.70	22.9	496	3.46	0.35	0.13	0.05	100.5	22.5	120	8.97	32.6	5.72	3.48	1.62	5.00

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Ga (µg/g)	Gd (µg/g)	Ge (µg/g)	Hf (µg/g)	Ho (µg/g)	In (µg/g)	K (%)	La (µg/g)	Li (µg/g)	Lu (µg/g)	Mg (%)	Mn (µg/g)	Mo (µg/g)	Na (%)	Nb (µg/g)	Nd (µg/g)	Ni (µg/g)	P (µg/g)	Pb (µg/g)	
Neves Corvo																				
<i>NL-26A</i>																				
Nc-8 (1328.5 m)	28.9	5.16	0.18	4.7	1.06	0.30	4.06	46.7	25.1	0.47	1.05	441	0.82	0.14	19.4	38.3	47.2	530	4.3	
Nc-9 (1331.5 m)	25.9	3.72	0.15	3.9	0.73	0.32	1.79	37.4	53.3	0.32	1.84	768	0.77	0.07	15.0	31.8	45.7	330	4.4	
Nc-12 (1341.5 m)	26.6	6.15	0.19	5.0	1.05	0.16	3.88	48.6	28.3	0.45	1.53	387	0.60	0.14	19.6	42.2	49.6	590	2.0	
Nc-14 (1348.5 m)	25.8	3.81	0.08	3.5	0.72	0.75	0.22	32.0	68.4	0.34	2.25	1140	0.51	0.01	13.5	27.2	46.1	380	17.8	
Nc-15 (1352.0 m)	24.8	5.69	0.07	4.4	0.94	0.36	1.67	39.0	52.6	0.40	1.72	871	0.71	0.06	15.3	35.1	43.1	490	9.1	
Nc-16 (1355.2 m)	24.3	5.26	0.06	4.2	0.94	1.03	2.52	40.0	37.6	0.41	1.48	735	0.58	0.09	15.8	34.1	40.9	490	7.9	
Nc-17 (1358.0 m)	24.6	4.49	bdl	4.4	0.86	0.28	1.59	37.9	55.2	0.36	1.94	782	0.62	0.06	15.2	31.6	42.5	400	8.1	
Nc-18 (1377.0 m)	17.3	5.40	0.24	7.8	1.01	0.22	2.87	36.0	17.9	0.43	0.82	348	1.43	0.09	14.0	31.6	41.5	530	5.7	
Nc-19 (1378.0 m)	22.9	6.43	0.28	7.7	1.21	0.36	3.39	46.3	17.5	0.53	0.87	457	0.95	0.10	18.0	40.8	44.8	520	4.4	
Nc-20 (1380.2 m)	25.7	7.02	0.24	8.2	1.17	0.26	3.74	52.8	17.8	0.55	0.83	332	0.49	0.11	19.4	44.8	42.5	560	3.4	
Lousal																				
<i>MBV-05</i>																				
Lo-35 (83.0 m)	27.8	5.94	0.20	4.8	1.05	0.13	3.60	47.1	108.5	0.43	1.36	733	0.17	0.20	15.2	39.8	57.7	590	26.2	
Lo-36 (92.7 m)	27.5	6.19	0.18	5.2	1.14	0.19	3.73	46.1	85.3	0.49	1.14	387	2.06	0.19	15.6	41.8	57.1	720	29.0	
Lo-37 (97.2 m)	27.2	6.93	0.20	5.8	1.26	0.12	3.51	48.3	83.8	0.51	1.03	227	0.56	0.20	19.6	43.7	54.6	800	23.6	
Lo-38 (107.7 m)	23.1	7.01	0.19	9.9	1.38	0.11	3.03	46.7	58.5	0.59	0.70	343	0.93	0.23	19.4	41.0	41.0	550	15.2	
Lo-39 (117.0 m)	27.9	7.24	0.22	7.6	1.29	0.10	3.67	53.2	55.9	0.55	0.77	399	0.71	0.26	20.3	44.6	48.4	630	17.8	
Lo-40 (176.9 m)	28.7	6.20	0.22	5.2	1.08	0.09	3.71	54.7	47.9	0.48	1.38	416	0.22	0.31	17.5	44.5	52.8	620	16.4	
Lo-41 (183.6 m)	25.5	6.91	0.17	9.3	1.25	0.08	3.24	49.8	60.4	0.62	0.86	299	0.89	0.41	19.8	43.4	47.2	600	7.3	
Lo-42 (188.0 m)	13.7	4.69	0.11	7.3	0.94	0.06	1.73	26.3	157.0	0.32	0.59	515	0.47	0.25	11.1	22.3	33.0	430	18.9	
Lo-43 (192.8 m)	28.7	6.64	0.21	6.1	1.14	0.11	3.55	53.8	52.8	0.45	0.94	501	0.83	0.50	20.7	44.3	56.1	660	19.0	
Lo-44 (200.0 m)	33.5	8.36	0.24	6.7	1.49	0.11	3.99	62.9	45.6	0.61	0.95	332	0.61	0.51	23.7	52.2	60.3	730	8.9	
Lo-45 (207.3 m)	27.9	6.87	0.17	7.1	1.27	0.10	3.17	50.5	47.5	0.51	0.89	436	0.55	0.43	19.3	43.9	53.4	640	16.6	

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Pr (µg/g)	Rb (µg/g)	Re (µg/g)	S (%)	Sb (µg/g)	Sc (µg/g)	Se (µg/g)	Sm (µg/g)	Sn (µg/g)	Sr (µg/g)	Ta (µg/g)	Tb (µg/g)	Te (µg/g)	Th (µg/g)	Ti (%)	Tl (µg/g)	Tm (µg/g)	U (µg/g)
Neves Corvo																		
<i>NL-26A</i>																		
Nc-8 (1328.5 m)	10.05	204.0	bdl	0.29	1.84	22.1	1	6.73	18	52.4	1.2	0.85	0.10	14.75	0.48	1.94	0.47	3.07
Nc-9 (1331.5 m)	8.15	88.5	0.002	0.16	2.63	18.3	1	5.93	15	26.0	0.9	0.57	0.21	12.95	0.38	0.78	0.34	2.48
Nc-12 (1341.5 m)	11.00	199.0	bdl	0.02	1.24	21.9	1	8.08	10	53.7	1.2	0.87	bdl	16.15	0.53	1.43	0.49	3.21
Nc-14 (1348.5 m)	7.07	10.0	bdl	1.54	1.78	12.8	2	5.21	10	10.1	0.8	0.59	0.15	10.45	0.30	0.08	0.32	2.71
Nc-15 (1352.0 m)	8.82	81.4	bdl	1.10	1.71	16.7	1	6.55	19	22.4	1.0	0.79	bdl	12.15	0.36	0.60	0.38	2.64
Nc-16 (1355.2 m)	9.08	119.0	0.002	1.39	2.19	18.0	bdl	6.14	24	31.9	1.0	0.73	bdl	12.80	0.37	0.93	0.38	3.01
Nc-17 (1358.0 m)	8.31	73.6	bdl	0.84	1.54	16.7	1	5.69	15	21.7	1.0	0.71	bdl	12.20	0.36	0.58	0.32	2.60
Nc-18 (1377.0 m)	8.10	110.5	0.002	0.12	1.19	13.9	1	5.97	13	28.8	1.0	0.91	bdl	11.75	0.43	0.93	0.44	2.89
Nc-19 (1378.0 m)	10.15	156.0	bdl	0.12	1.30	16.1	1	7.76	17	39.8	1.2	1.04	0.05	14.75	0.47	1.12	0.44	3.21
Nc-20 (1380.2 m)	11.90	182.5	bdl	0.05	1.26	21.2	1	8.15	22	49.6	1.2	1.04	bdl	16.90	0.52	1.24	0.48	3.63
Lousal																		
<i>MBV-05</i>																		
Lo-35 (83.0 m)	10.65	189.0	bdl	0.03	1.01	21.0	1	7.61	4	63.7	1.1	0.89	0.15	13.20	0.42	1.05	0.41	2.44
Lo-36 (92.7 m)	10.85	202.0	0.006	0.68	6.35	20.5	2	7.83	4	67.3	1.0	1.00	0.12	13.20	0.45	1.22	0.46	3.32
Lo-37 (97.2 m)	11.65	201.0	0.002	0.14	2.12	19.4	2	9.17	4	76.5	1.4	1.07	0.12	14.70	0.52	1.13	0.53	3.72
Lo-38 (107.7 m)	10.50	157.0	bdl	0.08	2.84	15.7	1	7.82	3	88.2	1.3	1.05	0.05	15.55	0.47	0.92	0.51	3.76
Lo-39 (117.0 m)	11.80	195.0	0.002	0.08	2.49	18.8	1	8.47	4	117.5	1.3	1.07	0.07	17.20	0.51	1.08	0.48	3.94
Lo-40 (176.9 m)	11.65	177.5	bdl	0.17	3.05	20.6	1	8.90	3	99.4	1.2	0.97	0.10	15.85	0.51	0.98	0.51	3.82
Lo-41 (183.6 m)	11.35	156.5	bdl	0.06	1.79	17.4	bdl	8.09	3	95.3	1.3	1.15	0.06	15.95	0.49	0.91	0.54	4.01
Lo-42 (188.0 m)	5.78	86.3	bdl	0.06	1.17	9.4	1	4.79	2	50.6	0.8	0.74	bdl	8.26	0.28	0.50	0.38	2.18
Lo-43 (192.8 m)	11.80	180.5	0.002	0.08	1.93	22.5	1	8.34	4	116.5	1.4	1.04	0.10	16.25	0.56	1.11	0.51	4.10
Lo-44 (200.0 m)	13.65	224.0	bdl	0.08	2.03	24.7	1	9.93	4	121.0	1.5	1.27	0.08	19.55	0.60	1.19	0.64	5.00
Lo-45 (207.3 m)	11.30	169.0	bdl	0.06	1.70	19.7	1	7.75	3	105.5	1.3	1.05	0.06	15.80	0.50	0.98	0.53	3.62

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	V (µg/g)	W (µg/g)	Y (µg/g)	Yb (µg/g)	Zn (µg/g)	Zr (µg/g)	Pb+Cu+Zn (µg/g)	Ni/Co	V/V+Ni	V/Cr	U/Th	Ce/Ce*	Eu/Eu*
Neves Corvo													
<i>NL-26A</i>													
Nc-8 (1328.5 m)	189	10	27.3	2.88	47	172	54.0	3.05	0.80	1.58	0.21	0.97	1.20
Nc-9 (1331.5 m)	154	6	17.7	2.38	109	133	117.2	1.53	0.77	1.54	0.19	0.97	1.10
Nc-12 (1341.5 m)	178	12	27.4	3.15	48	199	53.7	1.96	0.78	1.48	0.20	0.97	0.91
Nc-14 (1348.5 m)	131	8	18.9	2.05	455	132	545.0	1.13	0.74	1.46	0.26	0.96	1.16
Nc-15 (1352.0 m)	154	7	25.5	2.76	192	151	211.4	1.57	0.78	1.54	0.22	0.96	1.26
Nc-16 (1355.2 m)	156	25	25.0	2.65	138	144	151.7	1.80	0.79	1.56	0.24	0.95	1.21
Nc-17 (1358.0 m)	145	7	21.2	2.30	140	155	155.7	1.52	0.77	1.45	0.21	0.97	1.09
Nc-18 (1377.0 m)	105	16	26.4	2.50	39	285	63.5	2.37	0.72	1.31	0.25	0.98	1.19
Nc-19 (1378.0 m)	143	16	31.8	3.11	34	279	48.9	2.53	0.76	1.43	0.22	0.97	1.03
Nc-20 (1380.2 m)	164	21	32.5	3.25	45	303	53.4	2.31	0.79	1.49	0.21	0.96	1.25
Lousal													
<i>MBV-05</i>													
Lo-35 (83.0 m)	160	10	27.3	2.82	117	185	217.4	2.05	0.73	1.33	0.18	0.98	0.96
Lo-36 (92.7 m)	188	10	28.4	3.08	115	187	268.5	1.81	0.77	1.57	0.25	0.98	1.01
Lo-37 (97.2 m)	189	7	31.8	3.33	118	210	201.9	2.55	0.78	1.45	0.25	0.98	0.98
Lo-38 (107.7 m)	147	6	35.3	3.71	100	371	174.2	2.41	0.78	1.34	0.24	0.96	0.99
Lo-39 (117.0 m)	181	14	34.3	3.74	104	277	165.7	2.36	0.79	1.51	0.23	0.98	1.17
Lo-40 (176.9 m)	170	9	29.7	3.07	112	184	166.7	2.33	0.76	1.42	0.24	0.98	1.08
Lo-41 (183.6 m)	153	29	35.1	3.39	102	334	136.2	1.93	0.76	1.39	0.25	0.95	0.98
Lo-42 (188.0 m)	91	25	24.0	2.02	69	271	116.3	2.41	0.73	1.30	0.26	0.98	1.01
Lo-43 (192.8 m)	192	13	32.2	2.97	110	224	166.4	2.41	0.77	1.48	0.25	0.96	0.98
Lo-44 (200.0 m)	234	11	38.4	4.31	119	238	163.9	2.48	0.80	1.56	0.26	0.97	0.97
Lo-45 (207.3 m)	183	18	32.7	3.24	115	251	164.2	2.37	0.77	1.53	0.23	0.97	1.05

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Ag (µg/g)	Al (%)	As (µg/g)	Ba (µg/g)	Be (µg/g)	Bi (µg/g)	Ca (%)	Cd (µg/g)	Ce (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cs (µg/g)	Cu (µg/g)	Dy (µg/g)	Er (µg/g)	Eu (µg/g)	Fe (%)
Lousal																	
MBV-05																	
Lo-46 (234.8 m)	0.21	9.87	21.5	397	3.18	0.34	0.19	0.03	93.4	19.0	120	8.28	26.8	5.76	3.09	1.58	4.93
Lo-47 (239.2 m)	0.08	11.15	25.4	486	3.76	0.32	0.12	0.03	97.5	16.5	120	9.34	26.7	5.40	3.30	1.64	4.32
Lo-48 (242.9 m)	0.07	10.65	22.0	430	3.28	0.30	0.13	bdl	95.5	17.3	120	8.01	16.4	5.61	3.42	1.54	4.77
Lo-49 (251.6 m)	0.17	11.50	20.0	478	3.99	0.36	0.15	bdl	98.8	18.7	120	9.26	22.6	5.50	3.52	1.63	4.85
Lo-50 (263.1 m)	0.15	9.76	15.2	356	2.77	0.31	0.11	0.03	82.6	17.4	100	7.00	27.7	5.24	2.73	1.30	4.79
Lo-51 (271.5 m)	0.13	11.10	54.0	547	3.91	0.38	0.11	0.02	106.5	27.5	140	11.35	32.2	5.98	3.33	1.70	5.11
Lo-52 (278.0 m)	0.14	11.70	19.6	560	4.10	0.41	0.33	0.05	101.0	17.2	140	11.45	29.6	5.78	3.58	1.46	4.85
Lo-53 (301.9 m)	0.14	10.65	19.8	463	3.50	0.35	0.16	bdl	90.9	21.0	120	8.64	23.9	5.66	3.55	1.56	4.70
Lo-54 (310.5 m)	0.03	11.10	17.5	463	3.54	0.33	0.16	bdl	91.6	19.2	120	8.35	21.6	5.95	3.42	1.61	4.78
Lo-57 (351.5 m)	0.05	11.90	15.0	470	3.94	0.33	0.22	0.03	93.2	18.6	130	9.14	24.2	6.18	3.72	1.78	6.47
Lo-58 (361.2 m)	0.12	12.00	34.2	525	3.97	0.41	0.50	0.10	81.0	27.8	130	10.15	31.2	4.99	2.79	1.44	4.90
Lo-59 (375.2 m)	0.12	9.38	8.3	375	2.70	0.26	0.10	0.52	86.9	13.7	100	5.72	6.3	6.21	3.44	1.28	4.58
Lo-60 (383.7 m)	0.06	10.80	24.3	445	3.41	0.44	0.12	bdl	80.5	23.9	120	8.55	25.0	5.17	3.05	1.29	5.12
Lo-61 (394.6 m)	0.02	11.65	18.9	496	3.79	0.33	0.13	bdl	98.6	18.8	120	7.94	18.6	5.52	3.02	1.55	5.25
Lo-62 (409.7 m)	0.11	10.35	20.5	457	3.00	0.34	0.14	0.08	80.2	18.3	120	7.33	22.4	4.79	3.04	1.29	5.31
Lo-63 (422.5 m)	0.10	10.50	43.3	396	3.12	0.37	0.23	bdl	92.3	34.1	120	7.70	35.4	5.98	3.16	1.52	6.50
Límite de detección	0.01	0.01	0.2	0.5	0.05	0.01	0.01	0.02	0.5	0.1	10	0.01	0.2	0.05	0.03	0.03	0.1

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Ga (µg/g)	Gd (µg/g)	Ge (µg/g)	Hf (µg/g)	Ho (µg/g)	In (µg/g)	K (%)	La (µg/g)	Li (µg/g)	Lu (µg/g)	Mg (%)	Mn (µg/g)	Mo (µg/g)	Na (%)	Nb (µg/g)	Nd (µg/g)	Ni (µg/g)	P (µg/g)	Pb (µg/g)
Lousal																			
<i>MBV-05</i>																			
Lo-46 (234.8 m)	25.7	6.46	0.17	6.6	1.23	0.08	2.51	47.0	51.9	0.52	0.93	528	0.71	0.48	19.1	40.7	48.1	570	15.9
Lo-47 (239.2 m)	27.5	6.35	0.21	5.3	1.20	0.08	3.20	49.4	46.8	0.50	0.86	393	1.15	0.53	19.2	42.9	43.7	590	6.3
Lo-48 (242.9 m)	25.5	6.60	0.18	6.9	1.18	0.07	2.96	48.0	51.4	0.49	0.90	392	0.79	0.48	18.5	40.7	48.0	600	5.9
Lo-49 (251.6 m)	27.6	6.46	0.20	5.9	1.20	0.10	3.28	50.1	53.9	0.56	0.94	470	0.57	0.54	19.6	41.1	50.8	600	10.6
Lo-50 (263.1 m)	21.8	6.33	0.19	5.4	1.02	0.08	2.62	40.9	50.0	0.44	0.83	420	0.71	0.42	16.1	35.6	42.2	520	10.2
Lo-51 (271.5 m)	28.9	6.99	0.19	6.2	1.26	0.08	3.46	53.6	40.2	0.53	0.85	299	2.81	0.56	20.7	45.1	61.1	430	58.7
Lo-52 (278.0 m)	29.9	7.04	0.26	5.3	1.25	0.09	3.58	51.5	55.4	0.55	0.96	422	0.72	0.56	20.2	42.4	49.7	620	18.4
Lo-53 (301.9 m)	26.1	7.04	0.20	7.3	1.31	0.09	2.90	45.4	59.2	0.56	0.87	434	0.85	0.54	19.2	39.9	49.3	550	12.2
Lo-54 (310.5 m)	26.3	6.85	0.21	6.6	1.12	0.09	3.12	46.1	60.4	0.50	0.87	447	0.96	0.55	19.4	39.2	49.3	660	10.7
Lo-57 (351.5 m)	29.1	7.44	0.23	6.8	1.38	0.10	3.07	46.9	83.7	0.58	1.34	788	0.59	0.57	22.1	39.9	47.7	720	14.1
Lo-58 (361.2 m)	27.7	4.83	0.21	4.2	1.00	0.13	3.70	41.7	55.0	0.45	1.03	818	0.76	0.58	17.1	34.3	58.7	460	22.0
Lo-59 (375.2 m)	22.0	5.95	0.21	8.7	1.32	0.21	2.66	43.4	40.2	0.55	0.83	639	1.01	0.34	18.0	37.1	38.2	480	42.3
Lo-60 (383.7 m)	25.4	6.11	0.22	6.4	1.15	0.09	3.11	40.4	40.9	0.46	0.87	685	0.41	0.40	18.5	35.6	53.9	580	4.2
Lo-61 (394.6 m)	26.9	6.54	0.22	5.6	1.19	0.09	3.48	49.3	51.3	0.52	1.09	729	0.49	0.41	19.0	42.2	47.8	600	5.5
Lo-62 (409.7 m)	24.6	5.52	0.14	4.7	1.09	0.11	3.14	41.5	45.9	0.44	1.10	527	0.83	0.36	21.0	35.2	47.0	520	15.0
Lo-63 (422.5 m)	25.9	6.09	0.17	5.8	1.16	0.09	2.46	46.0	64.9	0.46	1.16	706	6.61	0.54	18.6	39.7	62.8	590	11.7
Límite de detección	0.1	0.05	0.05	0.2	0.01	0.005	0.01	0.5	0.2	0.01	0.01	5	0.05	0.01	0.2	0.1	0.2	10	0.50

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Pr (µg/g)	Rb (µg/g)	Re (µg/g)	S (%)	Sb (µg/g)	Sc (µg/g)	Se (µg/g)	Sm (µg/g)	Sn (µg/g)	Sr (µg/g)	Ta (µg/g)	Tb (µg/g)	Te (µg/g)	Th (µg/g)	Ti (%)	Tl (µg/g)	Tm (µg/g)	U (µg/g)
Lousal																		
<i>MBV-05</i>																		
Lo-46 (234.8 m)	10.55	144.5	bdl	0.07	1.34	18.1	1	7.47	3	120.5	1.2	0.97	0.07	15.00	0.46	0.78	0.52	3.32
Lo-47 (239.2 m)	11.20	178.5	bdl	0.21	1.59	21.1	1	8.06	4	125.0	1.2	1.00	0.09	15.85	0.54	1.05	0.51	3.41
Lo-48 (242.9 m)	11.00	155.5	bdl	0.11	1.29	20.6	1	8.37	3	104.0	1.2	1.01	0.08	14.80	0.51	0.94	0.46	3.19
Lo-49 (251.6 m)	11.00	174.5	bdl	0.07	1.34	22.4	1	7.97	3	117.0	1.3	1.01	0.08	15.80	0.55	1.14	0.50	3.03
Lo-50 (263.1 m)	9.22	137.5	bdl	0.04	1.11	18.0	1	6.96	3	83.8	1.1	0.82	0.05	13.20	0.45	0.87	0.46	2.73
Lo-51 (271.5 m)	12.05	211.0	0.004	2.63	16.20	21.3	2	9.14	4	140.5	1.3	1.04	0.11	16.30	0.57	1.20	0.49	4.48
Lo-52 (278.0 m)	11.35	211.0	bdl	0.95	3.86	23.8	2	8.29	4	144.5	1.3	0.95	0.12	16.55	0.56	1.18	0.54	3.51
Lo-53 (301.9 m)	10.35	161.0	bdl	0.06	1.54	20.6	1	7.73	4	113.0	1.3	1.01	0.08	14.90	0.54	0.98	0.53	3.25
Lo-54 (310.5 m)	10.30	168.0	bdl	0.06	1.35	21.2	1	7.23	4	113.0	1.3	0.96	0.08	15.60	0.56	0.97	0.49	3.51
Lo-57 (351.5 m)	10.45	172.5	0.002	0.17	1.65	22.8	1	8.42	4	133.0	1.5	1.12	0.06	16.85	0.61	0.98	0.64	3.74
Lo-58 (361.2 m)	9.18	204.0	bdl	0.92	3.73	23.1	1	6.54	4	131.0	1.2	0.86	0.23	14.30	0.53	1.19	0.43	2.83
Lo-59 (375.2 m)	9.70	140.0	bdl	0.04	0.98	16.9	1	7.07	8	85.7	1.1	1.04	bdl	14.00	0.49	0.85	0.50	3.30
Lo-60 (383.7 m)	9.44	167.5	bdl	0.07	1.16	19.7	1	7.44	8	98.6	1.2	0.90	0.08	14.25	0.52	1.01	0.45	3.10
Lo-61 (394.6 m)	11.00	185.0	bdl	0.07	1.06	23.1	1	8.82	4	97.8	1.2	0.95	0.07	15.75	0.56	1.14	0.43	3.02
Lo-62 (409.7 m)	8.99	178.0	0.002	1.20	3.17	19.4	1	6.38	3	82.4	1.2	0.85	0.11	13.00	0.47	1.05	0.44	2.90
Lo-63 (422.5 m)	10.45	139.5	0.004	0.32	3.37	20.3	1	7.86	3	115.5	1.1	1.04	0.12	15.00	0.48	0.85	0.49	2.94
Límite de detección	0.03	0.2	0.002	0.01	0.05	0.1	1	0.03	1	0.1	0.1	0.01	0.05	0.05	0.005	0.02	0.01	0.05

Tabla Suplementaria 14 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	V (µg/g)	W (µg/g)	Y (µg/g)	Yb (µg/g)	Zn (µg/g)	Zr (µg/g)	Pb+Cu+Zn (µg/g)	Ni/Co	V/V+Ni	V/Cr	U/Th	Ce/Ce*	Eu/Eu*
Lousal													
<i>MBV-05</i>													
Lo-46 (234.8 m)	184	19	31.9	3.54	117	228	159.7	2.53	0.79	1.53	0.22	0.97	1.07
Lo-47 (239.2 m)	199	7	30.6	3.59	101	189	134.0	2.65	0.82	1.66	0.22	0.96	1.08
Lo-48 (242.9 m)	169	23	31.3	3.36	67	248	89.3	2.77	0.78	1.41	0.22	0.96	0.98
Lo-49 (251.6 m)	188	13	30.8	3.26	113	209	146.2	2.72	0.79	1.57	0.19	0.97	1.07
Lo-50 (263.1 m)	148	6	26.4	2.86	115	188	152.9	2.43	0.78	1.48	0.21	0.98	0.92
Lo-51 (271.5 m)	199	9	33.1	3.40	83	213	173.9	2.22	0.77	1.42	0.27	0.97	1.00
Lo-52 (278.0 m)	224	14	31.5	3.26	113	194	161.0	2.89	0.82	1.60	0.21	0.96	0.90
Lo-53 (301.9 m)	177	11	32.9	3.37	103	269	139.1	2.35	0.78	1.48	0.22	0.97	0.99
Lo-54 (310.5 m)	176	9	30.3	3.26	99	253	131.3	2.57	0.78	1.47	0.23	0.97	1.08
Lo-57 (351.5 m)	207	56	35.4	3.93	135	246	173.3	2.56	0.81	1.59	0.22	0.97	1.06
Lo-58 (361.2 m)	204	17	26.4	2.73	157	145	210.2	2.11	0.78	1.57	0.20	0.95	1.20
Lo-59 (375.2 m)	146	17	34.9	3.40	360	313	408.6	2.79	0.79	1.46	0.24	0.98	0.93
Lo-60 (383.7 m)	170	19	28.9	3.06	46	238	75.2	2.26	0.76	1.42	0.22	0.95	0.90
Lo-61 (394.6 m)	180	11	30.3	2.91	107	196	131.1	2.54	0.79	1.50	0.19	0.98	0.96
Lo-62 (409.7 m)	179	37	27.7	2.80	144	169	181.4	2.57	0.79	1.49	0.22	0.96	1.02
Lo-63 (422.5 m)	172	25	29.5	2.96	119	200	166.1	1.84	0.73	1.43	0.20	0.97	1.03
Límite de detección	5	1	0.5	0.03	2	2							

Depósito / Sondeo	Muestra	Prof. (m)	AI	CCPI	Depósito / Sondeo	Muestra	Prof. (m)	AI	CCPI	
Sotiel-Migollas					Tharsis					
<i>MM-24</i>	So-9	625.0	91.6	71.5	<i>PG-1</i>	FP-FT-455	55.10	89.8	56.8	
	So-10	626.9	92.6	74.0		FP-FT-462	68.50	89.9	67.0	
	So-11	636.2	93.0	71.8		FP-FT-465	77.50	90.0	63.9	
	So-12	636.2	92.2	68.8		FP-FT-469	84.00	88.9	49.1	
	So-13	643.5	85.9	64.8		FP-FT-470	86.40	86.8	49.2	
	So-14	656.6	94.3	72.6		FP-FT-472	88.60	83.2	48.9	
	So-15	657.8	89.6	57.1		FP-FT-683	95.30	81.7	48.9	
	So-16	660.2	87.5	81.3		FP-FT-479	116.00	86.2	72.1	
	So-17	662.4	86.5	61.6		FP-FT-315	175.00	78.1	53.2	
	So-18	669.6	82.7	65.5		Neves Corvo				
	So-19	678.9	88.0	65.1	<i>NL-26A</i>	Nc-6	1321.5	96.4	92.6	
	So-20	683.7	87.6	60.9		Nc-7	1326.5	95.4	66.3	
	So-21	697.4	89.4	68.4		Nc-8	1328.5	95.1	63.8	
	So-22	702.7	88.4	69.1		Nc-9	1331.5	96.7	89.1	
	So-23	707.4	90.2	79.5		Nc-12	1341.5	94.2	63.5	
	So-24	712.2	88.2	62.1		Nc-14	1348.5	97.0	99.0	
	So-25	726.1	90.7	73.7		Nc-15	1352.0	95.7	90.2	
	So-26	732.8	92.5	90.2		Nc-16	1355.2	91.5	82.8	
	So-27	737.8	92.5	76.0		Nc-17	1358.0	96.4	90.8	
	So-28	743.8	93.2	75.5		Nc-18	1377.0	94.1	66.5	
	So-29	748.8	92.7	69.0	Nc-19	1378.0	93.7	62.9		
	So-30	755.4	92.9	66.5	Nc-20	1380.2	94.7	60.8		
	So-31	761.9	93.1	70.5	Lousal					
	<i>GM-2</i>	So-37	737.5	86.6	61.0	<i>MBV-05</i>	Lo-35	83.0	86.9	67.7
		So-38	744.0	83.9	57.9		Lo-36	92.7	89.5	63.0
		So-39	750.0	86.1	59.9		Lo-37	97.2	91.7	62.2
		So-40	752.0	86.0	70.9		Lo-38	107.7	91.2	61.3
		So-41	754.2	85.5	58.2		Lo-39	117.0	91.5	59.6
		So-42	757.0	85.5	59.3		Lo-40	176.9	88.6	64.3
		So-43	761.0	87.5	73.7		Lo-41	183.6	87.7	61.8
		So-44	767.3	84.7	61.4		Lo-42	188.0	85.5	69.6
So-45		773.0	85.0	62.2	Lo-43		192.8	87.0	61.7	
So-46		779.5	83.1	56.3	Lo-44		200.0	87.3	59.9	
So-47		783.5	82.7	51.3	Lo-45		207.3	87.4	64.2	
So-48		787.5	84.2	69.4	Lo-46		234.8	83.3	68.2	
So-49		792.0	85.4	70.4	Lo-47		239.2	85.7	60.4	
So-50		797.0	83.7	59.0	Lo-48		242.9	85.9	64.4	
So-51		804.8	89.2	70.4	Lo-49		215.6	85.5	62.5	
So-52		810.4	89.7	75.1	Lo-50		263.1	86.3	66.9	
So-53		815.8	87.1	47.3	Lo-51		271.5	86.0	61.8	
So-54		820.4	85.2	74.6	Lo-52		278.0	82.9	60.7	
So-55		823.3	89.1	67.4	Lo-53		301.9	83.8	63.9	
Tharsis					Lo-54		310.5	84.3	62.8	
<i>PG-1</i>		FP-FT-440	19.80	95.1	22.0		Lo-57	351.5	84.6	70.2
		FP-FT-442	26.15	94.8	59.9		Lo-58	361.2	80.6	60.4
		FP-FT-448	38.65	89.6	55.0		Lo-59	375.2	88.5	66.5

Tabla Suplementaria 15. Índices de alteración AI (Alteration Index, [Ishikawa et al. 1976](#)) y CCPI (Chlorite-Carbonate-Pyrite Index, [Large et al. 2001](#)) calculados para las muestras de pizarra de los depósitos de sulfuros masivos de este estudio. Comparativa con los valores obtenidos en la NASC (North America Shale Composite, [Condie 1993](#)), la PAAS (Post-Archean Australian Shale, [Taylor y McLennan 1985](#)), corta Filón Norte (Tharsis, [Tornos et al. 2008](#); [Sáez et al. 2011](#)) y sondeo PG-1 (Tharsis, [Tornos et al. 2008](#)).

Tabla Suplementaria 15 (continuación)

Depósito / Sondeo	Muestra	Prof. (m)	AI	CCPI
Lousal				
<i>MBV-05</i>	Lo-60	383.7	88.0	65.2
	Lo-61	394.6	89.1	64.3
	Lo-62	409.7	89.2	67.0
	Lo-63	422.5	82.3	73.6
NASC			58.9	62.5
PAAS			70.2	64.0
Tharsis, Filón Norte open pit (Sáez et al. 2011)			94.9	55.3
Tharsis, Filón Norte open pit (Tornos et al. 2008)			89.6	74.0
Tharsis, sondeo PG-1 (Tornos et al. 2008)			88.6	60.0

CAPÍTULO 4

**Elementos traza en sulfuros de depósitos VMS
encajados en pizarra de la Faja Pirítica Ibérica**

Trace elements in sulfide minerals from the
shale-hosted VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt

Resumen

Este trabajo recoge la distribución de una amplia variedad de elementos traza - Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, Th y U - en los sulfuros más característicos en los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos en la zona meridional de la Faja Pirítica Ibérica, incluyendo Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal. Los sulfuros se han muestreado en la pizarra encajante de la mineralización, que representaría la facies más distal en un ambiente exhalativo, en tres tipos de sulfuro masivo - mineral carbonatado, bandeado y cuprífero - y en el stockwork infrayacente. Los análisis se han llevado a cabo mediante LA MC-ICPMS.

La pirita concentra la mayor parte de los elementos traza, a excepción del Cd, que se encuentra fundamentalmente en la esfalerita, y del Se, Ag y Sn en la calcopirita. En la pirita existen complejas variaciones no sistemáticas según su textura - framboidal, subhedral, anhedral y euhedral -, roca encajante y depósito. A gran escala, la distribución de los elementos traza en la pirita decrece en el siguiente orden: Pb >> As >> Zn ≈ Cu > Sb > Co ≈ Mn > Sn > Bi > Ni > Se > Ti ≈ Ag > Cr > V > Zr ≈ Mo > Th > Cd > U. Esta distribución está controlada en gran medida por la presencia de inclusiones de variable tamaño de sulfuros - calcopirita, esfalerita y galena -, sulfosales, rutilo, monacita, magnetita y circón. Los elementos traza incorporados en la pirita en forma de sustituciones en la red cristalina - V, Cr, Mn, Mo, Ni, Co y Se - y aquellos que forman parte de minerales metamórficos o resiatos - Ti, Zr, Th y U - aparecen generalmente en menor concentración. Durante los estadios más tempranos de formación del sistema, la precipitación de pirita primaria, mediante procesos de sulfato-reducción biogénica, pudo condicionar la adsorción de varios elementos traza. Estos trazas principalmente son aquellos que ya se encontraban disueltos en el agua marina modificada en el fondo anóxico. La evolución de estos depósitos debió de tener asociada un importante proceso de refinamiento hidrotermal - *hydrothermal ore refining* - que favoreció la recristalización de los sulfuros. Sin embargo, tan solo en Lousal se ha observado una removilización de gran parte de los elementos traza desde las texturas más tempranas hacia las más tardías.

Palabras clave: Elementos traza, ablación láser, refining, sulfuros masivos volcanogénicos, Faja Pirítica Ibérica.

Abstract

This study shows the trace element distribution - Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, Th and U - on the most characteristic sulfide minerals in the volcanogenic massive sulfide deposits of the southern Iberian Pyrite Belt, including Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo and Lousal. The sulfide minerals have been sampled from the host shale, which might represent the most distal facies of an exhalative environment, three different types of massive sulfide mineralization - carbonate ore, banded ore and cupriferous ore- and the underlying stockwork. The analytical procedure was performed by LA-MC-ICPMS.

The pyrite concentrates most of the trace elements, except Cd, mainly hosted in the sphalerite, and Se, Ag and Sn in the chalcopyrite. Non-systematic variations exist in the pyrite that depend neither on the texture - framboidal, subhedral, anhedral and euhedral -, nor the host rock or the deposit. On a large scale, the trace element distribution on pyrite decreases in the following order: Pb >> As >> Zn ≈ Cu > Sb > Co ≈ Mn > Sn > Bi > Ni > Se > Ti ≈ Ag > Cr > V > Zr ≈ Mo > Th > Cd > U. This distribution is mostly controlled by the presence of variable-sized inclusions of sulfides - chalcopyrite, sphalerite and galena -, sulfosalts, rutile, monazite, magnetite and zircon. The trace elements incorporated into the pyrite structure as substitutions - V, Cr, Mn, Mo, Ni, Co and Se - and those forming metamict minerals - Ti, Zr, Th y U - are commonly less concentrated. During the early stages of the system formation, the precipitation of primary pyrite, by biogenic sulfate reduction processes, might have conditioned the adsorption of several trace elements, such as those already dissolved in the modified anoxic seawater. The evolution of these deposits was likely related to an important hydrothermal ore refining that favored the sulfides recrystallization. However, a remobilization of most of the trace elements from primary to late textures has been exclusively observed at Lousal.

Keywords: Trace elements, laser ablation, hydrothermal ore refining, volcanogenic massive sulfides, Iberian Pyrite Belt.

Introducción

La pirita, la calcopirita y la esfalerita son de los minerales más abundantes en depósitos hidrotermales y forman la asociación característica de los sulfuros masivos volcanogénicos (volcanogenic massive sulfides, VMS). Pueden alojar concentraciones variables de elementos traza (trace elements, TE) en forma de microinclusiones o como sustituciones en la red cristalina dependiendo, entre otros factores, del fraccionamiento entre el fluido y el mineral, radio iónico de los elementos, estado redox o de la temperatura. En la actualidad, el estudio de TE en minerales se está revelando como uno de los campos más prometedores para el desarrollo de modelos geoquímicos de exploración debido a su potencial uso como vectores de mineralización.

El análisis de alta resolución de los TE en sulfuros supuso un gran avance con respecto a los análisis tradicionales de roca total. Los primeros estudios estaban basados en la separación de fases minerales y posterior análisis químico, lo que presentaba grandes limitaciones principalmente debidas a la contaminación por otras fases y a la dificultad de separar distintas texturas en un mismo mineral. La introducción de diferentes tipos de microsonda - electrónica, iónica, o protónica ([Huston et al. 1995](#)) - representó un importante avance debido a la reducción de la cantidad de muestra necesaria y la posibilidad de realizar microanálisis dirigidos sobre minerales y texturas específicas. Sin embargo, la principal limitación de la microsonda radica en unos elevados límites de detección, generalmente del orden de centenares de $\mu\text{g/g}$. La posterior introducción de la ablación láser y el análisis por ICP-MS ha disminuido notablemente dichos límites de detección y, a pesar del error analítico inherente a la técnica y el tamaño del cráter de ablación (entre 20 y 100 μm), actualmente es posible analizar in-situ a niveles incluso inferiores a $\mu\text{g/g}$.

En este campo y en los depósitos VMS destacan las investigaciones de [Laroque et al. \(1995\)](#),

Raymond (1996), Leistel et al. (1998), Serranti et al. (2002), Slack et al. (2005), Wagner et al. (2007), Maslennikov et al. (2009), Dusel-Bacon et al. (2011), Kristall et al. (2011), Lockington et al. (2014), Revan et al. (2014), Wohlgemuth-Ueberwasser et al. (2014), Genna y Gaboury (2015), Belousov et al. (2016), Wright et al. (2016), Maslennikov et al. (2017), Soltani Dehnavi et al. (2018) y Conde y Tornos (enviado). La gran mayoría de los estudios se centran en la caracterización de los procesos mineralizadores y muestran la importancia de la distribución de TE en sulfuros como trazadores geoquímicos.

Este estudio está orientado a la realización de un análisis sistemático in-situ puntual y lineal en sulfuros, mediante ablación láser junto con mapeos multielementales mediante microsonda electrónica en algunos de los depósitos VMS encajados en pizarra más representativos de la Faja Pirítica Ibérica. El objetivo principal es documentar las variaciones de estos TE para comprender su comportamiento geoquímico dentro de estos sistemas hidrotermales y mejorar los modelos genéticos ya existentes para los depósitos de Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal (Strauss 1970; Relvas et al. 2001; Tornos 2006; Tornos et al. 2008; Menor-Salván et al. 2010; Oliveira et al. 2013).

Contexto geológico

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) constituye una banda en dirección E-O de unos 230 km de largo y 40 km de ancho situada al SO de la Península Ibérica, abarcando terrenos tanto de España como de Portugal dentro de la denominada Zona Sud Portuguesa, que es el terreno más meridional del Cinturón Varisco Europeo (Silva et al. 1990; Quesada et al. 1998). Es una de las mayores provincias metalogenéticas a nivel mundial con más de 100 depósitos VMS formados durante el Devónico superior-Carbonífero Inferior y con un tonelaje de mineralización que asciende a 1750 Mt, además de unos 2500 Mt de stockwork con mineralización variable (Sáez et al. 1996; Leistel et al. 1998; Tornos 2006). Comprende tres grandes unidades tectonoestratigráficas de naturaleza principalmente detrítica y volcánica que, de muro a techo, son el Grupo PQ o Filítico-Cuarcítico, el Complejo Volcano

Sedimentario (CVS) y el Grupo Flysch del Baixo Alentejo (Schemerhorn 1971; Oliveira 1983, 1990).

La zona más septentrional de la FPI se caracteriza por la presencia de depósitos situados a techo de domos volcánicos félsicos donde la mineralización de sulfuros se formó por reemplazamiento de las facies volcánicas más reactivas y porosas (Tornos 2006). Aquí, los VMS más importantes son los de Aguas Teñidas-Magdalena, La Zarza, Río Tinto y Aljustrel. Aunque estos cuatro depósitos se consideran como gigantes, todas las mineralizaciones de la zona excepto Río Tinto, La Zarza y Aljustrel son de tamaño relativamente pequeño, pero presentan altas leyes de metales base - Cu, Pb y Zn -. En cambio, los sulfuros masivos de la zona sur suelen ser de mayor tamaño, están espacialmente relacionados con pizarra y son unos 5-10 millones de años más antiguos que los encajados en rocas volcánicas - Fameniense superior o Struniense frente a Tournaisiense medio - (Oliveira et al. 2004; Tornos 2006). Estos depósitos encajados en pizarra se interpretan como formados en pequeñas cuencas de tercer orden con períodos de anoxicidad relativamente acotados y que tuvieron lugar en un corto intervalo de tiempo de menos de 3-4 Ma, siendo estos ambientes propicios para la precipitación de grandes tonelajes de pirita con menor proporción de Cu-Pb-Zn y otros elementos menores y traza. En esta zona algunos de los depósitos más importantes son Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal, todos ellos objetos de este estudio.

Metodología

Muestreo

Se han estudiado dieciocho muestras representativas de la pizarra encajante con sulfuros diseminados - interpretada como una facies distal de la cuenca - (n=6), el sulfuro masivo cuprífero - mineral rico en Cu con concentraciones localmente elevadas de Sn - (n=1), el sulfuro masivo carbonatado - mineralización rica en distintos tipos de carbonato - (n=5), el sulfuro masivo rico en metales base y con estructuras sedimentarias - conocido como mineral bandeado - (n=3) y el stockwork infrayacente (n=3). Las muestras pertenecen a los depósitos de Sotiel-Migollas (sondeos GM-39 y MM-24 - lente Migollas -, y W-S-1 - lente Sotiel -), Tharsis (cortas Filón Norte y San

Guillermo), Neves Corvo (sondeos NL-26-A - masa Lombador - y PSC-46 - zona de exploración Rosa Magra -, junto con mineralización tomada de las labores de interior - masa Corvo -) y Lousal (sondeo MBV-02 y muestras de la corta minera).

En consonancia con los objetivos científicos perseguidos en capítulos anteriores de esta tesis doctoral, el enfoque de este capítulo sigue la misma línea argumental. En este se pretende caracterizar la distribución de los TE en varios sulfuros - pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita - alojados en diferentes litologías de los VMS con el fin de llevar a cabo un estudio comparativo que aporte información sobre el comportamiento geoquímico de los TE estudiados y su afinidad para alojarse en determinadas fases minerales, zonas de la cuenca o depósitos según las condiciones del sistema hidrotermal.

Microsonda electrónica (EPMA)

La analítica se ha llevado a cabo con una microsonda JEOL JXA-8230 SuperProbe en la EPMA Facility de la Memorial University of Newfoundland (St. John's, Canadá). Se han realizado un total de 6 mapas de distribución de Fe, As, Sb, Co y Ni en pirita sobre varias muestras de Sotiel-Migollas, Tharsis y Neves Corvo mediante espectrometría de dispersión de longitud de onda (WDS). El voltaje de aceleración del haz requerido para la rutina de sulfuros ha sido de 15 kV, con una corriente de 250 nA, un tiempo de respuesta de 140 ms, un tamaño de pixel de 1 μm y un filamento de W.

Los elementos analizados han sido seleccionados en base a un estudio bibliográfico sobre las variaciones elementales de TE en sulfuros, resultados petrográficos previos y trabajos de microscopía electrónica de barrido (SEM). Se han utilizado patrones para reconocer la posición de los picos de cada uno de los elementos a analizar, pero no para calibración, puesto que los resultados son semi-cuantitativos.

Ablación láser in-situ acoplada a MC-ICPMS (LA-MC-ICPMS)

Elementos traza

Los TE en sulfuros - piritita, pirrotita, calcopiritita y esfalerita - se han analizado sobre probetas pulidas con un sistema de ablación láser Geolas 193 nm ArF, acoplado a un Thermo Scientific Element XR ICP-MS en el MAF-IIC Microanalysis Facility de la Memorial University of Newfoundland. El instrumento ha sido calibrado diariamente para obtener una alta sensibilidad y baja formación de óxido ($\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 0.3\%$).

El tamaño de los análisis puntuales ($n=189$; 144 en piritita, 9 en pirrotita, 9 en esfalerita y 27 en calcopiritita) ha sido de 20-40 μm , mientras que para los lineales (7 en piritita) ha sido de 20 μm a una velocidad de 3 $\mu\text{m/s}$, usando un flujo de He como gas portador de 1 l/min a 4 J/cm^2 de energía y 5 Hz de frecuencia.

Bajo estas condiciones, y tras 40 s de base, se ha realizado una ablación de 50 s. El patrón MASS-1, un sulfuro polimetálico (Wilson et al. 2002), ha sido usado para calibrar los isótopos ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Cu , ^{65}Ni , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{77}Se , ^{95}Mo , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{208}Pb y ^{209}Bi , mientras que el NIST SRM 610 (Pearce et al. 1997) para ^{49}Ti , ^{90}Zr , ^{232}Th y ^{238}U . El ^{57}Fe teórico (estequiométrico) presente en cada uno de los diferentes sulfuros se ha utilizado como estándar elemental interno (46.55% en peso para piritita, 62.43% para pirrotita, 30.43% para calcopiritita y 2.88% para esfalerita). El tratamiento de los datos se ha realizado con el software SILLS, basado en MATLAB.

Resultados

Mapas multielemento

Los mapas realizados en la piritita muestran, en general, una variación a escala de cristal que es significativa para el As y Sb, pero poco marcada para el Fe, Ni y Co. Al ser análisis semi-cuantitativos, la escala cromática y numérica que aparece en cada uno de los mapas está expresada en cuentas/píxel.

La pirita euhedral del stockwork de Tharsis muestra un núcleo primario y una zona externa -periferia - químicamente distinta (Fig. 1). En el Capítulo 2 de esta tesis doctoral ya se mostraron valores extremadamente anómalos y negativos de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos en este mismo cristal, con valores de -53.7 y -53.5‰ en la parte interna y de -45.4‰ en la externa, además de un único valor de $\delta^{56}\text{Fe}=-0.10\%$ en la periferia. El As muestra, a núcleo, en la pirita más temprana, un incremento concéntrico hacia el borde, mientras que el reborde periférico más tardío es homogéneo - con un contenido en As similar al del borde del cristal primario -. El Sb en la zona interna también muestra oscilaciones concéntricas con una tendencia creciente algo más irregular que el As; en la periferia su concentración también es homogénea pero menor que en la zona interna. El Ni y el Co no muestran variaciones apreciables en el conjunto del cristal.

El mapa realizado sobre otro cristal de pirita euhedral de la pizarra de Sotiel-Migollas (Fig. 2) muestra la existencia de una zona interna también caracterizada por contenidos medio-altos de As, una zona intermedia con bajo As y un pequeño halo de enriquecimiento de Co asociado a un incremento en Pb-Ag-Bi-Sb y, finalmente, una zona externa con aumento en la concentración de As ligeramente menor a los niveles de la zona mas interna. El Ni presenta oscilaciones poco reseñables tanto en el mapa (Fig. 2) como en el espectro (Fig. 8) que no guardan relación con ningún otro elemento estudiado ni con las zonaciones internas del cristal.

En la muestra Nc-30 de Neves Corvo - pizarra poco alterada hidrotermalmente y con sulfuros diseminados - se han mapeado dos zonas de pirita subhedral con diferentes tamaños de grano (Fig. 3). En otro área de esta misma muestra también se han analizado isótopos de azufre mediante SIMS, donde se han obtenido valores de $\delta^{34}\text{S}$ muy negativos, entre -45.0 y -29.2‰ (n=41), tal y como se ha detallado en el Capítulo 1 (Tabla Suplementaria 3) y Capítulo 2 (Tabla 4).

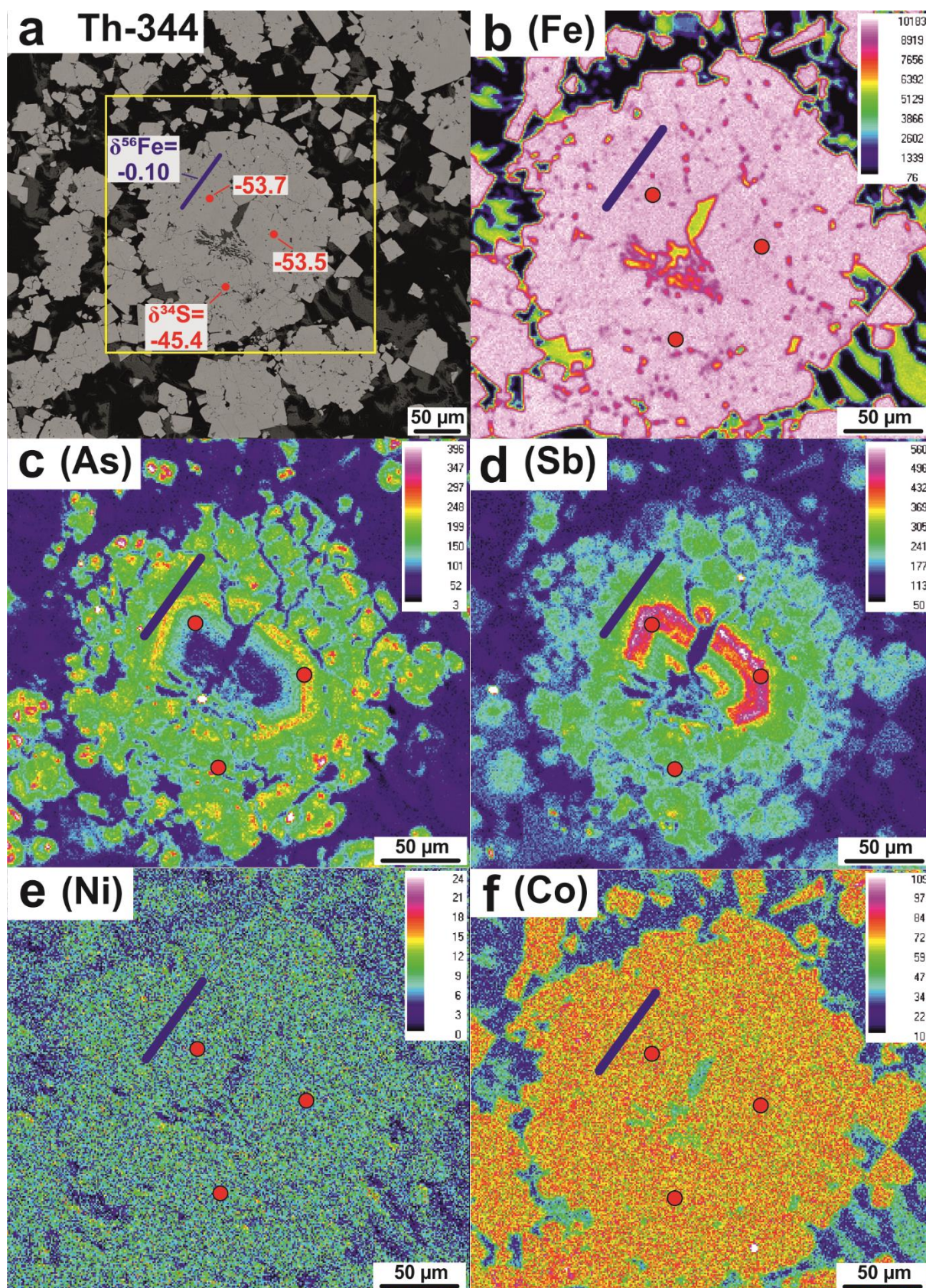


Fig 1. Mapas multielementales realizados mediante microsonda electrónica (EPMA) sobre un grano de pirita euhedral del stockwork de Tharsis. Se muestra, de forma semicuantitativa (cuentas/píxel), el contenido en Fe (b), As (c), Sb (d), Ni (e) y Co (f). En la imagen captada por el visor de la microsonda (a) se muestran análisis previos puntuales de isótopos de S (puntos rojos) y de Fe (línea azul) con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{56}\text{Fe}$, respectivamente, en ‰.

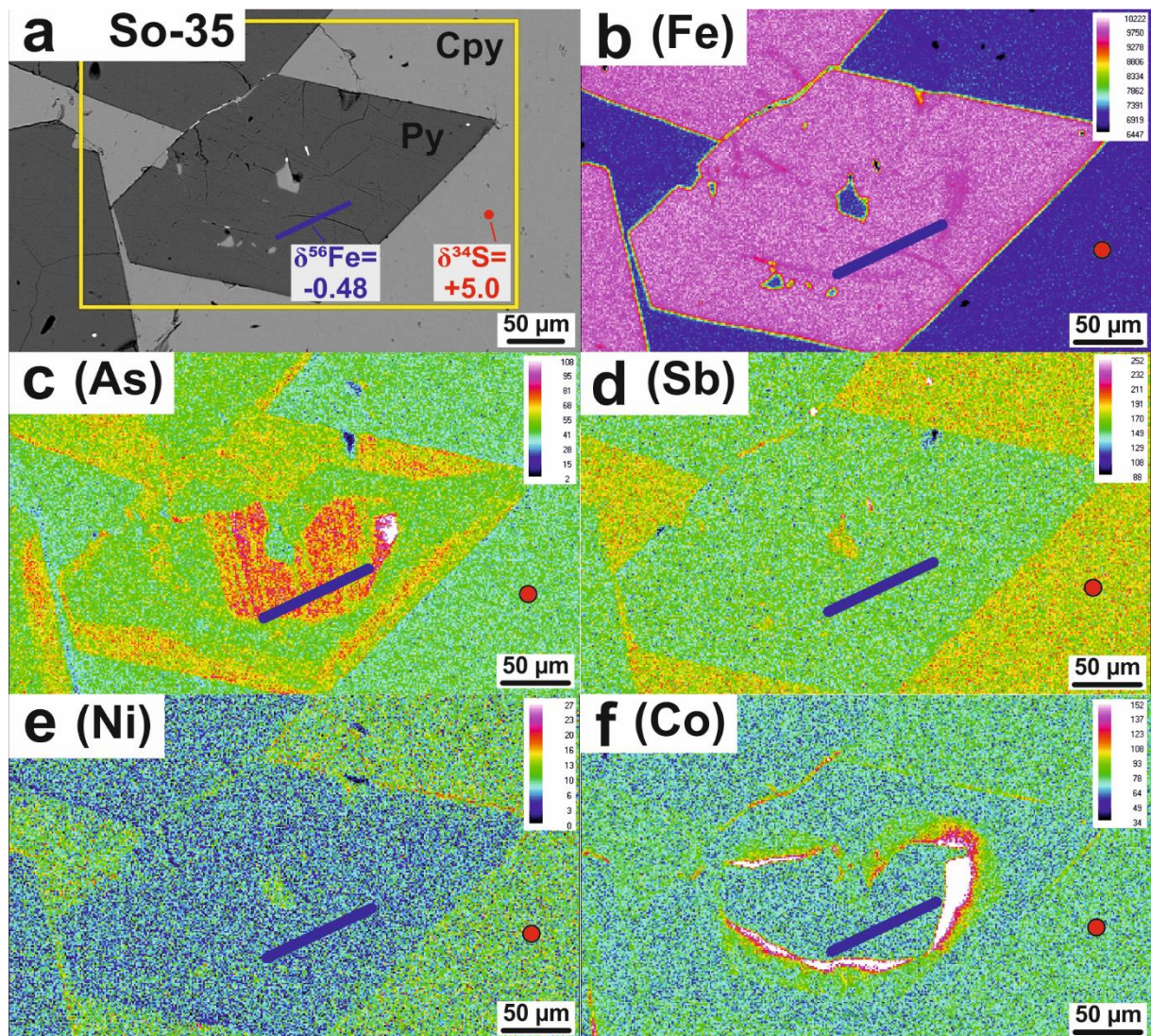


Fig 2. Mapas multielementales realizados mediante microsonda electrónica (EPMA) sobre un cristal zonado de pirita euahedral de la pizarra de Sotiel-Migollas en el que se muestra, de forma semicuantitativa (cuentas/pixel), el contenido en Fe (b), As (c), Sb (d), Ni (e) y Co (f). En la imagen captada por el visor de la microsonda (a) se muestran análisis previos puntuales de isótopos de S (puntos rojos) y de Fe (línea azul) con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{56}\text{Fe}$, respectivamente, en %.

En el mapa destaca el contraste composicional entre la pirita de grano fino - rica en As - y la de grano grueso - rica en Sb -. La de mayor tamaño ($>100\ \mu\text{m}$) presenta tendencia al idiomorfismo y una mayor homogeneidad en la distribución de As y Sb. En cambio, los granos de pequeño tamaño ($<100\ \mu\text{m}$, mayoritariamente $<25\ \mu\text{m}$) son subhedrales y con un contenido en As superior, mostrando una distribución zonada. El Sb tiene una distribución similar en ambas poblaciones, si cabe destacar un ligero enriquecimiento en la zona interna de los de menor tamaño.

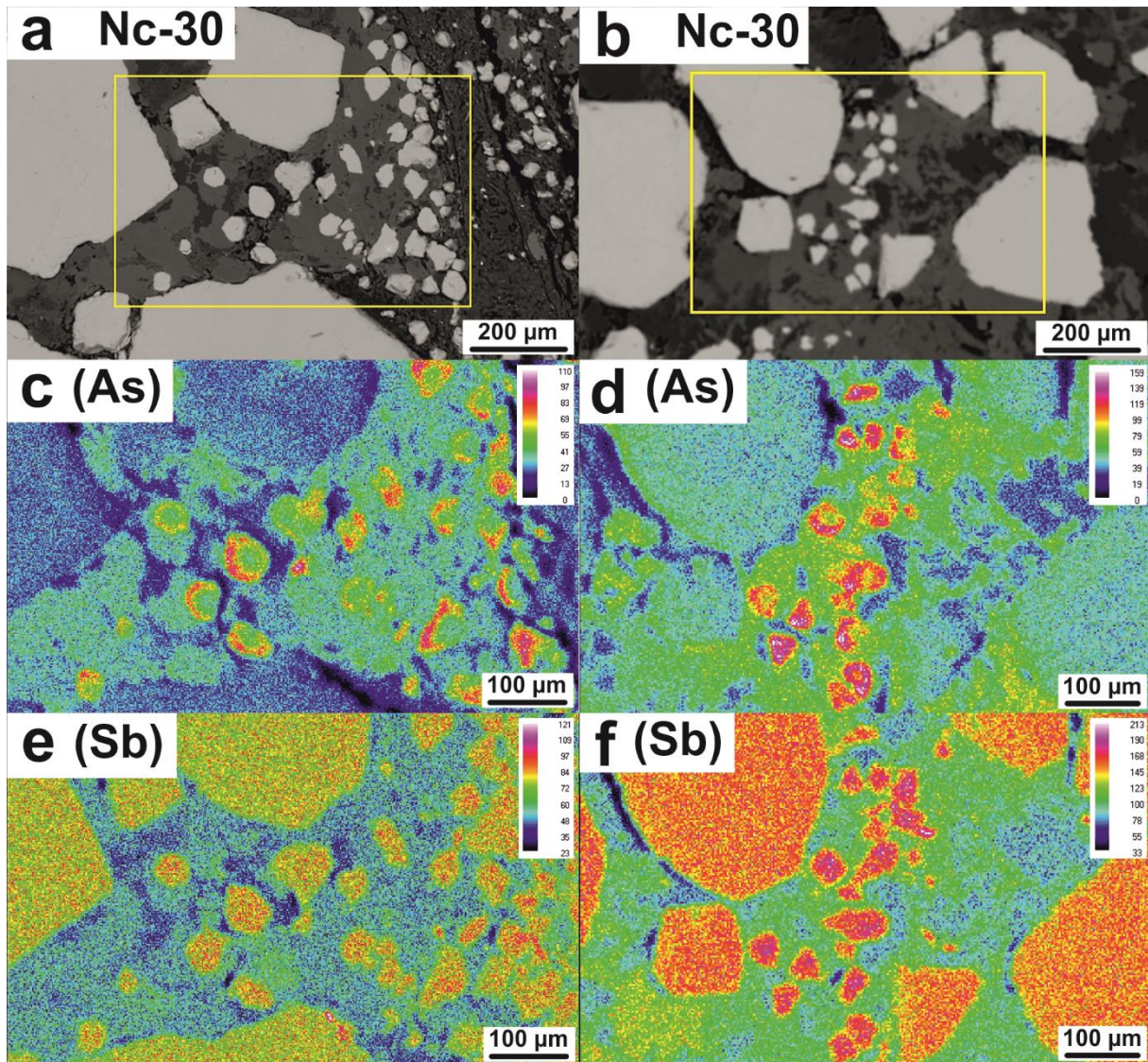


Fig 3. Mapas multielementales realizados mediante microsonda electrónica (EPMA) sobre diferentes tipos de pirita subhedral diseminada en la pizarra de Neves Corvo (a-b). El contenido en As y Sb se muestra, de forma semicuantitativa (cuentas/pixel), en (c-d) y (e-f), respectivamente.

Por último, se han estudiado varios framboides individuales de pirita en el mineral carbonatado de Sotiel-Migollas y de Tharsis (Fig. 4). En estos granos framboidales, el As muestra zonación de centro a borde, estando más enriquecido y con una distribución más heterogénea en los de inferior tamaño. En la muestra So-6 este hecho queda enmascarado por los altos contenidos en As de la calcopirita circundante (Fig. 4e). Por su parte, la distribución del Sb en la pirita framboidal de Tharsis es más homogénea, mientras que en Sotiel hay una cierta variación, aunque no asociada al tamaño de grano.

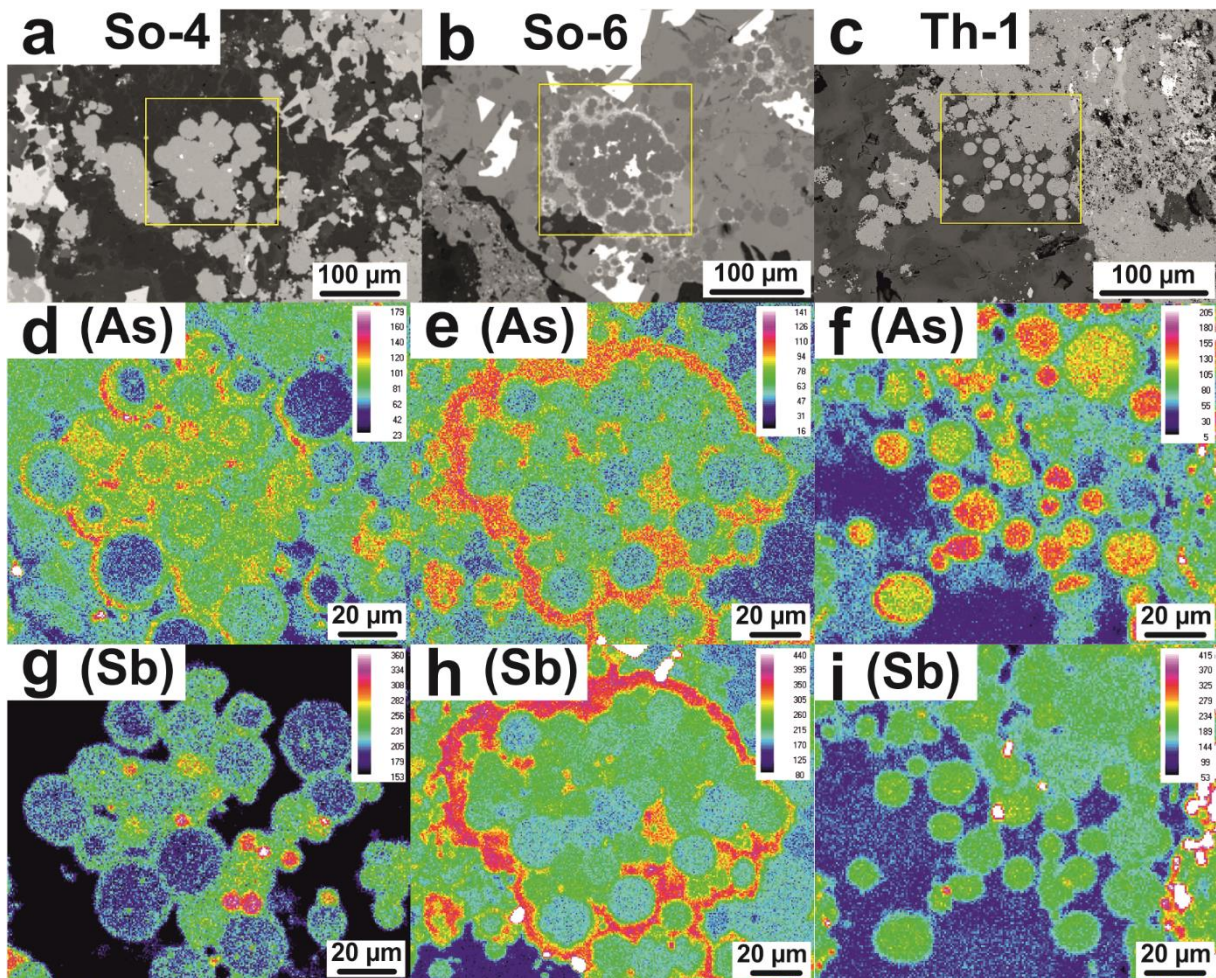


Fig 4. Mapas multielementales realizados mediante microsonda electrónica (EPMA) sobre agregados framboidales del mineral carbonatado de Sotiel-Migollas (a-b) y de Tharsis (c) en los que se muestra, de forma semicuantitativa (cuentas/pixel), la distribución del contenido en As (d-f) y Sb (g-i).

Contenidos puntuales en elementos traza

Se han realizado un total de 189 análisis puntuales y 7 lineales sobre 18 probetas pulidas diferentes. En la [Tabla 1](#) se muestra una síntesis de los resultados obtenidos, mientras que en la [Figura 5](#) se representan en diagramas de cajas y bigotes - *box & whiskers* - los rangos de valores de cada uno de los TE. Además, en la [Tabla Suplementaria 1](#) se adjuntan los resultados individuales de cada análisis puntual. Existe una correlación entre Ti-Zr-Th-U inequívoca de nano inclusiones (<1 µm) de circón y otros minerales resiatatos en los sulfuros, que no han podido ser observadas con microscopio óptico petrográfico ni microscopio electrónico de barrido. Con el fin de facilitar la exposición de los resultados, estos se describen en función del sulfuro analizado y su roca encajante.

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Análisis / Tamaño	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr
Sotiel-Migollas													
<i>GM-39</i>													
So-70 (625.5 m)	Min. carbonatado	Cpy	4	6.89	bdl	bdl	bdl	bdl	327922.28	1201.21	bdl	13.61	bdl
		Sph	4	1.85	bdl	46.21	0.47	bdl	39.20	471947.44	0.06	3.37	bdl
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	Py euh	11	11.94	0.30	38.48	26.18	2.36	40.80	249.29	1192.19	44.51	0.06
		Po	6	6.96	bdl	1.05	0.24	bdl	8.91	4.71	0.40	24.86	bdl
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	Py framb	4	11.33	9.37	3377.90	115.28	24.27	1702.22	2473.98	2361.37	8.92	6.92
		Py anh	9	10.64	1.51	548.64	21.88	7.04	1180.63	4266.48	1544.90	7.89	0.11
		Py euh	5	11.11	0.15	157.07	1.73	bdl	15.56	4.70	2137.46	9.13	0.10
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Py framb	13	11.03	1.44	357.06	1668.30	48.98	4913.34	115.63	1535.58	104.00	0.04
		Py anh	4	15.07	10.29	51.45	946.33	25.98	2280.98	1461.32	842.86	47.67	0.38
		Po	3	11.71	5.19	50.76	23.44	bdl	12.55	26.68	15.77	12.61	0.07
		Cpy	2	8.97	1.52	566.73	1010.18	17.89	307080.58	974.59	834.53	48.76	bdl
		Sph	3	61.71	0.25	37.89	15.95	bdl	2344.56	618302.77	7.62	7.26	bdl
<i>MM-24</i>													
So-26 (732.8 m)	Pizarra alterada	Py euh	7	10.20	0.12	1.96	9.41	7.53	13.27	3.13	34.82	0.33	0.12
		Cpy	2	9.95	bdl	bdl	bdl	45.00	344260.93	221.54	bdl	96.97	0.37
<i>W-S-1</i>													
So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Py euh	8	15.05	0.02	8.54	553.57	18.79	9.51	5.08	316.25	35.10	0.10
			311.9	11.33	0.03	1.10	792.45	30.19	1092.09	2.09	988.80	40.41	bdl
			306.3	7.17	bdl	0.65	595.48	11.25	48.50	2.31	120.22	15.95	bdl
			386.8	7.64	bdl	0.95	307.89	27.97	329.37	197.80	145.76	20.68	bdl
		Cpy	5	5.59	0.02	bdl	0.18	bdl	329076.11	840.83	bdl	43.33	1.45
Tharsis													
<i>Filón Norte</i>													
Th-1	Min. carbonatado	Py framb	2	8.26	8.74	6998.80	224.09	76.72	885.74	5169.63	2592.11	12.61	0.07
		Py anh	1	11.44	0.03	4.09	289.62	8.31	461.52	17.08	610.22	37.28	bdl
		Py euh	1	11.64	1.11	1085.25	12.20	1.48	58.06	1484.28	3966.71	3.50	0.02
Th-18	Min. bandeado	Py anh	6	41.78	48.90	260.90	391.00	40.06	4229.25	1353.10	1778.67	81.09	2.04
		Cpy	2	9.83	3.21	0.34	2.33	bdl	320550.80	777.98	24.75	55.36	0.29

Tabla 1. Resumen de los resultados del análisis puntual y lineal de elementos traza en sulfuros mediante ablación láser in-situ (LA-MC-ICPMS). El tamaño de los análisis lineales está indicado en µm, mientras que la concentración de cada elemento se muestra en µg/g. El límite de detección de los análisis se encuentra al final de la tabla en forma de valor medio del conjunto de análisis (av) y valor mínimo para un único punto (min). Py framb: Pirita framboidal; Py subh: Pirita subhedral; Py anh: Pirita anhedral; Py euh: Pirita euhedral; Po: Pirrotita; Cpy: Calcopirita; Sph: Esfalerita; bdl: Por debajo del límite de detección.

Tabla 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Análisis / Tamaño	⁹⁵ Mo	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Pb	²³² Th	²³⁸ U
Sotiel-Migollas												
<i>GM-39</i>												
So-70 (625.5 m)	Min. carbonatado	Cpy	4	bdl	87.98	1.89	1208.14	4.43	3.46	0.12	0.01	bdl
		Sph	4	bdl	1.13	318.37	0.30	0.47	0.59	0.01	bdl	bdl
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	Pyauh	11	0.89	5.38	0.48	0.78	16.93	4306.54	9.40	0.01	0.06
		Po	6	0.70	0.93	0.09	0.13	1.42	17.18	0.24	0.01	0.02
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	Py framb	4	45.12	19.56	1.41	4.94	780.15	4626.35	19.47	0.20	0.16
		Pyanh	9	14.79	15.66	2.19	434.13	816.97	5172.82	17.08	0.01	0.09
		Pyauh	5	0.56	6.53	0.12	1.02	20.49	6730.74	2.79	bdl	0.01
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Py framb	13	0.89	117.69	0.30	8.91	1119.12	39997.64	525.71	0.02	0.03
		Pyanh	4	0.56	43.37	1.34	10.26	722.54	19444.06	213.84	0.04	0.24
		Po	3	0.28	6.02	0.07	0.31	32.64	1999.57	17.24	bdl	0.01
		Cpy	2	21.60	178.12	0.95	132.12	753.77	12245.64	238.60	0.01	0.21
		Sph	3	bdl	10.03	414.41	1.80	25.11	198.48	3.97	bdl	bdl
MM-24												
So-26 (732.8 m)	Pizarra alterada	Pyauh	7	2.38	Bdl	bdl	0.06	1.57	1.20	0.11	0.03	bdl
		Cpy	2	bdl	1.97	bdl	25.29	20.32	44.76	0.21	0.04	0.01
W-5-1												
So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Pyauh	8	0.04	10.75	0.06	0.04	0.54	474.52	16.69	0.01	bdl
			311.9	0.06	7.19	0.08	0.35	1.02	860.92	32.09	bdl	bdl
			306.3	bdl	2.24	bdl	bdl	0.31	201.96	9.10	bdl	bdl
			386.8	bdl	1.66	0.51	0.67	0.26	247.39	36.71	bdl	bdl
		Cpy	5	bdl	133.56	0.77	38.21	2.15	2.14	1.65	bdl	bdl
Tharsis												
<i>Filón Norte</i>												
Th-1	Min. carbonatado	Py framb	2	4.25	7.24	0.60	2.61	395.97	3708.03	15.69	bdl	0.23
		Pyanh	1	0.25	2.17	0.06	0.30	387.57	108.38	8.79	bdl	bdl
		Pyauh	1	2.14	0.67	0.48	0.31	48.85	412.74	0.35	bdl	0.04
Th-18	Min. bandeado	Pyanh	6	1.74	46.65	1.65	5427.30	356.74	24576.53	133.30	0.24	0.20
		Cpy	2	bdl	16.08	1.63	181.11	21.10	3000.76	35.89	bdl	0.02

Tabla 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Análisis / Tamaño	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr
Tharsis													
<i>Filón Norte</i>													
Th-23	Pizarra alterada	Py anh	2	20.09	2.97	1.94	71.86	83.01	352.64	91.71	626.05	5.99	1.55
		Cpy	4	16.38	5.27	2.49	57.34	24.32	333007.38	286.11	55.23	65.75	4.26
Th-56	Min. bandeado	Py anh	5	34.67	8.59	3.48	213.97	40.75	1072.51	3051.59	2656.15	42.49	0.39
		Py euh	3	14.52	bdl	bdl	808.13	40.14	12.01	20992.94	648.17	15.02	0.08
		Sph	2	2.38	0.39	bdl	0.16	bdl	2482.82	552880.10	23.74	57.40	bdl
Th-344	Stockwork	Py euh	20	64.15	0.98	1.14	53.95	82.22	268.23	12.97	9619.99	22.52	0.89
			249.6	26.99	4.91	4.10	53.37	97.02	195.27	62.17	4202.22	3.84	1.92
			304.0	31.05	2.79	2.28	35.04	70.33	534.17	187.68	5866.33	6.69	1.43
			274.5	26.09	1.92	bdl	95.56	74.49	139.65	83.35	6799.12	8.63	13.69
			231.4	24.01	2.66	2.02	34.75	90.88	389.69	139.54	6441.85	13.04	14.89
<i>San Guillermo</i>													
FP-FT-121	Stockwork	Py anh	7	1338.51	7.14	5.14	166.90	50.72	817.46	57.06	953.24	24.25	40.51
Neves Corvo													
<i>NL-26A</i>													
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (±stck)	Py anh	3	11.24	bdl	bdl	3.08	265.83	51.35	5.40	155.91	101.24	bdl
		Cpy	4	7.09	0.08	bdl	74.24	9.50	323156.81	397.26	261.63	95.88	0.11
<i>PSC-46</i>													
Nc-30 (1040.0 m)	Pizarra poco alterada	Py subh	15	11.14	1.72	0.46	1494.23	86.27	133.95	53.35	835.53	0.77	0.10
<i>Corvo</i>													
Nc-21	Sulf. mas. cuprifero	Cpy	4	5.75	0.25	bdl	10.97	bdl	303467.24	373.93	9.47	558.55	bdl
Lousal													
<i>MBV-02</i>													
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	Py anh	2	15.68	0.03	bdl	1668.26	105.32	4.35	3.03	12157.49	86.95	0.03
		Py euh	3	14.20	0.12	bdl	1357.81	334.61	651.56	1865.51	5101.66	41.06	0.18
Lo-33 (315.0 m)	Pizarra alterada	Py anh	7	13.68	0.15	0.85	2392.65	191.19	196.52	18.11	12330.55	9.32	0.32
<i>Corta</i>													
Lo-5	Min. bandeado	Py anh	3	17.58	10.21	9.57	44.28	21.94	11.81	94.32	4010.81	13.85	0.77
		Py euh	3	79.50	17.24	24.41	4.11	2.76	23.77	1495.32	4630.55	16.46	9.35
Límite detecc. (av)				0.61	0.03	1.19	0.22	0.15	1.46	0.71	0.40	0.59	0.04
Límite detecc. (min)				0.08	0.00	0.14	0.03	0.09	0.03	0.06	0.03	0.07	0.01

Tabla 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	Análisis / Tamaño	⁹⁵ Mo	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	²³² Th	²³⁸ U
Tharsis												
<i>Filón Norte</i>												
Th-23	Pizarra alterada	Py anh	2	2.73	2.82	bdl	2.26	104.78	1057.46	19.80	0.04	0.04
		Cpy	4	bdl	1.84	0.44	478.10	21.50	92.75	6.41	0.17	0.20
Th-56	Min. bandeado	Py anh	5	3.19	29.45	1.24	2055.33	406.13	37587.64	286.36	0.04	0.03
		Py euh	3	0.06	21.72	17.13	1.89	12.73	10777.45	53.03	0.01	bdl
		Sph	2	bdl	33.62	293.85	1.69	6.51	25344.45	102.78	bdl	bdl
Th-344	Stockwork	Py euh	20	1.11	4.30	0.05	1.07	2446.97	143.70	22.31	0.27	0.04
			249.6	0.94	2.88	bdl	0.52	2106.59	85.62	24.79	0.30	0.09
			304.0	0.59	3.25	bdl	0.88	2494.28	206.11	18.99	0.36	0.05
			274.5	0.38	2.43	bdl	0.50	1410.72	239.24	13.13	0.47	0.27
			231.4	0.44	4.61	bdl	0.90	1086.14	445.61	24.68	0.60	0.46
<i>San Guillermo</i>												
FP-FT-121	Stockwork	Py anh	7	0.16	5.77	0.15	556.16	22.12	652.18	70.30	11.03	1.09
Neves Corvo												
<i>NL-26A</i>												
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (±stck)	Py anh	3	0.74	1.27	0.07	0.88	90.02	70.60	9.07	bdl	0.01
		Cpy	4	0.71	24.33	1.17	528.37	13.13	639.58	83.67	bdl	bdl
<i>PSC-46</i>												
Nc-30 (1040.0 m)	Pizarra poco alterada	Py subh	15	3.83	bdl	0.05	4.51	12.49	50.40	0.80	0.01	0.01
<i>Corvo</i>												
Nc-21	Sulf. mas. cuprifero	Cpy	4	0.87	6.17	1.06	704.52	20.75	56.36	81.77	bdl	bdl
Lousal												
<i>MBV-02</i>												
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	Py anh	2	0.01	bdl	bdl	bdl	0.14	0.98	0.31	bdl	bdl
		Py euh	3	16.13	13.79	1.53	47.40	115.10	2735.58	25.73	bdl	bdl
Lo-33 (315.0 m)	Pizarra alterada	Py anh	7	0.15	8.46	0.10	37.31	4.20	390.80	154.55	bdl	bdl
<i>Corta</i>												
Lo-5	Min. bandeado	Py anh	3	0.02	0.11	0.14	1.09	5.67	12.37	0.41	0.05	0.04
		Py euh	3	0.07	0.28	1.18	8.40	17.34	40.12	3.22	0.64	0.37
				0.09	0.09	0.07	0.09	0.06	0.15	0.02	0.00	0.00
				0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Límite detecc. (av)												
Límite detecc. (min)												

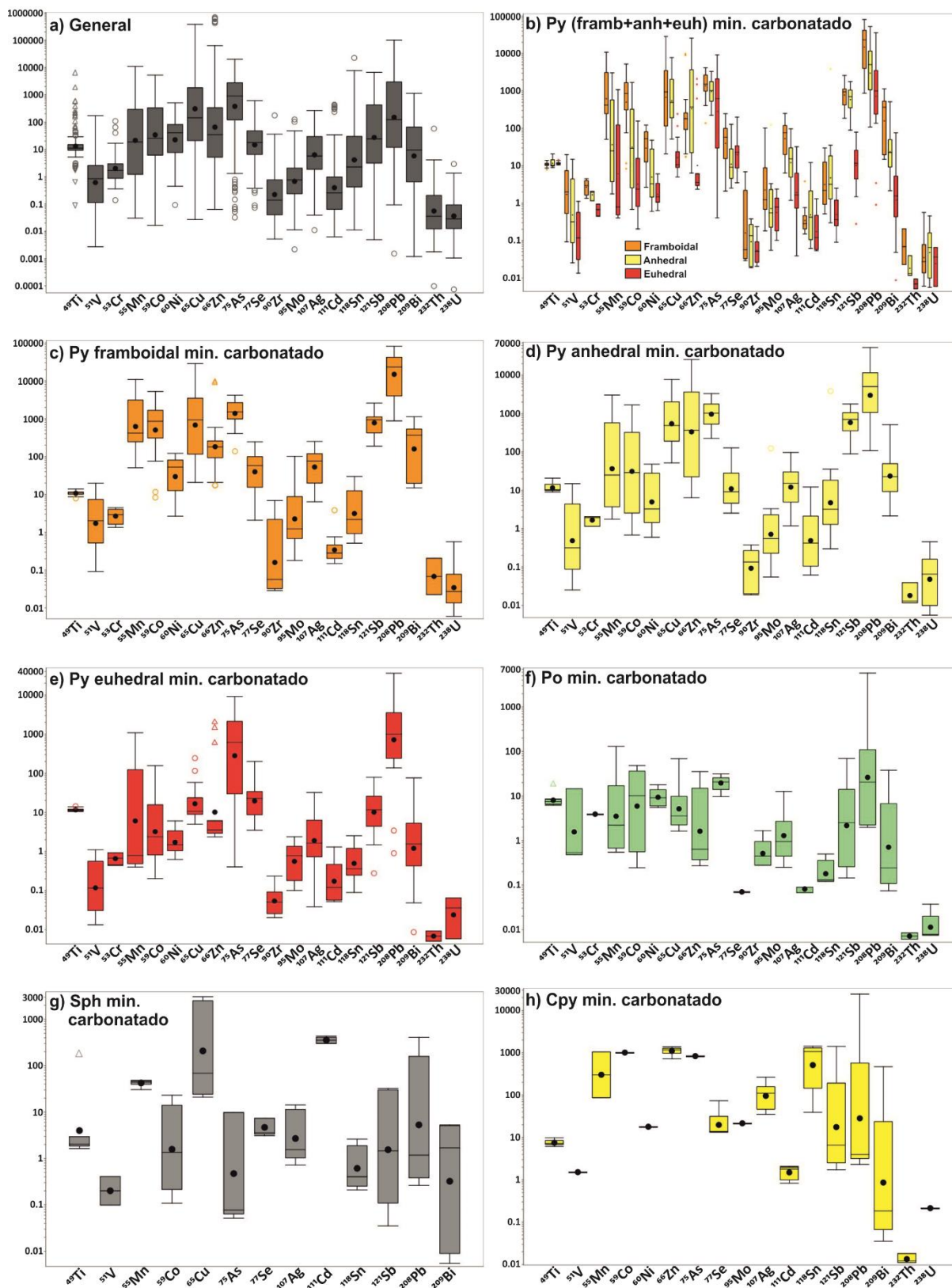


Fig 5. Gráficos de cajas y bigotes (*box & whiskers*) que ilustran la distribución de elementos traza del conjunto de sulfuros analizados en todo el estudio (a), en el mineral carbonatado (b-h), en el mineral bandeado (i-m), en el stockwork (n-p), en el sulfuro masivo cuprífero (q) y en la pizarra (r-v). La caja central incluye los datos desde el primer cuartil (Q1) hasta el tercero (Q3); dentro de la caja, el círculo negro representa el valor medio y la línea horizontal la mediana. Los bigotes, calculados

con el método Tukey, muestran los valores extremos no anómalos. Estas anomalías o *outliers* aparecen como círculos - más de $1.5 \cdot (Q3-Q1)$ - y triángulos blancos - más de $3.0 \cdot (Q3-Q1)$ -.

Fig 5 (continuación)

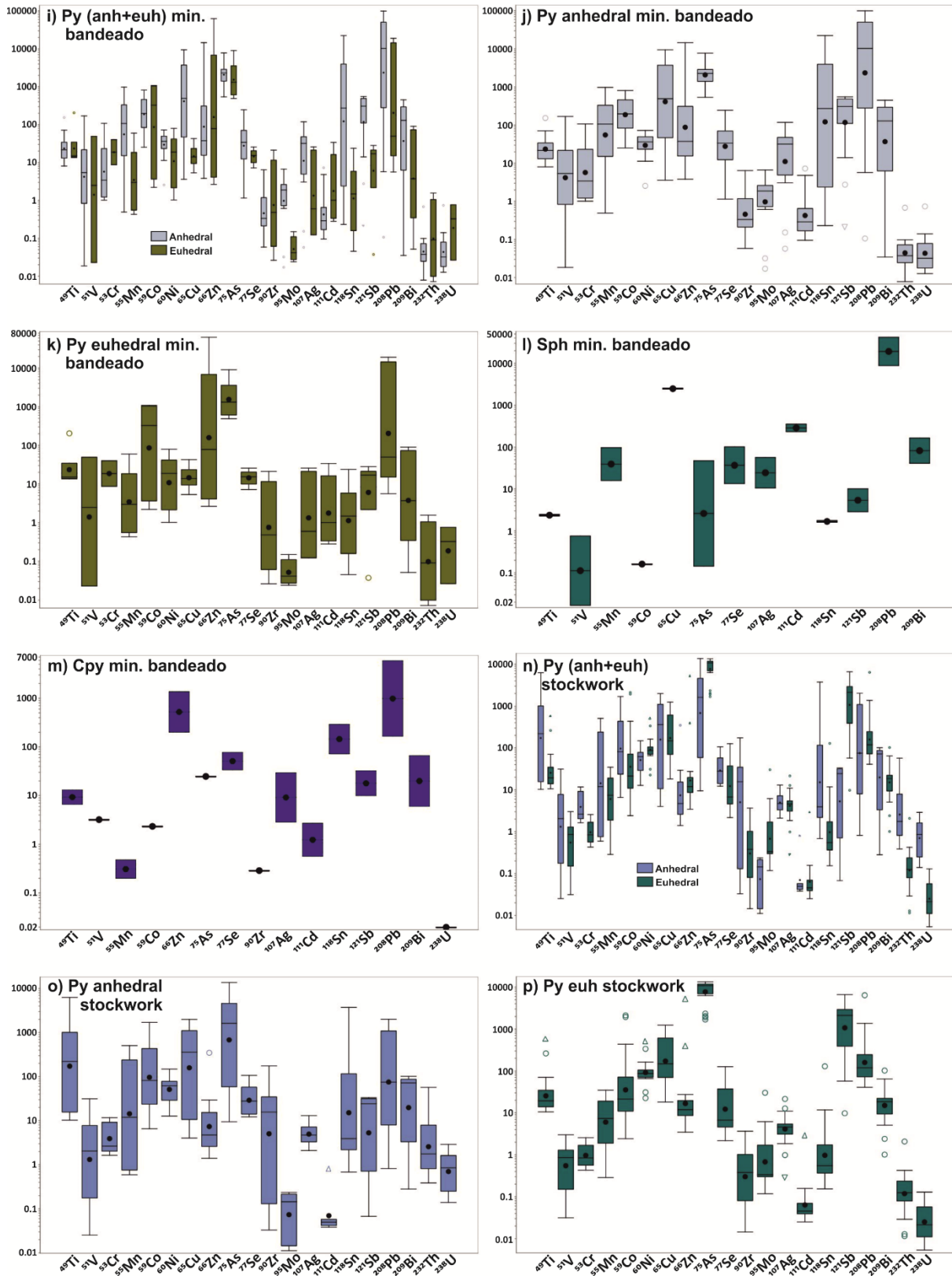
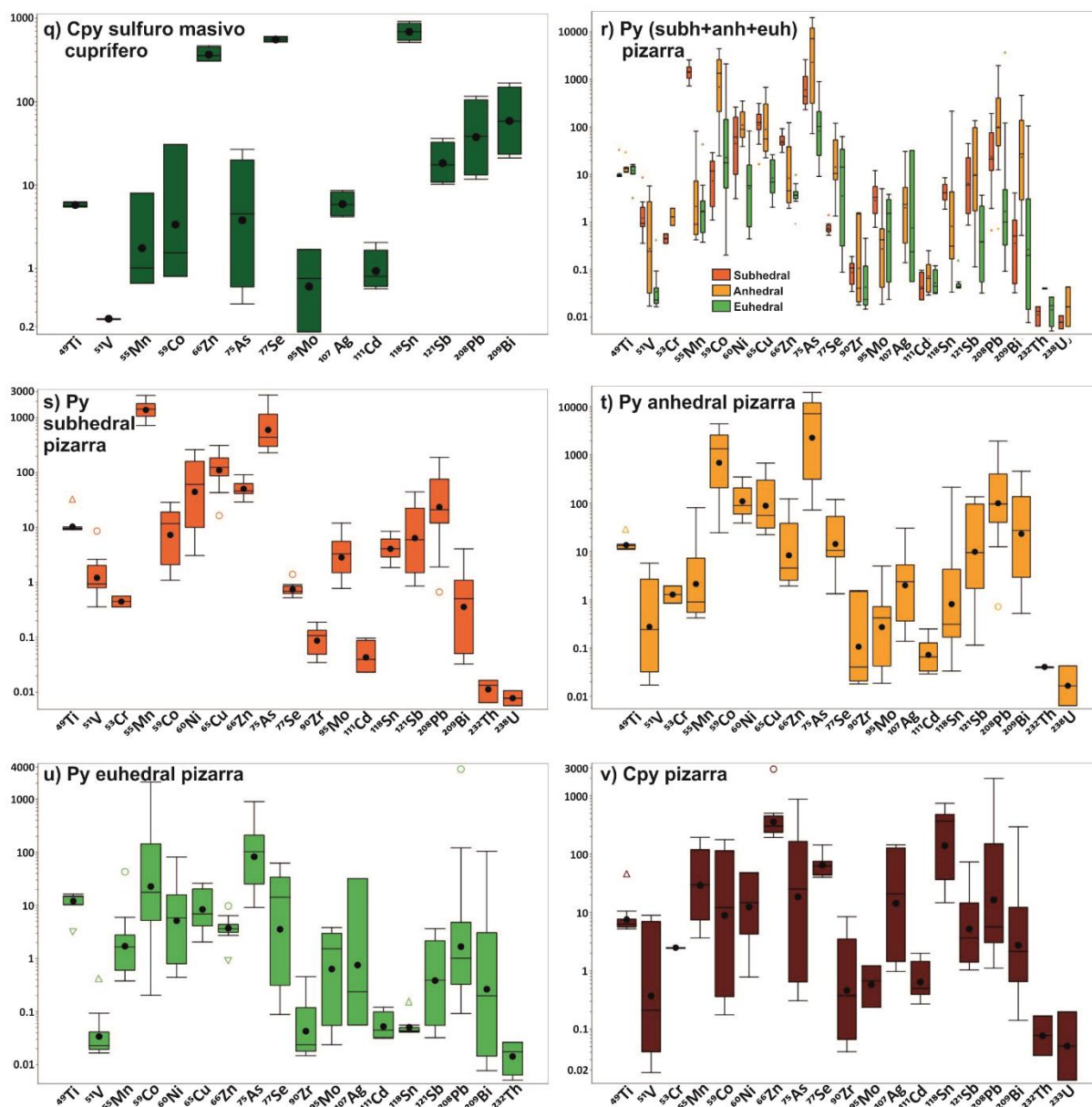


Fig 5 (continuación)



Pirita (mineral carbonatado)

En términos generales, la pirita es el sulfuro que tiene una mayor concentración de los TE analizados, tanto en el sulfuro masivo carbonatado (Figs. 5b a 5e) como en el mineral bandeado (Figs. 5i a 5k), el stockwork (Figs. 5n a 5p) y la pizarra encajante (Figs. 5r a 5u).

Dentro de las tres variedades texturales estudiadas, la pirita framboidal tiene una concentración media superior de todos los TE con respecto a la anhedral y la euhedral, a excepción de Zn, Cd, Sn y U, que se encuentran más enriquecidos en la pirita anhedral. Cadmio y Sn están

sistemáticamente empobrecidos en la pirita con relación a la esfalerita y a la calcopirita, respectivamente, ya que se incorporan preferentemente en estas.

La pirita framboidal en Sotiel-Migollas (n=17) aparece en grandes masas coloformes (Fig. 6b) o anhedrales (Fig. 6e) pero siempre parcialmente recristalizada. Coexiste con abundante pirrotita, calcopirita y esfalerita, además de galena, arsenopirita y sulfosales de Bi-Pb-Cu - bournonita, boulangerita, jaskolskiita y meneghinita - y Fe - gudmundita - como accesorios. Esta pirita más antigua presenta un mayor contenido en Ti, Sn y Th - posibles inclusiones de rutilo, casiterita y monacita - que la del mineral carbonatado de Tharsis (n=2), además de Cu, Ag, Sb, Pb y Bi provenientes de inclusiones de los sulfuros y sulfosales mencionados anteriormente. Los framboides en Tharsis, individuales y sin recristalización aparente ni sulfuros accesorios, incorporan preferentemente Cr, Mn, Ni, Zn, As y U.

Pirrotita (mineral carbonatado)

La pirrotita es un mineral accesorio en los sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica. En las muestras seleccionadas esta aparece exclusivamente asociada al sulfuro masivo carbonatado de Sotiel-Migollas. Su concentración de TE es muy baja en comparación con la pirita, la calcopirita y la esfalerita, aunque los resultados (n=9) muestran una distribución que parece ser dependiente de su hábito. La pirrotita anhedral se da en agregados de menos de 100 μm junto con pirita, principalmente framboidal y coloforme, calcopirita y esfalerita (Figs. 6b y 6d), y presenta un contenido superior en Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, As, Zr, Ag, Sn, Sb, Pb y Bi. Por otro lado, la pirrotita en masas anhedrales de hasta 1 mm está mayoritariamente relacionada con pirita euhedral de grano grueso (<150 μm) y calcopirita-esfalerita accesorias (Fig. 6a), y se caracteriza por mayores contenidos en Se, Mo, Cd, Th y U.

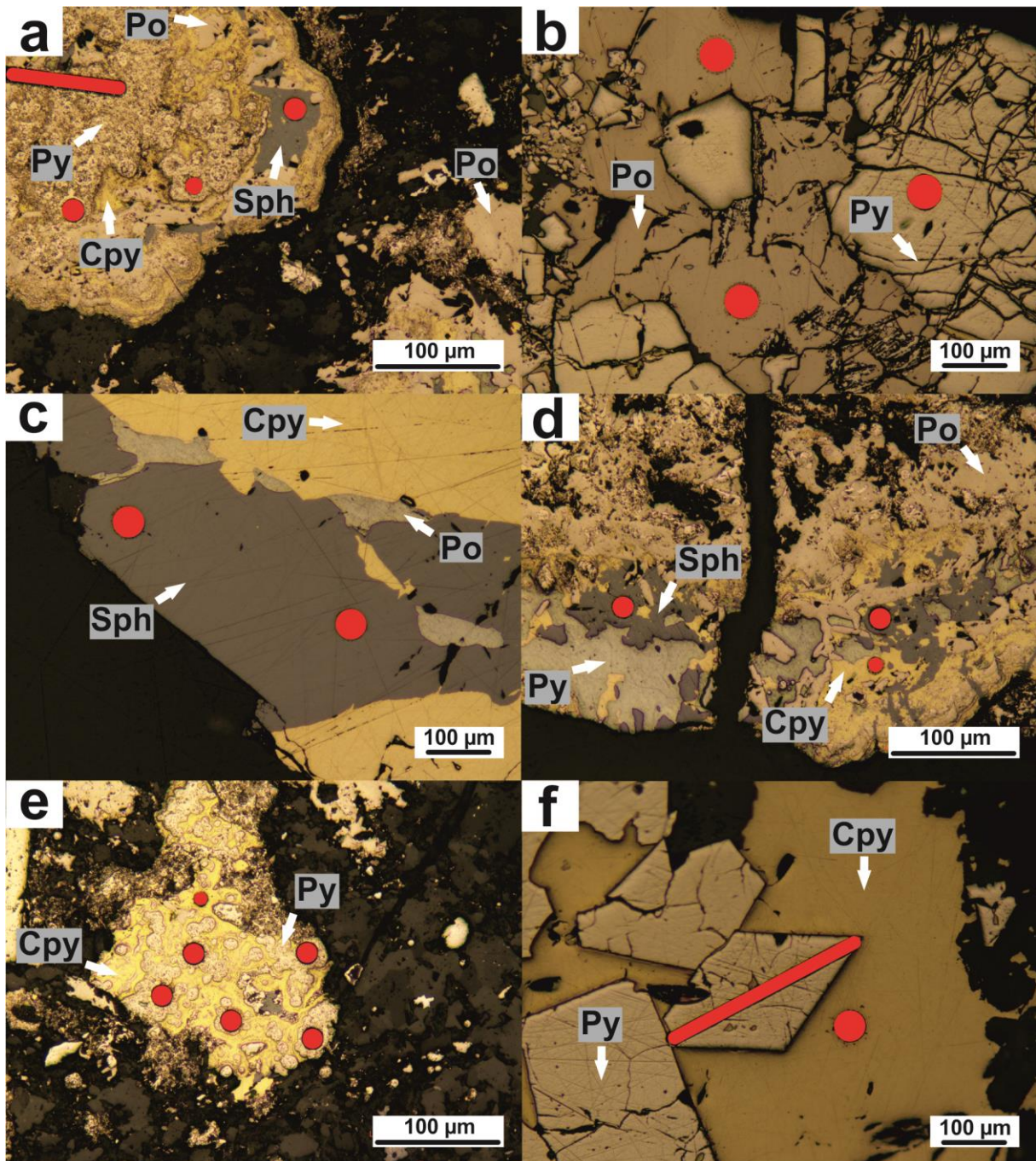


Fig 6. Microfotografías de texturas de sulfuros en muestras de mineral carbonatado (a-e) y pizarra (f) de Sotiel-Migollas. a) Pirrotita anhedral en grandes masas asociada a abundante pirita euhedral y calcopirita accesoria. b) Pirrotita anhedral de menor tamaño asociada a pirita framboidal parcialmente recristalizada a coloforme, junto con calcopirita y esfalerita de grano fino. c) Cristales de grano grueso de esfalerita y calcopirita sin inclusiones visibles; principalmente en la zona de contacto entre ambos sulfuros aparecen pequeños granos de pirrotita. d) Asociación similar a (b), con mayor abundancia de calcopirita y esfalerita, presencia de pirita anhedral y pirrotita; en el borde inferior derecho pirita, calcopirita y esfalerita aparecen con textura coloforme. e) Agregados framboidales de pirita siendo reemplazados por abundante calcopirita de grano fino y esfalerita accesoria. f) Calcopirita de tamaño de grano muy grueso subhedral y cristales euhedrales de pirita. Py: Pirita; Po: Pirrotita; Cpy: Calcopirita; Sph: Esfalerita.

Esfalerita (mineral carbonatado)

Al igual que en la pirrotita, en la esfalerita (n=7) se observan diferencias en función de su morfología. En general, destaca la alta concentración de Cd con respecto al resto de sulfuros, pues sustituye preferentemente al Zn debido a su parecido radio iónico (Tabla 1 y Fig. 5). Hay una incorporación preferente de TE en los cristales anhedral de <100 µm que tienen abundantes inclusiones de calcopirita - fenómeno muy común denominado por Barton (1978) como *chalcopyrite disease* - (Figs. 6b y 6d) y atribuidas al reemplazamiento tardío del Zn por Cu, Fe e incluso parte del S según planos preferenciales. Los contenidos más bajos en TE se asocian a esfalerita anhedral de grano muy grueso (>500 µm) con escasas inclusiones de calcopirita (Fig. 6c).

Calcopirita (mineral carbonatado)

Los análisis en esta calcopirita (n=6) corresponden a dos muestras de la masa Migollas, en el depósito de Sotiel. Tanto en este sulfuro masivo carbonatado como en las otras rocas del estudio, la calcopirita presenta un enriquecimiento sistemático en Sn y Ag con respecto a los demás sulfuros (Tabla 1 y Fig. 5). Sin embargo, en el mineral carbonatado, no hay una correlación tan evidente entre textura y contenido en TE como la hay en la pirrotita y la esfalerita de los casos anteriores. No obstante, la calcopirita anhedral de grano fino que aparece junto con pirita framboidal y coloforme, pirrotita y esfalerita (Figs. 6b, 6d y 6e) presenta una mayor concentración en Mn, Co, As, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi y U que la calcopirita subhedral más tardía. Esta última, más abundante y con un tamaño de hasta 1 mm, aunque no suele sobrepasar los 500 µm, carece de inclusiones visibles de otros sulfuros (Figs. 6c y 6f), pero tiene contenidos más elevados en Ti, V, Cr, Ni, Zn, Zr, Cd, Sn y Th que la anhedral de grano fino.

Comparativamente, la calcopirita del mineral carbonatado está más enriquecida en Mn, Co, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb y Bi que la del mineral bandeado, el sulfuro masivo cuprífero y la pizarra cloritizada (Tabla 1 y Fig. 5).

Pirita (mineral bandeado)

Las diferencias más notables en cuanto a composición se hallan a escala de depósito, donde la pirita de Tharsis (n=14) está más enriquecida en TE que la de Lousal (n=6), excepto en Ti, Zr, Th, U y As. En ambos depósitos, la pirita anhedral presenta una concentración más elevada que la euhedral, menos en Co, Ni, Zn y Cd en Tharsis, y Ti, Zn, Zr, Sb, Pb, Th y U en Lousal.

Esfalerita (mineral bandeado)

La esfalerita del sulfuro masivo bandeado de Tharsis (n=2; Fig. 5l) presenta un marcado empobrecimiento de TE en relación a la pirita, salvo en Mn, Cu, Se, Ag, Pb y Bi, cuya concentración está entre la obtenida en la pirita anhedral y la euhedral. Muy por encima de la media se encuentra el Cd (294 µg/g).

Calcopirita (mineral bandeado)

Al igual que en la esfalerita, la distribución de TE en la calcopirita del mineral bandeado de Tharsis (n=2; Fig. 5m) es notablemente más baja que en la pirita. Tan solo el Se (55 µg/g) tiene una concentración media relativamente alta.

Calcopirita (sulfuro masivo cuprífero)

Esta calcopirita, muestreada en la mineralización cuprífera de Neves Corvo (n=4; Fig. 5q), se caracteriza por un bajo o muy bajo contenido en casi todos los TE si se compara con otras calcopiritas analizadas en este estudio. Selenio, cuya concentración es la más alta de todos los análisis (559 µg/g), y Sn (705 µg/g) son los únicos TE reseñables.

Pirita (stockwork)

La pirita ha sido el único sulfuro analizado en las zonas de alimentación de los sulfuros masivos (n=32). Aquí se ha obtenido la concentración media más alta sobre el conjunto del estudio

de Ti, Zr, Th y U en la pirita anhedral de Tharsis y de Sb en la euhedral, además de Ni en la pirita euhedral de Lousal, algo coherente con el hecho de que el stockwork reemplaza a una pizarra previa y por eso presenta más indicadores de minerales resistatos que los sulfuros masivos exhalativos. Comparando ambos depósitos, se observa que la pirita de Tharsis está más enriquecida en V, Cr, Mn, Cu, Sn, Sb y Bi que la de Lousal, que lo hace en Co, Zn, Se, Mo, Ag, Cd y Pb.

De forma complementaria, se realizaron análisis en modo lineal sobre cuatro cristales de pirita euhedral de Tharsis, con una longitud media de 265 μm (Fig. 7). Los resultados son similares a los obtenidos en modo puntual.

Pirita (pizarra)

Dentro de los sulfuros diseminados que se encuentran en la pizarra encajante, la pirita anhedral (n=12; Fig. 5r) presenta una concentración media superior en Ti, Cr, Co, Ni, As, Se, Zr, Ag, Cd, Sb, Pb, Bi, Th y U a la pirita subhedral (n=15) y la euhedral (n=15). Esta última, tan solo estudiada en Sotiel, destaca especialmente por su baja concentración de TE, tanto en los análisis puntuales como en los lineales, donde se analizaron tres cristales con una longitud media de 335 μm (Fig. 8).

La pirita subhedral aparece en este estudio exclusivamente asociada a la pizarra poco alterada de Neves Corvo. En lámina delgada se observan varios niveles pizarrosos entre los que se intercala un nivel de, aproximadamente, 5 mm de apatito y otro de 2 cm con abundante pirita de diferentes tamaños de grano en una matriz pizarrosa (Figs. 9a a 9c). Muchos de los granos de pirita de menor tamaño (<25 μm) presentan una estructura interna compleja, con un núcleo esférico <5 μm no pirítico, una zona intermedia radial y una periferia de pirita con borde irregular (Figs. 9d a 9f). El relleno de estas “cámaras” y del núcleo está compuesto por material carbonoso, posiblemente meta-antracita (Velasco, com. pers.). Estos granos subhedrales podrían tratarse en origen de oncoides, crinoideos, cocolitofóridos, o incluso palinomorfos de origen continental como esporas de plantas terrestres. En detalle, su distribución de TE (Fig. 5s) está dentro del rango de valores obtenido en otras morfologías de pirita, sobresaliendo una alta concentración en Mn (1494 $\mu\text{g/g}$; Tabla 1).

Calcopirita (pizarra)

A diferencia de lo ya descrito en el sulfuro masivo carbonatado y en el bandeado, donde la calcopirita está muy empobrecida en TE con respecto a la pirita, los resultados en la pizarra (n=15; Fig. 5v) son muy parejos entre ambos minerales en Ti, V, Cr y Mn, estando incluso más enriquecida la calcopirita en Zn, Se, Zr, Ag, Cd y Sn. En Tharsis, la calcopirita concentra Ti, V, Cr, Zr, Th y U, posiblemente debido a inclusiones de circón, rutilo, magnetita o algún otro mineral metamórfico o resistato. Además, la calcopirita de Sotiel es generalmente más pobre en TE que la de Tharsis y Neves Corvo, salvo puntualmente en Ni, Zn y Ag.

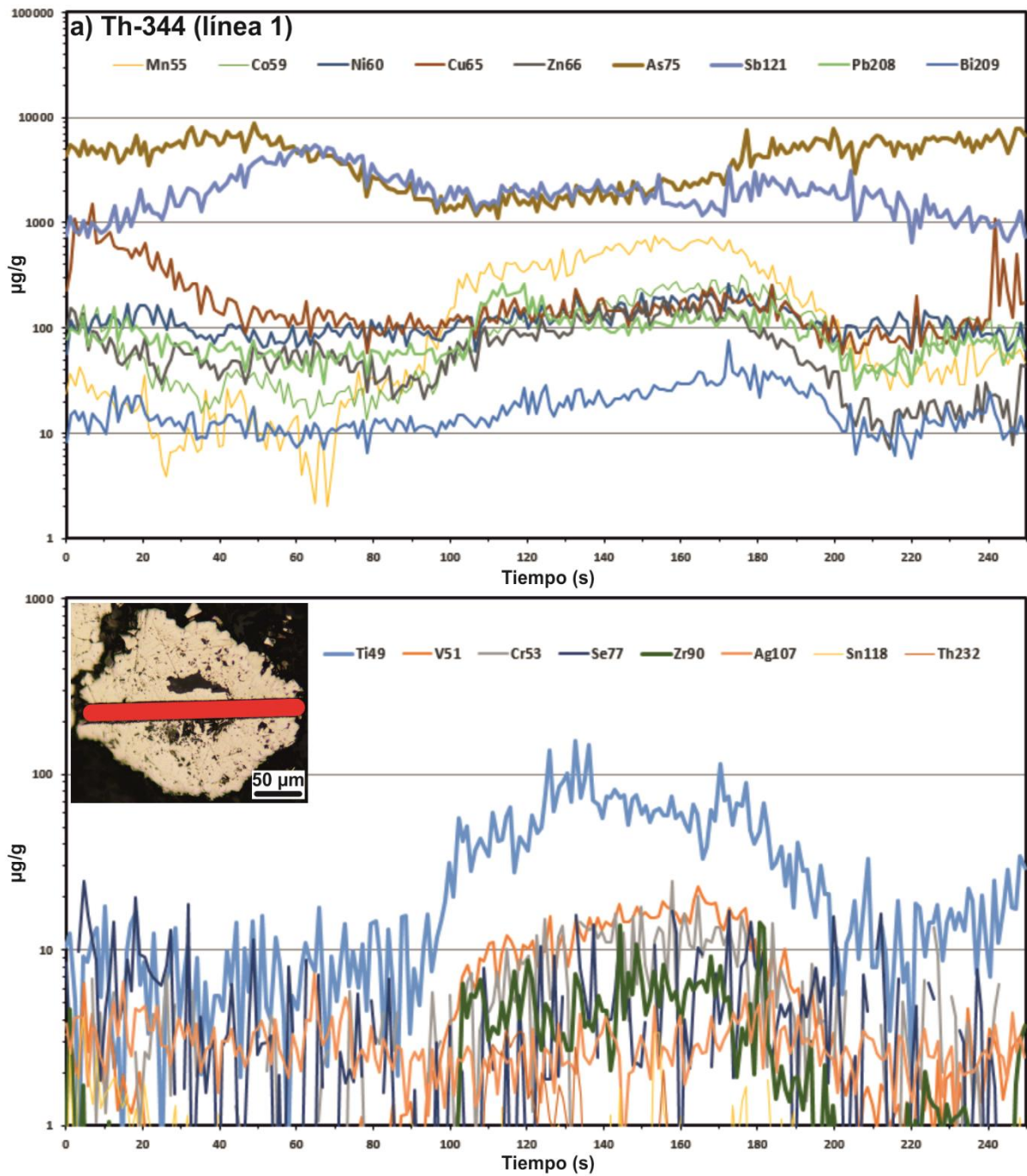


Fig 7. Espectros obtenidos mediante el análisis lineal de cuatro cristales de pirita euهدral en el stockwork de Tharsis. Con el fin de facilitar la visualización, los espectros de cada muestra se han dividido en dos.

Fig 7 (continuación)

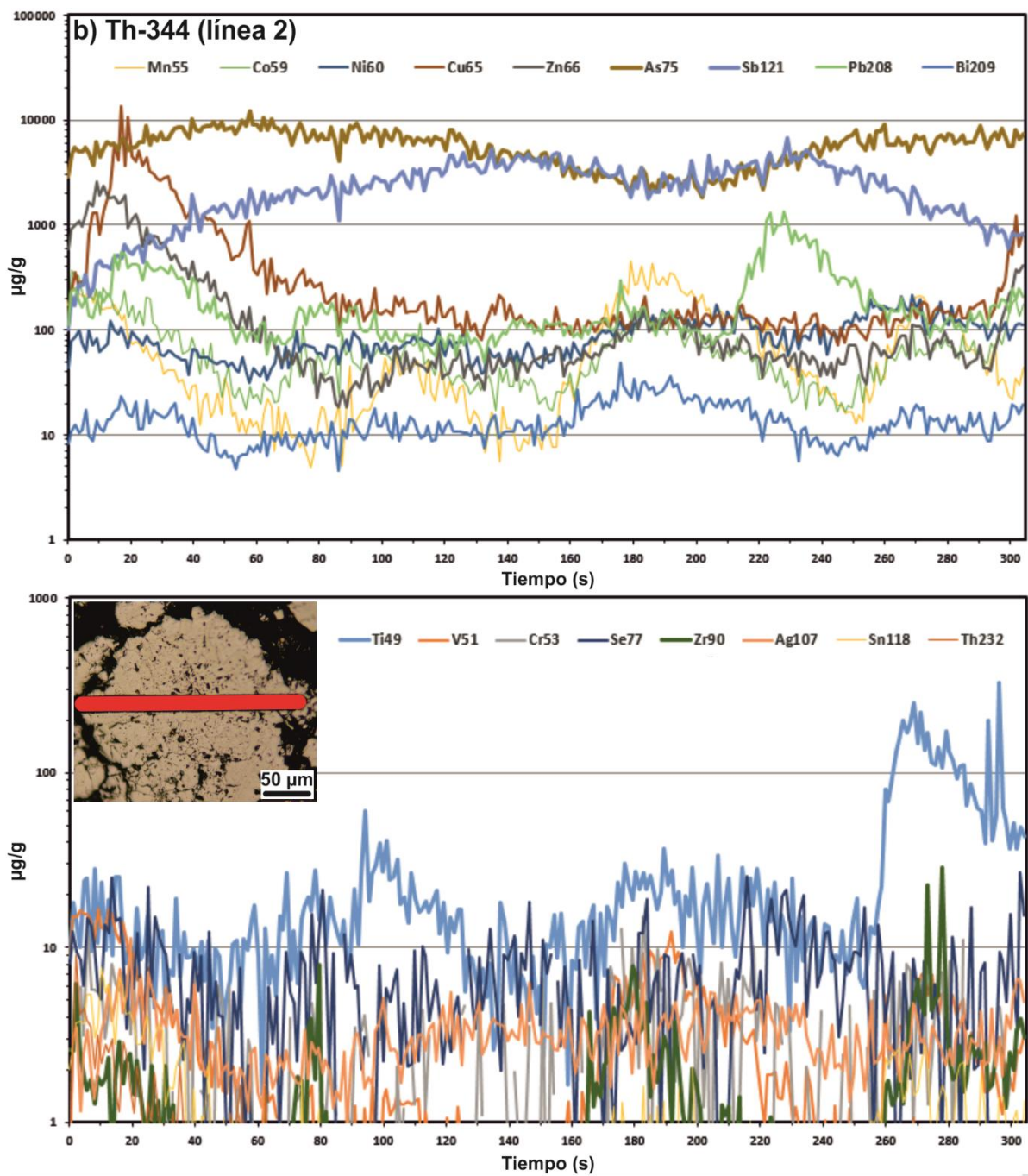


Fig 7 (continuación)

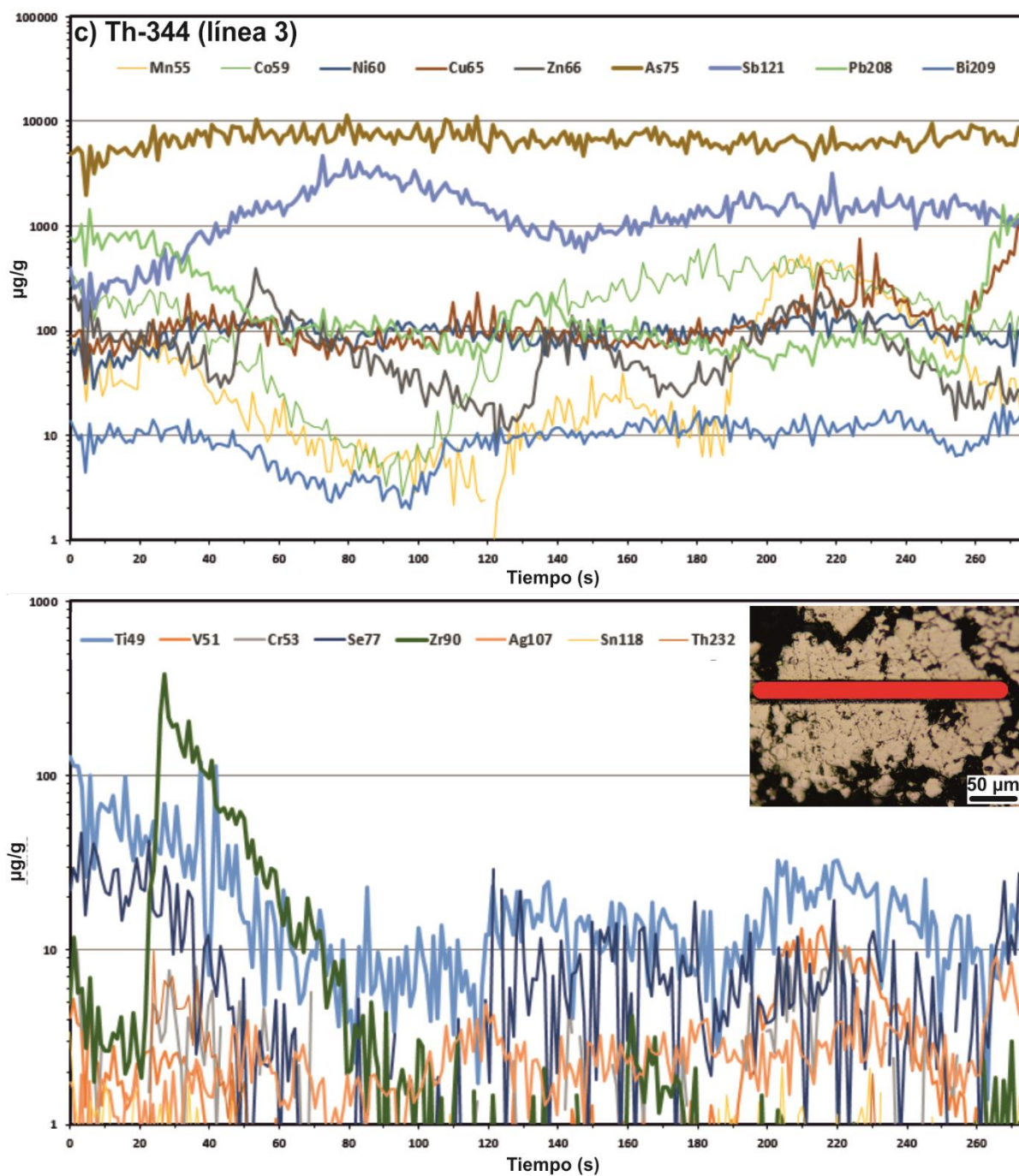
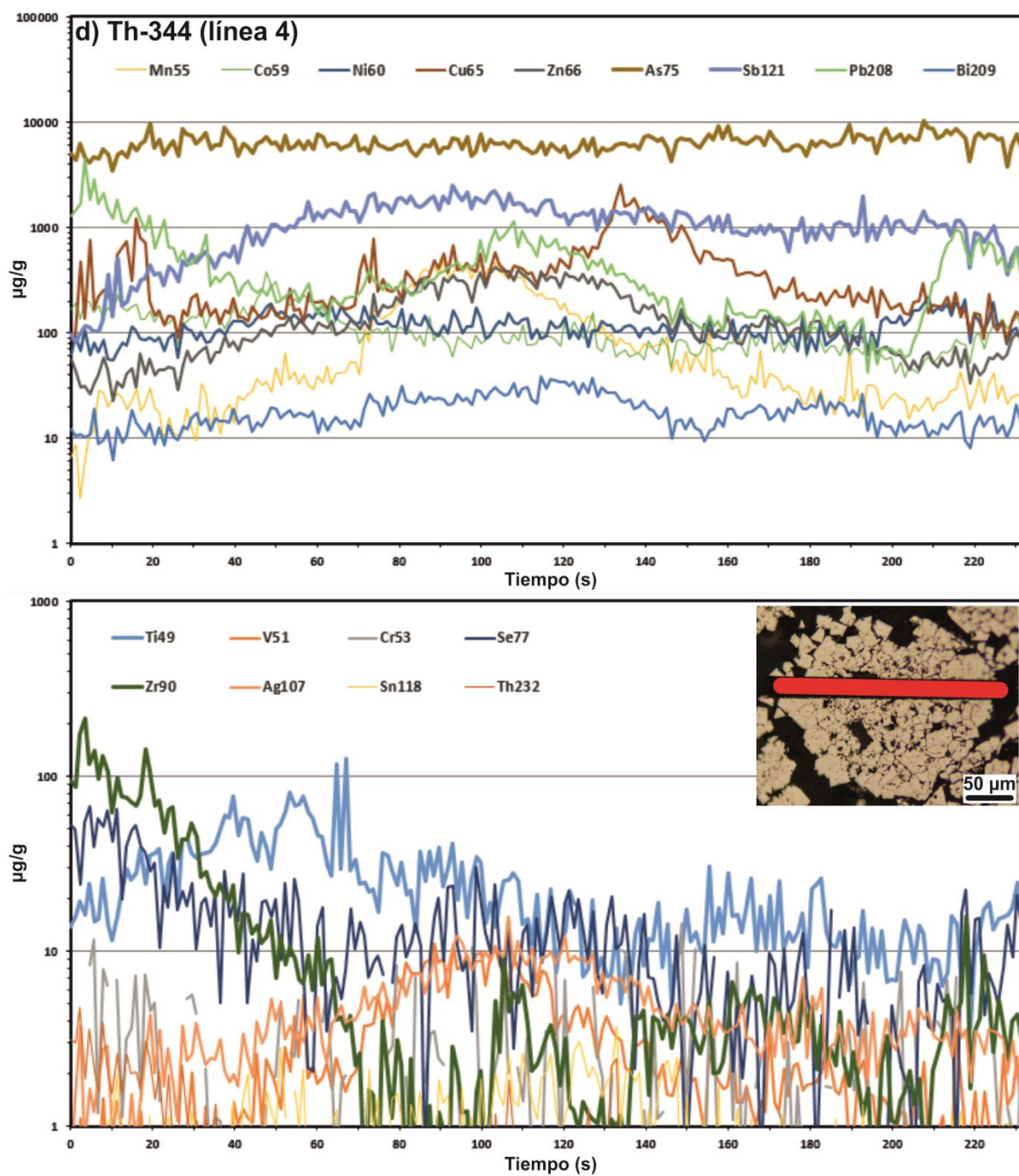


Fig 7 (continuación)



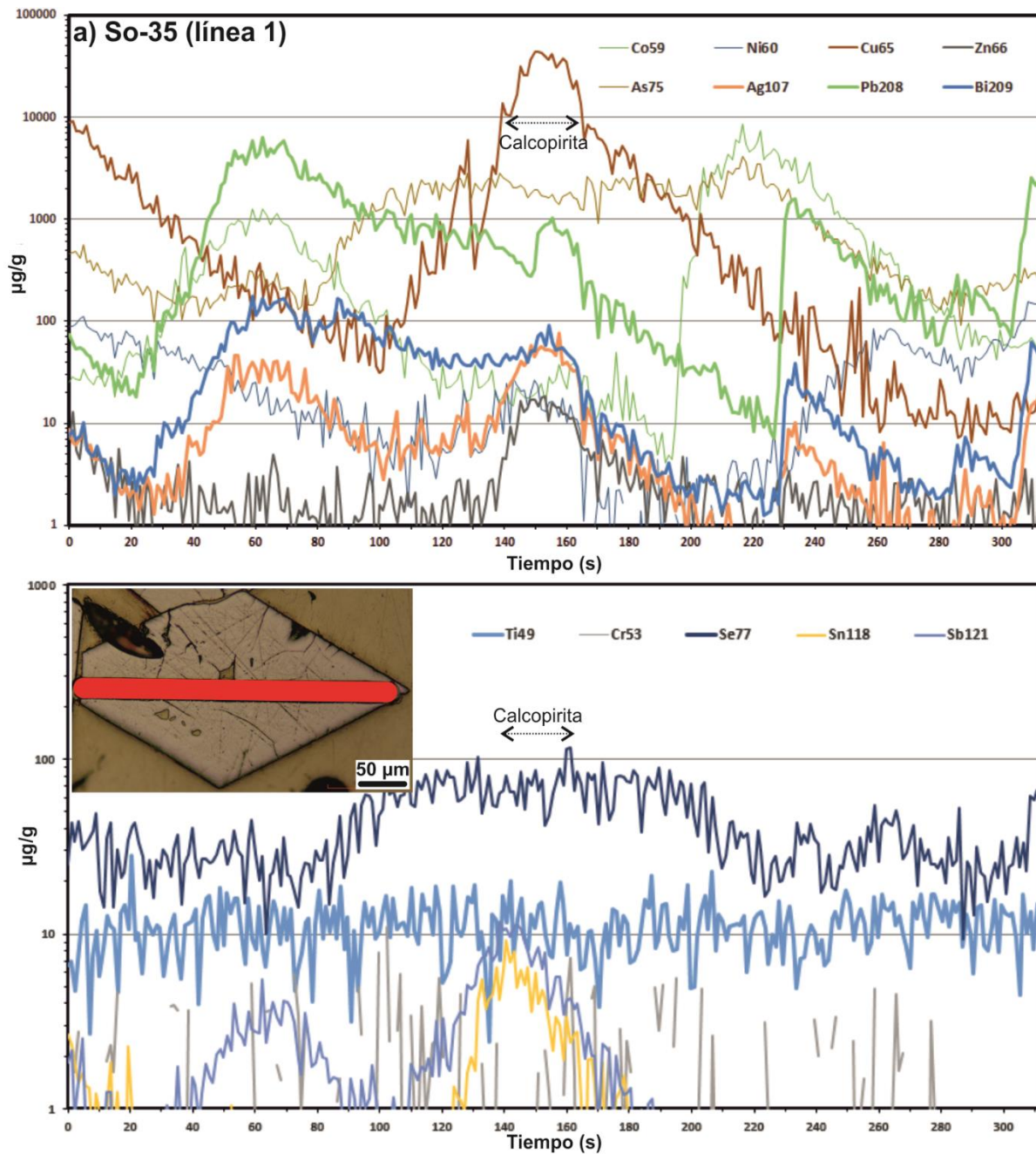


Fig 8. Espectros obtenidos mediante el análisis lineal de tres cristales de pirita euédral en la pizarra de Sotiel-Migollas. Con el fin de facilitar la visualización, los espectros de cada muestra se han dividido en dos.

Fig 8 (continuación)

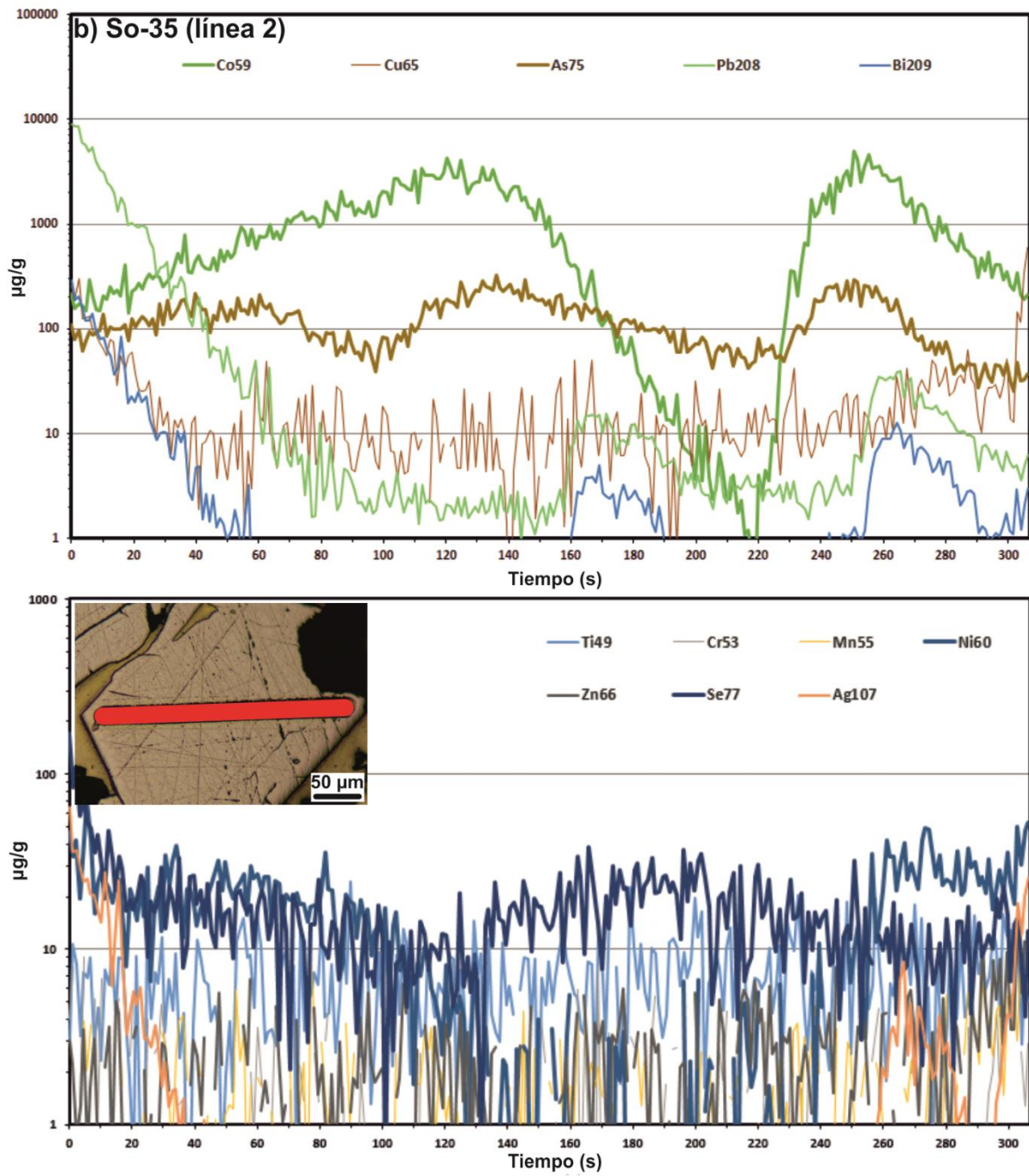
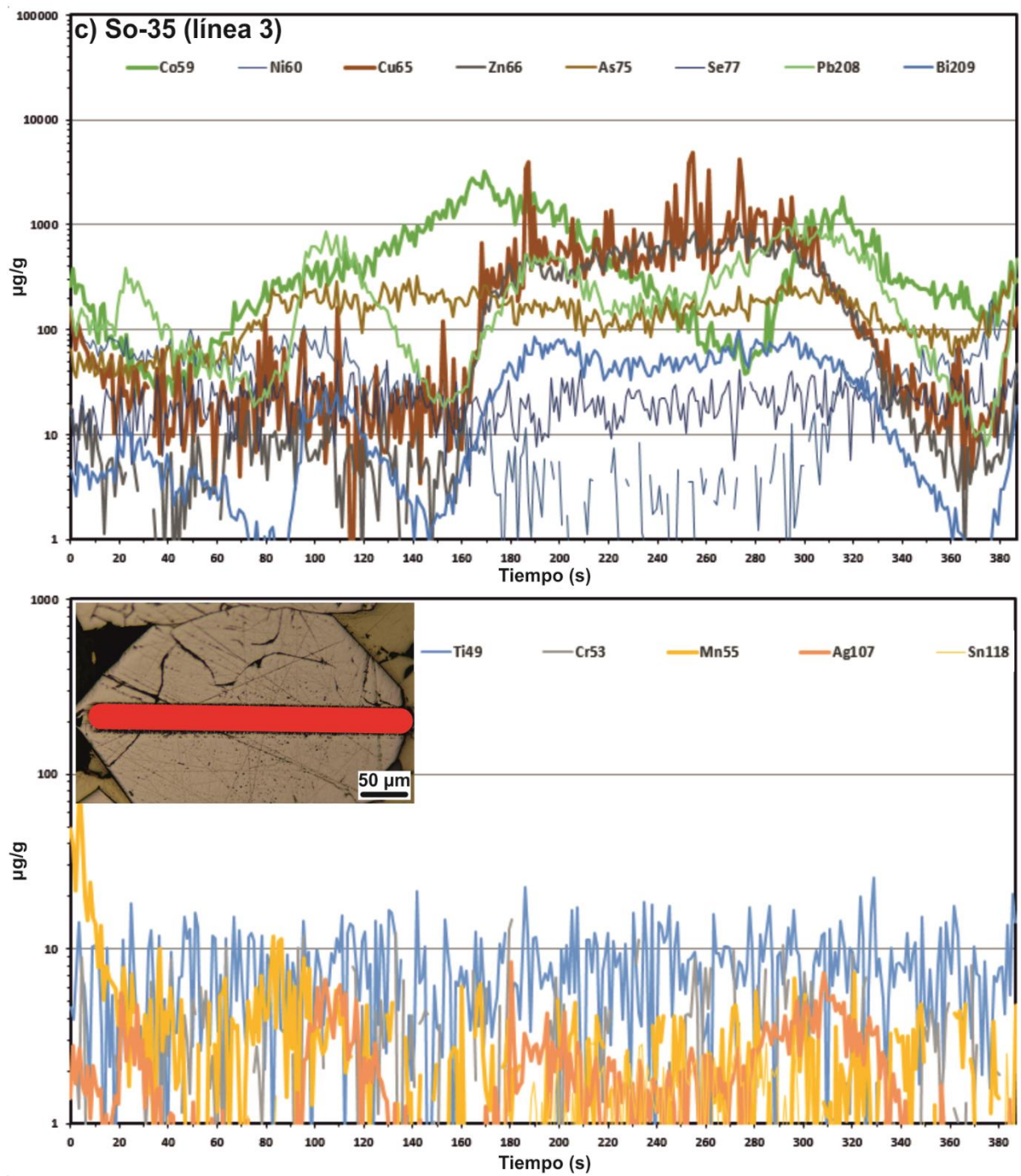


Fig 8 (continuación)



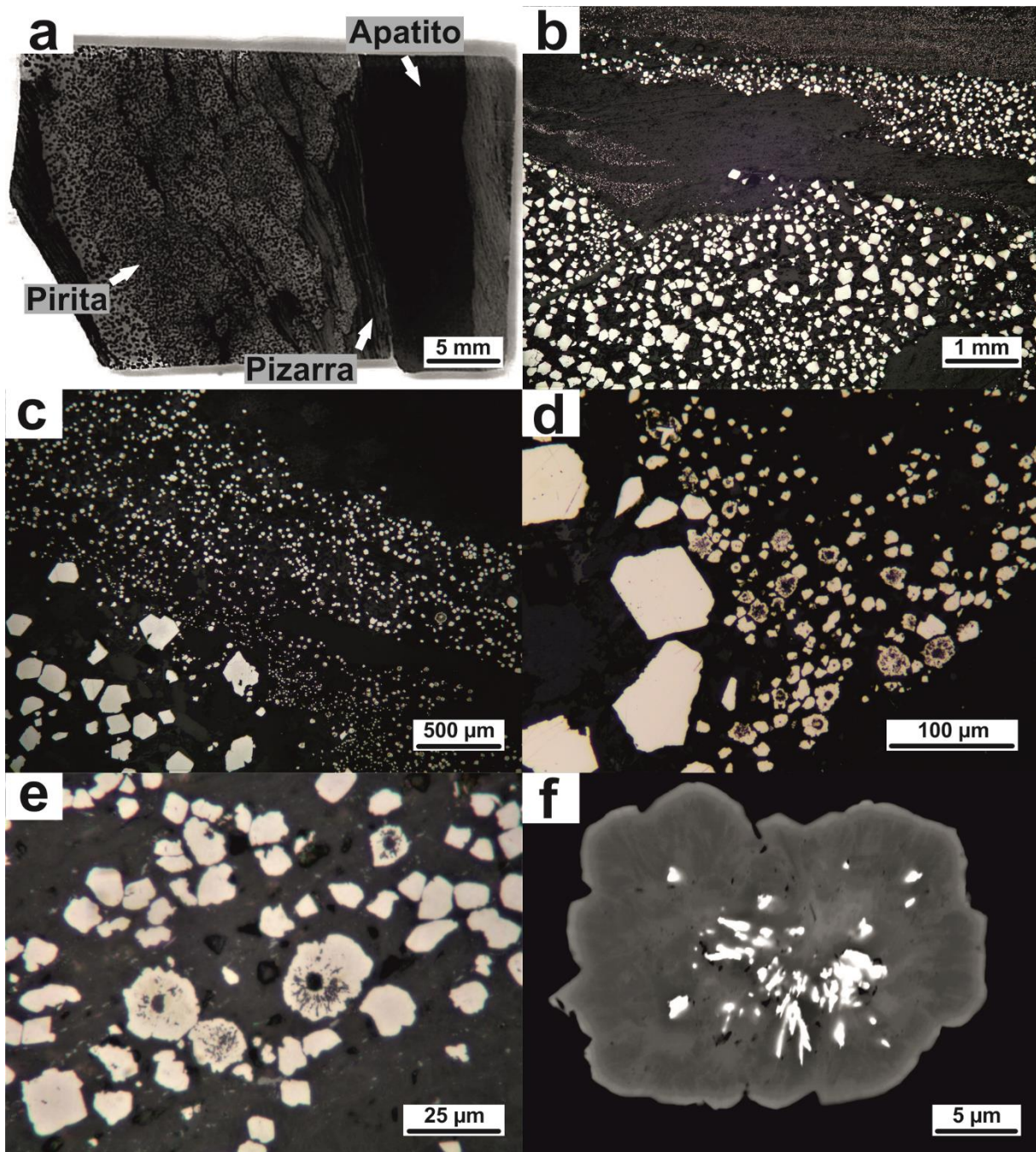


Fig 9. Aspecto de la pizarra poco alterada, posiblemente de origen diagenético, con pirita diseminada del depósito de Neves-Corvo. a) Lámina delgada donde aparecen varios niveles de pizarra intercalados por uno de apatito/fluorapatito y otro más potente de abundante pirita sobre una matriz sericítica. Desde (b) hasta (e) se muestran microfotografías de esta pizarra a diferentes aumentos en microscopio petrográfico. En (b) se puede observar algo semejante a una granoselección de la pirita. c-e) La variedad de tamaños de pirita está relacionada con la textura; así, los de grano más grueso podrían ser considerados como euhedrales, mientras que los de grano fino son subhedrales; dentro de estos últimos hay abundantes cristales con una compleja estructura interna. f) Microfotografía realizada mediante microsonda electrónica - imagen de electrones retrodispersados - donde se aprecia en detalle esa estructura interna, con un núcleo esférico $<5 \mu\text{m}$ no pirítico - más visible en (d-e) -, una zona intermedia radial - parecido a pseudocámaras y pseudotabiques observados en otros seres vivos -, y una periferia de pirita con bordes irregulares.

Discusión

Dentro de la gran variedad de TE frecuentemente asociados con sulfuros se pueden encontrar, según su comportamiento geoquímico, elementos esencialmente litófilos (V, Cr, Mn y U), siderófilos (Fe, Co, Ni, Mo y Sn), o calcófilos (Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Pb y Bi; [Fleischer 1995](#)). Siguiendo este esquema, los TE pueden agruparse según su modo de incorporación en la pirita como nanoinclusiones de otros sulfuros (Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Ag y Sb), sustituciones no estequiométricas en la red cristalina (As, Mn y Mo), y sustituciones estequiométricas del Fe (Co y Ni) o del S (Se y Te) ([Huston et al. 1995](#); [Vaughan y Rosso 2006](#); [Large et al. 2014](#); [Belousov et al. 2016](#)). Otros TE de este estudio con una fuerte correlación como son Ti, V, Cr, Zr, Th y U, aparecen ligados a micro- o nanoinclusiones de circón, rutilo, ilmenita, magnetita, monacita o incluso materia orgánica residual.

Cuando un TE entra en la red de un mineral y llega a la saturación, el remanente puede formar una fase independiente que queda como inclusiones en este mineral o como granos libres. También puede permanecer en el fluido si la segunda fase no es estable. Un ejemplo de este proceso es el remplazamiento de la esfalerita por calcopirita, además de posibles pirita y pirrotita como sulfuros minoritarios, durante el *chalcopyrite disease*. A partir de disoluciones ricas en Cu pero con defecto de Fe, el Cu solo precipita aprovechando la estructura cristalina de la esfalerita y su contenido de Fe presente en solución sólida con el Zn; el resto del Cu no satura y migra con el fluido. Igualmente, su contenido en S reducido favorece la precipitación de microinclusiones de Pb, Sb, Bi y Ag como sulfosales y de Sn como casiterita o estannita, y sustituciones en la red de Cd, Co y Ni ([Huston et al. 1995](#); [Cook et al. 2009](#)).

Los principales factores que condicionan la incorporación de los TE en estos sulfuros son su estado de oxidación o valencia, su radio iónico, el fraccionamiento entre fluido y mineral, y la temperatura del sistema donde se encuentran ([Hannington et al. 2005](#); [Monecke et al. 2016](#)). De acuerdo a estudios experimentales, muchos de estos TE llegarían a ser incorporados como inclusiones o sustituciones en precursores de pirita - mackinawita o greigita - principalmente durante los estadios tempranos del sistema ([Huerta-Díaz y Morse 1992](#)). Los microorganismos sulfato-

reductores también intervienen a través de complejos procesos bioquímicos que secuestrarían los TE coprecipitando en greigita y mackinawita, lo que está relacionado con el desorden cristaloquímico de estos sulfuros de crecimiento muy rápido (Large et al. 2014). Es decir, que las texturas primarias framboidales o coliformes - incluso la pirita subhedral de este estudio -, de origen singenético o diagenético temprano, se encontrarían enriquecidas en determinados TE. La gran mayoría de los que se encuentran alojados en la estructura de la pirita más primitiva parecen preservar las concentraciones originales (Huerta-Díaz y Morse 1992; Huston et al. 1995; Large et al. 2007, 2014; McClenaghan et al. 2009). El proceso de *refining* tardío sí que conllevó una recrystalización a sulfuros con un mayor tamaño de grano, morfologías más euhedrales y estructuras cristalinas más ordenadas. Sin embargo, este *refining* hidrotermal parece que apenas llevó asociada una removilización de los TE desde los sulfuros precipitados en los estadios tempranos hacia los más tardíos, a excepción de lo observado en el depósito de Lousal, como se detalla más adelante. En sistemas exhalativos como los de la zona sur de la Faja Pirítica Ibérica, una parte significativa de los metales exhalados en el fondo marino presentó un comportamiento típico de zonación primaria dispersándose en el fondo anóxico en función de las características del medio y del fluido, por lo que la distribución de los TE tanto en los sulfuros masivos como en la pizarra encajante pudo verse afectada.

Los resultados obtenidos en los diferentes sulfuros analizados confirman que, a escala de mineral, existen variaciones sistemáticas que dependen de la mineralogía. La pirita es un huésped preferente para la gran mayoría de TE, aunque la concentración depende de la variedad textural, la litología encajante y el depósito. De modo general, la distribución en la pirita decrece en el siguiente orden: Pb >> As >> Zn ≈ Cu > Sb > Co ≈ Mn > Sn > Bi > Ni > Se > Ti ≈ Ag > Cr > V > Zr ≈ Mo > Th > Cd > U. En el polo opuesto se encuentran la pirrotita, curiosamente con valores muy bajos en todos los TE analizados, y la esfalerita, a excepción de su enriquecimiento en Cd. Asimismo, la calcopirita muestra baja concentración en casi todos los TE en comparación con los otros sulfuros, excepto en líneas generales en Se, Ag y Sn.

Los siguientes apartados se centran en algunos de los TE incorporados en la pirita como sustituciones en la red cristalina - As, Co, Ni, Mo, Se y Mn -, ya que pueden aportar información sobre procesos geoquímicos y condiciones ambientales de la cuenca. Molibdeno, Se y Mn se encontraban mayoritariamente disueltos en el agua marina o bien alojados previamente en compuestos como materia orgánica, a diferencia de As, Co y Ni, cuya contribución del fluido profundo es muy variable. Otros TE como Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Ag y Sb, que presentan una alta concentración y revelan la existencia de abundantes inclusiones de variable tamaño de otros minerales, principalmente sulfuros y sulfosales, no van a ser desarrollados en los siguientes epígrafes, puesto que precipitan principalmente por saturación y nucleando sobre un mineral mayoritario huésped. Igualmente, el contenido de Ti, Zr, Th y U se asume que depende exclusivamente de su presencia en minerales como circón, monacita y rutilo. Tanto V como Cr pueden alojarse en magnetita, especialmente si tienen buena correlación con Ti, o también en la materia orgánica el primero, o en el sedimento como parte de la fracción detrítica en arcillas el segundo (Jones y Manning 1994). Ambos son muy utilizados como trazadores ambientales en sedimentos, aunque en este estudio no se realizará una discusión pormenorizada de su comportamiento geoquímico en los sulfuros.

Arsénico

El As aparece muy enriquecido en la pirita, con una concentración media de 3316 $\mu\text{g/g}$ ($n=151$), en comparación con la calcopirita - 162 $\mu\text{g/g}$ ($n=27$), pero con la mitad de análisis por debajo del límite de detección -, o la pirrotita (8 $\mu\text{g/g}$; $n=9$) y la esfalerita (8 $\mu\text{g/g}$; $n=9$). La pirita euhedral se encuentra más empobrecida en As que la anhedral en todas las litologías encajantes (Figs. 5b, 5i y 5r) excepto en el stockwork (Fig. 5n), donde su concentración es muy elevada. Los framboides, exclusivamente analizados en el sulfuro masivo carbonatado, están ligeramente más enriquecidos en As que los cristales anhedrales; algo que no ocurre con la pirita subhedral de la pizarra poco alterada, donde su contenido es más bajo que en la pirita anhedral. En los mapas multielementales (Figs. 1 a 4) y en los análisis lineales (Figs. 7 y 8) se observan zonaciones internas muy marcadas asociadas a

diferentes etapas de crecimiento del cristal donde el As pudo haberse concentrado bien por exsolución o bien por cambios en la propia actividad del As durante el crecimiento de la pirita.

A escala de depósito, Lousal presenta la concentración media más elevada de As en el stockwork (7924 $\mu\text{g/g}$; $n=5$) y la pizarra (12331 $\mu\text{g/g}$; $n=7$). Ambas rocas pertenecen al sondeo MBV-02 y están separadas escasas decenas de metros una de otra, por lo que la pirita de esta pizarra seguramente esté mostrando cierta influencia composicional del stockwork. La pirita euهدral del stockwork de Tharsis también se encuentra muy enriquecida (8988 $\mu\text{g/g}$; $n=24$), algo que ya fue observado por [Conde \(2016\)](#).

En base a estos resultados, el As debía de encontrarse en grandes proporciones disuelto en el agua modificada ya desde los estadios iniciales del sistema hidrotermal, pues es uno de los TE de mayor abundancia en la pirita. Una pequeña parte del As pudo proceder de la degradación de la materia orgánica presente o introducida en la cuenca, por su afinidad a alojarse en ella, pero su elevada concentración sugiere que la fuente principal de As fue el fluido profundo. Este fue incorporándose por sustitución en la pirita framboidal, subهدral e incluso anهدral llegando, muy posiblemente, a saturar y formar arsenopirita accesoria. El descenso en la concentración de As en las morfologías euهدrales parece estar relacionado con un agotamiento paulatino de As en solución, sin mostrar signos claros de removilización durante los estadios más maduros. Sin embargo, debió existir un ascenso de fluido tardío muy rico en As a través de los conductos de alimentación que no terminó por exhalar en el fondo de la cuenca y que se refleja en su alta concentración en la pirita euهدral del stockwork de los depósitos de Lousal y Tharsis.

Cobalto y níquel

El Co y el Ni, al igual que el As, sustituyen al Fe en la pirita, hasta el punto de que en el stockwork de Tharsis han sido descritos enriquecimientos irregulares de Co y As en forma de arsenopirita, cobaltita, alloclasita y glaucodot posiblemente ligados a la aparición de Au ([Tornos et al. 1998](#)). La distribución de Co y Ni en la pirita del presente estudio es muy similar a la de As a

excepción del mineral bandeado, donde presentan una anómala correlación negativa. A escala de cristal, el Co presenta una mayor concentración y variaciones internas más marcadas que el Ni (Figs. 1, 2, 7 y 8). La pirita de los stockworks de Tharsis - corta San Guillermo y Filón Norte - tiene una concentración media de Co y Ni baja (63 y 78 $\mu\text{g/g}$, respectivamente; $n=31$) en comparación con la pirita del stockwork de Lousal (1482 y 243 $\mu\text{g/g}$, respectivamente; $n=5$) y la pizarra cloritizada de este mismo depósito (2393 $\mu\text{g/g}$ de Co y 191 $\mu\text{g/g}$ de Ni; $n=7$). Este enriquecimiento en la pirita de Lousal frente a la de Tharsis también se describió en el As, aunque de una forma menos acentuada.

La hipótesis que podría explicar la alta concentración de Co en Lousal, y en un orden de magnitud menor de Ni, se basa en su incorporación preferente en la pirita por factores como el incremento de la $f\text{S}_2$ en el sistema o el descenso de la temperatura (Maslennikov et al. 2009). En el Capítulo 2 de esta tesis doctoral ya se expuso la posibilidad de que las zonas más próximas a la interfase agua-sedimento del stockwork de Filón Norte (Tharsis) se hubiesen desarrollado a baja temperatura ($\approx 100^\circ\text{C}$), mostrando valores puntuales de $\delta^{34}\text{S}$ en pirita extremadamente negativos que solo pueden ser explicados por la presencia de microorganismos sulfato-reductores en ese ambiente. Sin embargo, en Lousal no se han podido inferir de forma directa estas condiciones - ni a través de los resultados de geoquímica isotópica ni de litogeoquímica de roca total -, sino que han sido supuestas al encontrarse dentro de un mismo contexto geoquímico que los otros depósitos estudiados - pizarra encajante, mineralización, paragénesis de sulfuros, etc. -. Así, es posible que el incremento de $f\text{S}_2$ haya sido el factor principal para el enriquecimiento de Co en la pirita del stockwork de Lousal, y por zonación primaria también la pizarra cloritizada, por delante del descenso de temperatura.

Una vez que el Co en solución, procedente en gran medida de los fluidos profundos, se agotó fijándose en la pirita, este dio paso a la entrada de Ni, igualmente sustituyendo al Fe, de ahí que la concentración de Co en el sulfuro sea generalmente mayor que la de Ni (Maslennikov et al. 2009). Un hecho que apoyaría un origen hidrotermal del Co se observa en la muestra So-6 del sulfuro masivo carbonatado de Sotiel, con altos contenidos, especialmente en la pirita y la calcopirita, aunque también lo hace en la pirrotita y la esfalerita en comparación con muestras análogas del mismo

sondeo. Esta anomalía positiva también se refleja en elementos calcófilos como Cu, Ag, Sb, Pb y Bi, característicos de la presencia de inclusiones de galena y sulfosales.

No se descarta que una pequeña proporción de Co y Ni pudiese proceder de la degradación de materia orgánica en la cuenca mediante actividad microbiana y se hubiese removilizado a la pirita en un ambiente anóxico (Tribovillard et al. 2006). A pesar de que la relación Ni/Co es utilizada habitualmente en análisis de roca total en pizarra como indicador de paleoproductividad (Tribovillard et al. 2006; Gaad et al. 2016), su aplicación es muy limitada en sulfuros formados con un elevado aporte hidrotermal.

Molibdeno

Generalmente, el Mo en la naturaleza tiende a estar asociado a compuestos orgánicos en sedimentos anóxicos, por encima de la pirita u otros sulfuros (Chappaz et al. 2014). La concentración media de Mo obtenida en la pirita de estos depósitos de la FPI - 4.0 µg/g; n=151; [Tabla Suplementaria 1](#) - es ligeramente mayor que la medida en la pizarra sobre roca total - 2.9 µg/g; n=93; [Capítulo 3, Tablas Suplementarias 13 y 14](#) -, aunque ambas están muy por debajo de su concentración en el océano (≈ 10100 µg/g, [Algeo y Lyons 2006](#)). Ninguno de estos datos permite sugerir que el fluido hidrotermal ascendente estuviese enriquecido en Mo disuelto. Así, la hipótesis más razonable se fundamenta en que su fuente principal fuese el propio agua marina, donde el Mo fue reducido en un ambiente pobre en oxígeno y depositado en los sedimentos. Sin embargo, es muy posible que existiese una gran removilización de Mo desde el sedimento hacia los sulfuros al igual que, seguramente, de Se, U, V y Cr, cuyo comportamiento geoquímico y concentración en la pirita son similares.

Selenio

El Se está considerado como un micronutriente biológico esencial en muchos organismos ([Long et al. 2016](#)) que se acumula en el océano tanto en la materia orgánica como en la pirita ([Diener](#)

y Neumann 2011; Mitchell et al. 2012). Cuando aparece fijado a esta última, lo hace reemplazando al S en su estructura cristalina, a diferencia de otros TE que sustituyen al Fe. En muchos sistemas hidrotermales el Se también tiende a fijarse en la calcopirita sobre la pirita, especialmente en las zonas ricas en Cu, asociándose con una mayor temperatura de los fluidos (Hannington et al. 1999; Rouxel et al. 2004; Maslennikov et al. 2009; Martin et al. 2018). De hecho, las muestras analizadas en este estudio presentan valores medios superiores en la calcopirita - 132 $\mu\text{g/g}$; n=27, incluyendo un valor anómalo de 558.5 $\mu\text{g/g}$ perteneciente al sulfuro masivo cuprífero de Neves Corvo (Figs. 5h, 5m, 5q y 5v) - que en la pirita - 32 $\mu\text{g/g}$; n=151 (Figs. 5b, 5i, 5n y 5r) -, en la pirrotita - 21 $\mu\text{g/g}$; n=9 (Fig. 5f) - y en la esfalerita - 17 $\mu\text{g/g}$; n=9 (Fig. 5g) -.

La distribución de Se en los diferentes hábitos de la pirita muestra un ligero enriquecimiento generalizado en los cristales anhedrales con respecto a los euhedrales. En el mineral carbonatado, los framboides tienen una concentración superior de Se que la pirita euhedral y la anhedral, en este orden, aunque las variaciones entre una y otra textura son pequeñas (Fig. 5b). Este comportamiento es coherente con lo propuesto en estudios previos (Huerta-Díaz y Morse 1992; Large et al. 2007, 2009), donde se indica que el Se permanece fuertemente fijado en la pirita más antigua, apenas liberándose durante la recristalización. Los resultados obtenidos a escala de depósito apoyan la hipótesis de ambientes deposicionales a una relativa baja temperatura - relacionado de forma directa con la concentración de Se -, siendo esta menor en la precipitación de pirita que en la de calcopirita e, igualmente, inferior en la pizarra que en las litologías más proximales al foco mineralizador. Tan solo la muestra anómala de la calcopirita de Neves Corvo sugiere un incremento notable de la temperatura por su enriquecimiento en Se, aunque sin poder estimar un rango aproximado (Hannington et al. 1999; Rouxel et al. 2004; Maslennikov et al. 2009; Martin et al. 2019).

Manganeso

El Mn se fija a la pirita sustituyendo al Fe (Huerta-Díaz y Morse 1990). En este estudio aparece principalmente concentrado en los framboides del sulfuro masivo carbonatado de Sotiel-

Migollas y de Tharsis (1068 $\mu\text{g/g}$; $n=17$; y 6999 $\mu\text{g/g}$; $n=2$, respectivamente; [Figs. 5b y 5c](#)) y en la pirita subhedral de la pizarra poco cloritizada de Neves Corvo (1494 $\mu\text{g/g}$; $n=15$; [Figs. 5r y 5s](#)). Además, la concentración media de Mn en la pirita euhedral (46 $\mu\text{g/g}$; $n=61$) está más empobrecida que la anhedral (199 $\mu\text{g/g}$; $n=49$) en todas las litologías. El comportamiento geoquímico del Mn como marcador de condiciones redox en roca total es bastante variable en la Faja Pirítica, según los resultados obtenidos en los análisis de pizarra ya expuestos en el Capítulo 3. Un incremento en la concentración de Mn en el sedimento es indicativo de un ambiente más óxico - a partir de ≈ 800 $\mu\text{g/g}$ en roca total -, donde el Mn se comporta como insoluble ([Calvert y Pederson 1993](#); [Quinby-Hunt y Wilde 1994](#); [Tornos et al. 2008](#)). Si este criterio fuese aplicable a la concentración de Mn en sulfuros, tanto la pirita framboidal como la subhedral de estos depósitos debería interpretarse como formada bajo condiciones mucho más óxicas que la pirita anhedral y la euhedral, lo cual es erróneo.

Al igual que ocurre con el Mo o el Se, parece muy poco probable que hubiese un aporte de un fluido profundo rico en Mn, por lo que gran parte de este se encontraría disuelto en el fondo anóxico de la cuenca. Bajo esta premisa, es razonable sugerir que la elevada concentración de Mn observada especialmente en la pirita primaria está relacionada con la propia capacidad del sulfuro de fijar esas grandes cantidades en solución dentro de su red sin llegar a la saturación, en un proceso dependiente principalmente de la relación entre fluido y mineral.

Visión general de la distribución de TE en los diferentes depósitos

Sotiel-Migollas

El sulfuro masivo carbonatado ha sido objeto de un estudio geoquímico detallado a lo largo de esta tesis doctoral, en particular en el Capítulo 1 - geoquímica de isótopos estables convencionales - y el Capítulo 2 - geoquímica de isótopos estables no convencionales -. Esta mineralización, característica de la zona sur de la FPI tiene su origen en el crecimiento de tapetes microbianos en la superficie del fondo marino y está asociada a la exhalación de fluidos calientes profundos. La distribución de TE en este mineral carbonatado de Sotiel varía según el hábito de los diferentes

sulfuros, al igual que ocurre con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en la pirita. Por un lado, la paragénesis con pirita framboidal - parcialmente recristalizada - y coloforme, pirrotita, esfalerita y calcopirita anhedral de grano fino ($<100\ \mu\text{m}$) como sulfuros principales, y galena y sulfosales como accesorios, presenta una alta concentración en Cu, Co, Ag, Sb, Pb y Bi. Esta asociación es común en zonas muy proximales a los conductos exhalativos con fluidos hidrotermales ascendentes ricos en metales y con una rápida precipitación de sulfuros por saturación. Por otro lado, se observa una paragénesis de sulfuros con texturas más evolucionadas y recristalizadas, un mayor tamaño de grano - hasta 1 mm - e inclusiones escasas, propia de un ambiente más distal y de menor temperatura. Como ejemplo, la pirrotita de grano grueso está enriquecida con respecto a la de grano más fino en Se, Mo, Cd, Th y U - elementos mayoritariamente disueltos en el agua marina y con tendencia a fijarse en sedimentos y materia orgánica -, reflejando con claridad la existencia de diferentes ambientes deposicionales a pequeña escala dentro de los *mounds*. En este caso, no se observa una removilización de los metales hacia las texturas más evolucionadas.

Tharsis

La pirita del mineral carbonatado presenta un empobrecimiento generalizado en TE en comparación con la pirita de Sotiel. Tan solo V, Cr, Mn, Ni, Zn, As y U en las texturas framboidal y euhedral de Tharsis presentan contenidos medios superiores. Además, dentro del propio depósito, este sulfuro masivo carbonatado también presenta una distribución de TE en la pirita mucho más pobre que en el mineral bandeado, y apenas está más concentrada en Mn, As, Mo y Sb. Presumiblemente, esto podría justificarse con una zonación primaria por la propia dinámica de los fluidos exhalados en el fondo de la cuenca, que favoreció la dispersión de estos mediante plumas hacia las zonas más distales de la mineralización. Tanto la pirita como la calcopirita de la pizarra cloritizada están muy empobrecidas en comparación con las otras rocas encajantes, salvo el Ni en la pirita ($83\ \mu\text{g/g}$; $n=2$) y el Se en la calcopirita ($66\ \mu\text{g/g}$; $n=4$).

Las dos muestras de stockwork presentan resultados muy diferentes: la pirita de la FP-FT-121

- corta San Guillermo - está más enriquecida en la mayor parte de TE, destacando especialmente en Ti, Zr, Th y U, mientras que la de la muestra Th-344 - corta Filón Norte - tan solo concentra más Ni, As y Sb. Los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{56}\text{Fe}$ en pirita de ambas muestras - recogidos previamente en el Capítulo 2 de esta tesis - reflejan en el stockwork de Filón Norte una fuerte contribución de actividad biogénica, por lo que posiblemente el tramo estudiado se localizase muy próximo al fondo de la cuenca. Dado este diferente comportamiento geoquímico entre los dos stockworks, se sugiere que la muestra de San Guillermo se habría formado en zonas más profundas, donde la pirita concentraría gran parte de los metales transportados en el fluido hidrotermal.

Lousal

De modo general, a escala de depósito existe una intensa removilización de TE en la pirita desde las texturas más tempranas hacia las más evolucionadas. En el sulfuro masivo bandeado, tras comparar con el stockwork y la pizarra encajante, la pirita euhedral presenta una mayor concentración de Ti, V, Cr, Zr, Th y U, indicativo de la presencia de inclusiones de circón, rutilo, magnetita y otros minerales metamícticos o resistatos. Por su parte, la pirita euhedral del stockwork incorpora gran parte del Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb y Pb, debido principalmente a inclusiones de otros sulfuros y sulfosales.

La pirita del mineral bandeado presenta en muestra de mano una gran recristalización, con cristales idiomorfos de hasta 5mm, y un relleno tardío de cuarzo y carbonato que no preserva el bandeado sedimentario original, algo muy diferente a las estructuras primarias conservadas en su análogo de Tharsis. A pesar de que ambos sulfuros masivos debieron de formarse originalmente en unas condiciones geoquímicas parecidas, la intensa recristalización y deformación que se observa en Lousal, posiblemente ligada a la orogenia Varisca, conllevó un empobrecimiento mayoritario de TE en la pirita en relación a Tharsis, exceptuando Ti, As, Zr, Th y U.

En el stockwork de Lousal, la pirita está más concentrada en metales base y otros metales asociados que el de Tharsis - en particular en la corta San Guillermo, que se encuentra más

enriquecido que el de Filón Norte en términos generales -. Este stockwork de San Guillermo, interpretado como más profundo que el de Filón Norte, presenta un contenido superior de TE en la pirita en Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zr, Sn, Bi, Th y U que los otros dos mencionados. Los resultados obtenidos parecen demostrar que los fluidos profundos que alimentaron estos conductos fueron composicionalmente muy diferentes en uno y otro depósito, tanto por su distribución de TE en el stockwork como en el sulfuro masivo bandeado.

En la pizarra cloritizada, la pirita anhedral tiene una composición intermedia entre la anhedral y la euhedral del stockwork, algo esperable ya que las muestras estudiadas de ambas rocas pertenecen al mismo sondeo y tan solo se encuentran separadas una de la otra apenas 90 m. La concentración de Co (2393 $\mu\text{g/g}$; n=7) y As (12331 $\mu\text{g/g}$; n=7) es la más alta de todos los valores obtenidos en el conjunto del presente estudio. Además, esta pirita está muy enriquecida en Ni y Bi.

Neves Corvo

La concentración de TE en la pirita subhedral de la pizarra poco cloritizada y en la pirita anhedral de la pizarra con mayor alteración hidrotermal de este depósito es, en términos generales, del mismo orden que en Sotiel-Migollas, Tharsis y Lousal, a excepción de un enriquecimiento en Mn de la pirita subhedral (1494 $\mu\text{g/g}$; n=15) y en Se de la anhedral (101 $\mu\text{g/g}$; n=3).

La calcopirita del sulfuro masivo cuprífero apenas destaca por su alta concentración en Se (559 $\mu\text{g/g}$; n=4) y Sn (705 $\mu\text{g/g}$; n=4), siendo estos los únicos TE fijados preferentemente en el sulfuro masivo por encima de la calcopirita de la pizarra cloritizada. Este enriquecimiento de Se, particularmente incorporado en las zonas ricas en Cu en sistemas hidrotermales ([Hannington et al. 1999](#); [Rouxel et al. 2004](#); [Maslennikov et al. 2009](#); [Martin et al. 2018](#)) sugiere que, al menos, la mineralización cuprífera de Neves Corvo pudo haberse formado a una mayor temperatura que otras mineralizaciones estudiadas, como por ejemplo el mineral bandeado de Tharsis o el sulfuro masivo carbonatado de Sotiel-Migollas. Además, cabe destacar que el Sn es especialmente abundante en Neves Corvo, donde se han descrito mineralizaciones como la estanífera o la cupro-estannífera con

una concentración media de 0.13% Sn - hasta 60% SnO₂ - (Gaspar y Pinto 1991; Relvas et al. 2001; Carvalho et al. 2018).

Conclusiones

El estudio de elementos traza en pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita en los depósitos VMS de Tharsis, Sotiel-Migollas, Neves Corvo y Lousal - zona sur de la Faja Pirítica Ibérica - llevado a cabo mediante LA-MC-ICPMS confirma su incorporación preferente en la pirita sobre los demás sulfuros. La fijación de TE en la pirita, o en sus precursores a través de complejos procesos químicos y bioquímicos llevados a cabo, estos últimos, por microorganismos sulfato-reductores, puede ocurrir en forma de inclusiones de variable tamaño o como sustituciones del Fe o del S en la estructura cristalina. Estas inclusiones son, en su mayoría, de calcopirita, esfalerita, galena, casiterita y una amplia variedad de sulfosales de Fe-Cu-Ag-Sb-Pb-Bi, además de otros minerales resistatos como rutilo, magnetita, monacita o circón. Los resultados obtenidos en la esfalerita destacan exclusivamente por su elevada concentración en Cd, al igual que en la calcopirita sobresalen Se, Ag y Sn. La pirrotita, en cambio, no incorpora importantes cantidades de ningún TE. Algunos de los elementos que sustituyen al Fe en la pirita como As, Ni y Co, cuyo comportamiento geoquímico es muy parecido, debieron de tener un origen hidrotermal profundo. Otros TE como Mo, Se y Mn procedieron mayoritariamente de aportes de materia orgánica de la propia cuenca, desde donde se removilizaron hacia los sulfuros en un ambiente anóxico.

La variedad textural observada en la pirita de los diferentes sulfuros masivos - carbonatado, bandeado y cuprífero -, así como del stockwork y de la pizarra confirma un importante proceso generalizado de *refining* hidrotermal en la FPI que conllevó la recristalización de los sulfuros de origen diagenético temprano. En cambio, no existen indicios de removilización ni enriquecimiento de TE desde la pirita primaria hacia la pirita más evolucionada, a excepción del depósito de Lousal, donde los cristales euhedrales presentan una sistemática mayor concentración que los anhedrales.

Los datos obtenidos en el mineral carbonatado de Sotiel sugieren la existencia de una

zonación interna en los *mounds* biogénicos, donde las texturas de grano más fino con abundantes inclusiones de sulfuros y sulfosales estarían ligadas a un ambiente más proximal al foco exhalativo, mientras que los sulfuros con un hábito más desarrollado y menor proporción de inclusiones se asociarían con zonas más distales a la mineralización. En Tharsis destaca el enriquecimiento de TE en la pirita del mineral bandeado por encima del resto de litologías, posiblemente asociado a una zonación primaria, además de la existencia de dos tipos de stockwork muy diferentes, uno profundo con mayor presencia de metales y minerales resistentes - San Guillermo -, y otro mucho más superficial ligado a la actividad microbiana del fondo de la cuenca - Filón Norte -. El sulfuro masivo bandeado de Lousal presenta una menor concentración de TE que el de Tharsis, posiblemente ligado a la intensa deformación Varisca que destruyó muchas de las estructuras sedimentarias originales, mientras que el stockwork tiene una distribución similar a la de Filón Norte, aunque más enriquecido en metales. Neves Corvo también se encuentra en términos generales empobrecido, destacando tan solo los altos contenidos de Se y Sn en la calcopirita del sulfuro masivo cuprífero que sugieren un incremento de temperatura en esta zona de la mineralización rica en Cu con respecto a otras como el mineral carbonatado o el bandeado.

No obstante, la aplicación de TE en sulfuros - especialmente en pirita - como indicadores de condiciones paleoambientales en sistemas exhalativos como los descritos en este trabajo presenta serias restricciones debido al importante aporte de fluidos profundos hidrotermales que modifican la distribución original de TE en las fases minerales analizadas.

Referencias

Algeo TJ, Lyons TW (2006) Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography* 21:PA1016.

Barrie CT, Hannington MD (1999) Introduction: Classification of VMS deposits based on host rock composition. En: Barrie CT, Hannington MD (eds) Volcanic-associated massive sulfide deposits: Processes and examples in modern and ancient settings. *Rev Econ Geol* 8:2-10.

Barton Jr PB (1978) Some ore textures involving sphalerite from the Furutobe mine, Akita prefecture, Japan. *Min Geol* 28:293-300.

Belousov I, Large RR, Meffre S, Danyushevsky LV, Steadman J, Beardsmore, T. (2016) Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration. *Ore Geol Rev* 79:474-499.

Calvert SE, Pederson TF (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geol* 113:67-88.

Chappaz A, Lyons TW, Gregory DD, Reinhard CT, Gill BC, Li C, Large RR (2014) Does pyrite act as an important host for molybdenum in modern and ancient euxinic sediments? *Geochim Cosmochim Acta* 126:112-122.

Conde C (2016) Geología y evolución hidrotermal de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica, España. Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, España. Tesis doctoral. 379 pp.

Conde C, Tornos F (2019). Geochemistry and architecture of the host sequence of the massive sulfides in the northern Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 103042.

Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F (2009) Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study. *Geochim Cosmochim Acta* 73:4761-4791.

Diener A, Neumann T (2011) Synthesis and incorporation of selenide in pyrite and mackinawite. *Radiochim Acta* 99:791-798.

Dusel-Bacon C, Slack JF, Koenig AE, Foley NK, Oscarson RL, Gans KD (2011) Whole-rock and sulfide-minerals geochemical data from volcanogenic massive sulfide deposits of the Bonnifield District, East Central Alaska. En: USGS Open File 2011-1171 47 pp.

Fleischer M (1955) Minor elements in some sulfide minerals. En: Bateman AM (ed) Econ Geol 50th Anniversary Volume, 1905-1955, Part 2, 970-1024.

Gadd MG, Layton-Matthews D, Peter JM, Paradis SJ (2016) The world-class Howard's Pass SEDEX Zn-Pb district, Selwyn Basin, Yukon. Part I: trace element compositions of pyrite record input of hydrothermal, diagenetic, and metamorphic fluids to mineralization. Mineral Deposita 51:319-342.

Galley AG, Hannington MD, Jonasson IR (2007) Volcanogenic massive sulfide deposits. En: Goodfellow WD (ed) Mineral deposits of Canada: a synthesis of major deposit types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods, vol Spec Publ 5. Geol Assoc Can, Mineral Deposits Division, 141-161.

Gaspar OC, Pinto A (1991) The ore textures of the Neves-Corvo volcanogenic massive sulphides and their implications for ore beneficiation. Mineral mag 55:417-422.

Genna D, Gaboury D (2015) Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: an example from the Bracemac-McLeod deposits, Abitibi, Canada, and implications for exploration. Econ Geol 110:2087-2108.

Hannington MD, Bleeker W, Kjarsgaard I (1999) Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek deposit: Part II. The Bornite zone: Econ Geol Monogr 10:225-266.

Hannington MD, de Ronde CEJ, Petersen S (2005) Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. Econ Geol 100:111-141.

Huerta-Díaz MA, Morse JW (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. Mar Chem 29:119-144.

Huerta-Díaz MA, Morse JW (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. Geochim Cosmochim Acta 56:2681-2702.

Huston DL, Sie SH, Suter GF, Cooke DR, Both RA (1995) Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with $\delta^{34}\text{S}$ values

and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Econ Geol* 90:1167-1196.

Jones B, Manning DAC (1994) Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem Geol* 111:111-129.

Kristall B, Nielsen D, Hannington MD, Kelley DS, Delaney JR (2011) Chemical microenvironments within sulfide structures from the Mothra hydrothermal field: Evidence from high-resolution zoning of trace elements. *Chem Geol* 290:12-30.

Large RR, Maslennikov V, Robert F, Danyushevsky LV, Chang Z (2007) Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia. *Econ Geol* 102:1233-1267.

Large RR, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P, Thomas H, Singh B, Foster J (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and carlin-style sediment-hosted deposits. *Econ Geol* 104:635-668.

Large RR, Halpin JA, Danyushevsky LV, Maslennikov VV, Bull SW, Long JA, Gregory DD, Lounejeva E, Lyons TW, Sack PJ, McGoldrick PJ, Calver CR (2014) Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth Planet Sc Lett* 389:209-220.

Larocque ACL, Hodgson CJ, Cabri LJ, Jackman JA (1995) Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Moberly VMS deposit in northwestern Quebec; evidence for metamorphic remobilization of gold. *Can Mineral* 33:373-388.

Leistel JM, Marcoux E, Thiéblemont D, Quesada C, Sánchez A, Almodóvar GR, Pascual E, Sáez R (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue. *Mineral Deposita* 33:2-30.

Lockington JA, Cook NJ, Ciobanu CL (2014) Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Mineral Mag* 108:873-890.

Long JA, Large RR, Lee MSY, Benton MJ, Danyushevsky LV, Chiappe LM, Halpin JA, Cantrill D, Lottermoser B (2016) Severe selenium depletion in the Phanerozoic oceans as a factor in three global mass extinction events. *Gondwana Res* 36:209-218.

Martin AJ, McDonald I, MacLeod CJ, McFall K, Prichard HM (2018) The extreme enrichment of Se in the Apliki Cyprus-type VMS deposit, Troodos Cyprus. *Mineral Mag* 82:1-28.

Martin AJ, Keith M, McDonald I, Haase KM, McFall KA, Klemd R, MacLeod CJ (2019) Trace element systematics and ore-forming processes in mafic VMS deposits: Evidence from the Troodos ophiolite, Cyprus. *Ore Geol Rev* 106:205-225.

Maslennikov VV, Maslennikova SP, Large RR, Danyushevsky LV (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (southern Urals, Russia) using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS). *Econ Geol* 104:1111-1141.

Maslennikov VV, Maslennikova SP, Large RR, Danyushevsky L, Herrington RJ, Ayupova NR, Zaykov VV, Lein AY, Tseluyko AS, Melekestseva IY, Tessalina SG (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white, and clear smokers. *Ore Geol Rev* 85:64-106.

McClenaghan SH, Lentz DR, Martin J, Diegor WG (2009) Gold in the Brunswick No. 12 volcanogenic massive sulfide deposit, Bathurst Camp, Canada: Evidence from bulk ore analysis and laser ablation ICP-MS data on sulfide phases. *Mineral Deposita* 44:523-577.

Menor-Salván C, Tornos F, Fernandez-Remolar DC, Amils R (2010) Association between catastrophic paleovegetation changes during Devonian-Carboniferous boundary and the formation of giant massive sulfide deposits. *Earth Planet Sc Lett* 299:398-408.

Mitchell K, Mason PRD, Van Cappellen P, Johnson TM, Gill BC, Owens JD, Diaz J, Ingall ED, Reichart GJ, Lyons TW (2012) Selenium as paleo-oceanographic proxy: A first assessment. *Geochim Cosmochim Acta* 89:302-317.

Monecke T, Petersen S, Hannington MD, Grant HLJ, Samson I (2016) The minor element endowment of modern sea-floor massive sulfides and comparison with deposits hosted in ancient volcanic successions. *Rev Econ Geol* 18:245-306.

Oliveira JT (1983) The marine carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. En: Lemos de Sousa L, Oliveira JT (eds) *The Carboniferous of Portugal*. Mem Serv Geol Port 29:3-37.

Oliveira JT (1990) South Portuguese Zone: introduction. Stratigraphy and synsedimentary tectonism. En: Dallmeyer RD, Martínez García E (eds) *PreMesozoic Geology of Iberia*. Verlag, 333-347.

Oliveira JT, Pereira Z, Carvalho P, Pacheco N, Korn D (2004) Stratigraphy of the tectonically imbricated lithological succession of the Neves Corvo mine area, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineral Deposita* 39:422-436.

Oliveira JT, Rosa CJP, Pereira Z, Rosa DRN, Matos JX, Inverno CMC, Andersen T (2013) Geology of the Rosário–Neves Corvo antiform, Iberian Pyrite Belt, Portugal: new insights from physical volcanology, palynostratigraphy and isotope geochronology studies. *Mineral Deposita* 48:749-766.

Pearce NJG, Perkins WT, Westgate JA, Gorton MP, Jackson SE, Neal CR, Chenery SP (1997) A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandard Newslett* 21:115-144.

Quesada C (1998) A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita* 33:31-44.

Quinby-Hunt MS, Wilde P (1994) Thermodynamic zonation in the black shale facies based on iron-manganese-vanadium content: *Chem Geol* 113:297-317.

Raymond OL (1996) Pyrite composition and ore genesis in the Prince Lyell copper deposit, Mt Lyell mineral field, western Tasmania, Australia. *Ore Geol Rev* 10:231-250.

Relvas JMRS, Tassinari CCG, Munhá J, Barriga FJAS (2001) Multiple sources for ore-forming fluids in the Neves Corvo VHMS Deposit of the Iberian Pyrite Belt (Portugal): strontium, neodymium and lead isotope evidence. *Mineral Deposita* 36:416-427.

- Revan MK, Genc Y, Maslennikov VV, Maslennikova SP, Large RR, Danyushevsky LV (2014) Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey). *Ore Geol Rev* 63:129-149.
- Rouxel O, Fouquet Y, Ludden JN (2004) Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes: *Geochim Cosmochim Acta* 68:2295-2311.
- Sáez R, Almodóvar GR, Pascual E (1996) Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 11:429-451.
- Schemerhorn LJG (1971) An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bol Geol Min* 82-84:239-268.
- Serranti S, Ferreini V, Masi U, Cabri LJ (2002) Trace-element distribution in cassiterite and sulfides from rubané and massive ores of the Corvo deposit, Portugal. *Can Mineral* 40:815-835.
- Silva JB, Oliveira JT, Ribeiro A (1990) Structural outline of the South Portuguese Zone. En Dallmeyer RD, Martínez E (eds) *Pre-Mesozoic geology of Iberia*, 349-362.
- Slack JF, Shanks III WC, Karl SM, Gemery PA, Bittenbender PE, Ridley WI (2005) Geochemical and sulfur isotopic signature of volcanogenic massive sulfide deposits on Prince of Wales Island and Vicinity, southeastern Alaska. *USGS Professional Paper* 1732-C 37 pp.
- Soltani Dehnavi AS, McFarlane CRM, Lentz DR, Walker JA (2018) Assessment of pyrite composition by LA-ICP-MS techniques from massive sulfide deposits of the Bathurst Mining Camp, Canada: from textural and chemical evolution to its application as a vectoring tool for the exploration of VMS deposits. *Ore Geol Rev* 92:656-671.
- Strauss GK (1970) Sobre la Geología de la provincia piritífera del Suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de pirita de Lousal (Portugal). *Memoria del Instituto Geológico y Minero de España* 77. 266 pp.
- Tornos F (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev* 28:259-307.

Tornos F, Heinrich CA (2008) Shale basins, sulfur-deficient ore brines and the formation of exhalative base metal deposits. *Chem Geol* 247:195-207.

Tornos F, González Clavijo E, Spiro B (1998) The Filon Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulfide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineral Deposita* 33:150-169.

Tornos F, Solomon M, Conde C, Spiro B (2008) Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt: geological, litho-geochemical, and stable isotope evidence for deposition in a brine pool. *Econ Geol* 103:185-214.

Tribouillard N, Algeo TJ, Lyons TW, Riboulleau A (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem Geol* 232:12-32.

Vaughan DJ, Rosso KM (2006) Chemical bonding in sulfide minerals. *Rev Mineral Geochem* 61:231-264.

Wagner T, Klemd R, Wenzel T, Mattsson B (2007) Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: direct evidence from laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of invisible gold. *Geology* 35:775-778.

Wohlgemuth-Ueberwasser CC, McClung CR, Viljoen F (2014) Metamorphic alteration of the massive sulfide horizon from the Salt River VMS deposit (South Africa). *Ore Geol Rev* 56:45-52.

Wright J, Lentz DR, Rossiter S, Garland P (2016) Analysis of Au-Ag mineralization in the Caribou base-metal VMS deposit, New Brunswick; examination of micro-scale inter- and intra-sulphide distribution and its relation to geometallurgy. *Minerals* 113.

Material suplementario

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	⁴⁹ Ti	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo		
Sotiel-Migollas																
<i>GM-39</i>																
So-70 (625.5 m)	Min. carbonatado	Cpy	7.07	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	324278.07	1243.84	bdl	13.88	bdl	bdl		
			6.12	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	319492.87	1071.36	bdl	13.27	bdl	bdl	
So-69 (637.5 m)	Min. carbonatado	Py euh	7.26	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	334370.13	1375.22	bdl	13.44	bdl	bdl	bdl	
			7.11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	333548.05	1114.44	bdl	13.86	bdl	bdl	
			1.84	bdl	bdl	44.44	1.35	bdl	bdl	68.31	462880.67	0.05	3.57	bdl	bdl	bdl
			2.02	bdl	bdl	47.61	0.11	bdl	bdl	43.45	487156.55	0.08	3.30	bdl	bdl	bdl
			1.91	bdl	bdl	48.33	0.21	bdl	bdl	24.13	477410.43	0.06	3.08	bdl	bdl	bdl
			1.64	bdl	bdl	44.45	0.22	bdl	bdl	20.92	460342.12	0.07	3.51	bdl	bdl	bdl
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	Py framb	11.38	bdl	bdl	0.55	bdl	1.25	13.09	3.56	3.56	0.41	34.27	bdl	1.30	
			11.11	bdl	bdl	0.79	2.23	bdl	bdl	10.62	3.06	3.06	13.60	34.17	0.06	1.36
			12.09	0.01	bdl	0.48	157.00	bdl	bdl	11.94	3.30	3.30	434.35	12.10	bdl	1.47
			10.52	bdl	0.50	0.47	0.85	6.05	bdl	13.85	2.63	2.63	1.30	32.87	bdl	0.32
			11.72	bdl	bdl	0.53	0.25	bdl	bdl	9.16	2.81	2.81	10.85	41.72	bdl	1.12
			12.74	bdl	bdl	0.50	0.20	1.05	bdl	243.77	3.49	3.49	922.01	28.42	bdl	0.10
			13.89	bdl	bdl	0.61	15.72	1.82	bdl	10.12	5.91	5.91	9201.18	25.43	0.02	bdl
			14.36	0.04	bdl	3.27	34.21	0.63	bdl	8.02	615.93	615.93	606.26	21.54	0.09	2.38
			10.99	bdl	0.44	0.41	bdl	bdl	bdl	4.97	2.35	2.35	bdl	35.99	bdl	0.14
			12.06	bdl	bdl	0.40	19.14	bdl	bdl	8.02	2.73	2.73	308.24	22.81	bdl	0.15
Po			10.48	0.84	0.91	415.29	5.98	3.37	115.19	2096.40	423.66	200.29	bdl	0.61		
			7.47	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	5.53	3.56	0.27	25.50	bdl	0.28	
			6.62	bdl	bdl	bdl	0.24	bdl	bdl	17.92	1.62	1.62	bdl	25.51	bdl	0.53
			7.00	bdl	bdl	0.67	bdl	bdl	bdl	5.97	2.19	2.19	bdl	20.41	bdl	0.31
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	Py framb	6.22	bdl	bdl	2.22	bdl	bdl	6.05	16.03	16.03	0.52	20.73	bdl	1.67	
			7.92	bdl	bdl	0.75	bdl	bdl	bdl	8.86	2.54	2.54	0.41	31.47	bdl	0.44
			6.51	bdl	bdl	0.55	bdl	bdl	bdl	9.14	2.32	2.32	bdl	25.53	bdl	0.95
			10.02	19.79	bdl	4674.82	75.96	84.43	bdl	372.17	419.32	419.32	2906.45	5.05	bdl	101.82
			13.90	7.57	2.90	982.43	365.24	6.49	bdl	3493.29	258.93	258.93	4186.09	24.50	6.92	47.23

Tabla Suplementaria 1. Resultados del análisis puntual de elementos traza en sulfuros mediante ablación láser in-situ (LA-MC-ICPMS). La concentración de cada elemento se muestra en µg/g. El límite de detección (bdl) de los análisis se encuentra al final de la tabla en forma de valor medio del conjunto de análisis (av) y valor mínimo para un único punto (min). Py framb: Pirita framboidal; Py subh: Pirita subhedral; Py anh: Pirita anhidral; Py euh: Pirita euhedral; Po: Pirrotita; Cpy: Calcopirita; Sph: Esfalerita.

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Litología	Mineral	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Pb	²³² Th	²³⁸ U
Muestra									
Sotiel-Migollas									
<i>GM-39</i>									
So-70 (625.5 m)	Min. carbonatado	Cpy	132.47 133.43	2.07 1.85	987.41 1150.60	2.86 1.73	3.87 2.30	0.08 0.04	bdl bdl
			35.18 50.85	1.94 1.71	1258.22 1436.31	6.45 6.66	4.10 3.54	0.18 0.19	0.02 0.01
		Sph	1.55 1.23	299.08 352.54	0.40 0.21	1.45 0.30	1.18 0.53	0.01 0.01	bdl bdl
			1.03 0.72	318.77 303.10	0.25 0.34	0.11 0.04	0.38 0.26	bdl bdl	bdl bdl
So-69 (637.5 m)	Min. carboantado	Py euh	1.14	bdl	0.30	18.26	349.96	1.66	0.01
			0.62	bdl	bdl	9.59	136.99	0.59	0.01
			0.98	bdl	bdl	9.07	773.74	1.56	bdl
			0.04	bdl	bdl	1.49	3.42	0.05	bdl
			4.33	0.06	0.43	21.03	2795.99	6.12	bdl
			8.74	0.12	1.01	31.84	4231.70	11.40	bdl
			1.12	bdl	0.10	3.11	467.64	0.94	bdl
			4.31	0.46	0.30	8.59	2366.75	4.53	bdl
			bdl	bdl	bdl	0.28	0.90	0.01	bdl
			0.24	bdl	bdl	4.16	165.10	0.48	bdl
			32.27	1.31	2.53	78.87	36079.75	76.07	bdl
		Po	0.41	bdl	bdl	0.22	1.97	0.16	bdl
			0.25	bdl	bdl	0.14	2.13	0.07	0.01
			0.95	0.09	0.12	0.67	6.36	0.24	bdl
			0.88	bdl	bdl	2.51	20.38	0.10	0.04
			0.49	bdl	bdl	0.31	2.36	0.11	0.01
			2.63	0.09	0.14	4.67	69.86	0.76	0.02
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	Py framb	16.95	0.20	1.38	1025.69	875.45	17.76	bdl
			23.61	0.20	16.78	966.81	15237.14	21.90	0.20
									0.56

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	⁴⁸ Ti	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo
Sotiel-Migollas														
<i>GM-39</i>														
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	Py framb	10.30	2.90	bdl	3545.98	11.62	3.49	2752.93	9022.62	1309.27	4.04	bdl	12.40
			11.10	7.22	bdl	4308.36	8.29	2.65	190.51	195.04	1043.70	2.09	bdl	19.03
			10.12	2.03	1.15	565.32	8.55	2.77	7844.32	126.01	1760.46	6.04	bdl	3.32
			10.50	0.41	bdl	50.68	2.87	1.76	197.77	223.81	1370.99	2.59	bdl	0.56
			10.29	0.24	bdl	617.03	4.75	3.84	580.61	6122.54	1832.76	2.54	0.02	2.74
			9.46	0.13	bdl	13.83	0.68	1.33	52.00	20.33	903.32	9.96	0.02	0.05
			9.81	0.10	bdl	623.52	1.81	2.36	175.54	618.99	655.31	9.05	0.14	0.22
			15.81	0.83	bdl	2.84	31.94	1.49	445.00	25839.14	1072.41	9.23	0.13	0.34
			8.94	0.04	bdl	1.76	26.31	0.60	592.14	3482.61	224.79	5.23	bdl	1.36
			10.95	0.08	bdl	2.15	1.03	1.12	209.21	6.37	3331.88	17.32	bdl	0.06
			9.90	9.68	2.06	3060.64	119.00	48.09	529.05	1958.56	2752.18	9.06	0.24	124.49
			11.00	0.05	bdl	50.84	2.37	bdl	8.78	4.39	1500.76	6.78	0.23	0.18
			11.01	0.18	bdl	151.34	0.31	bdl	29.85	3.87	1699.40	7.52	0.09	0.18
11.07	0.38	bdl	467.70	3.26	bdl	10.60	6.17	2289.14	8.28	0.04	1.09			
10.89	0.12	bdl	100.67	1.89	bdl	18.74	3.36	629.21	9.14	bdl	0.78			
11.56	0.03	bdl	14.80	0.82	bdl	9.84	5.70	4568.79	13.96	0.03	bdl			
10.45	4.49	1.34	130.15	1672.92	52.68	4631.79	114.39	2322.22	143.71	bdl	0.94			
12.02	3.92	bdl	94.76	2339.03	86.30	938.86	113.37	4027.70	246.20	bdl	1.38			
12.89	0.19	bdl	419.71	5250.72	121.88	1238.81	33.04	2990.33	193.82	bdl	1.51			
11.60	0.26	bdl	1171.14	910.45	22.60	19968.21	93.40	989.70	61.33	bdl	0.56			
10.85	0.09	bdl	193.02	348.67	12.68	44.95	17.20	488.49	34.74	bdl	bdl			
11.69	0.14	bdl	393.34	854.51	17.73	28740.64	197.94	580.97	96.20	bdl	0.48			
10.37	bdl	bdl	50.87	310.50	8.91	20.76	17.58	137.95	57.79	bdl	bdl			
9.68	bdl	bdl	392.49	656.94	18.04	142.83	20.76	406.58	32.49	bdl	0.18			
10.12	1.33	bdl	327.43	1544.35	46.67	1667.16	177.45	1585.34	43.91	0.05	0.83			
10.95	1.26	bdl	371.60	1549.14	55.92	115.97	180.65	1262.27	85.23	bdl	1.06			
10.92	2.00	bdl	417.80	1775.94	57.89	101.86	118.03	1337.43	93.30	bdl	0.53			
10.80	1.06	bdl	246.94	1311.62	54.59	97.95	229.92	1519.01	99.79	0.03	1.11			
11.01	1.11	bdl	432.53	3163.17	80.81	6163.68	189.45	2314.54	163.53	bdl	1.24			
15.53	14.89	1.95	145.23	1476.29	39.59	1802.57	1358.52	1712.08	127.92	bdl	0.58			
10.02	bdl	bdl	7.49	171.31	7.64	83.81	23.16	353.27	26.70	bdl	bdl			
20.77	5.69	bdl	45.44	1684.94	28.98	4290.17	4425.64	998.13	32.93	0.38	0.54			

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	²³² Th	²³⁸ U
Sotiel-Migollas										
<i>GM-39</i>										
So-4 (674.0 m)	Min. carbonatado	Py framb	19.95	3.82	1.03	575.92	1423.05	18.55	bdl	0.01
			17.74	bdl	0.55	552.16	969.75	19.67	bdl	0.01
		Py anh	26.75	0.10	3.29	1103.86	4203.11	21.08	bdl	0.13
			6.85	0.16	1.73	732.52	1412.28	9.87	bdl	0.07
			24.32	2.36	1.35	1045.99	1779.43	26.55	bdl	0.06
			5.20	bdl	3.91	573.43	9115.79	9.45	0.01	0.01
			21.36	0.17	1.50	1008.82	7516.25	24.31	bdl	0.01
			4.30	12.18	3853.46	275.99	1597.15	4.31	bdl	0.10
			1.18	1.52	17.45	140.78	114.60	2.14	bdl	bdl
			5.66	0.06	21.35	683.55	14670.94	13.40	bdl	0.01
			45.31	1.01	3.10	1787.82	6145.84	42.62	0.01	0.31
		Py euh	1.05	bdl	0.09	4.69	995.83	0.38	bdl	bdl
			2.37	0.05	0.23	11.60	2314.72	0.82	bdl	bdl
			3.48	0.06	2.42	12.90	2944.79	1.61	bdl	0.01
			18.59	0.26	1.15	56.33	20142.77	9.06	bdl	bdl
			7.17	0.10	1.21	16.93	7255.57	2.09	bdl	bdl
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Py framb	107.01	0.35	29.69	1010.50	45716.30	528.10	bdl	0.02
			187.58	0.41	29.85	1401.85	82318.60	871.82	bdl	0.01
			251.34	0.56	5.51	2599.14	72107.46	1135.59	0.02	0.07
			79.49	0.24	4.53	1734.34	24915.07	382.32	bdl	0.01
			29.41	bdl	0.52	188.06	13416.18	128.94	bdl	0.01
			111.36	0.33	20.87	942.80	37396.13	367.72	bdl	0.02
			51.17	0.15	0.92	198.34	23298.95	171.53	bdl	bdl
			39.72	bdl	0.71	374.34	13024.61	177.33	bdl	0.02
			76.32	0.15	1.68	903.20	18323.80	390.36	bdl	0.09
			119.10	0.21	1.85	1075.04	36480.39	533.16	bdl	0.03
			129.25	0.19	2.17	1122.20	40585.65	590.63	bdl	0.03
			113.69	0.24	12.50	939.87	42060.65	519.56	bdl	0.03
			234.61	0.47	5.02	2058.82	70325.50	1037.14	bdl	0.06
		Py anh	97.52	1.03	35.57	994.27	52925.70	515.36	bdl	0.02
			22.31	0.13	0.30	1200.19	11327.08	78.31	bdl	bdl
			42.79	2.87	4.01	606.39	13046.30	231.85	0.04	0.45

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	⁴⁹ Ti	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo			
Sotiel-Migollas																	
<i>GM-39</i>																	
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Py anh Po	13.97	bdl	bdl	7.65	452.76	27.69	2947.39	37.98	307.97	3.14	bdl	bdl			
			8.05	0.49	bdl	17.00	15.23	bdl	10.01	5.17	11.25	15.44	bdl	bdl			
			18.51	14.54	3.92	130.39	48.30	bdl	12.96	68.85	35.27	12.72	0.07	0.28			
			8.59	0.54	bdl	4.88	6.80	bdl	14.66	6.03	0.78	9.68	bdl	bdl			
			9.87	1.52	bdl	1046.10	1010.18	17.89	257132.31	717.88	834.53	73.77	bdl	21.60			
MM-24	Pizarra alterada	Py euh	8.06	bdl	bdl	87.36	bdl	bdl	357028.84	1231.30	bdl	23.76	bdl	bdl			
			179.60	0.10	bdl	39.69	14.01	bdl	1462.70	587669.76	9.70	7.09	bdl	bdl			
			2.59	bdl	bdl	43.54	23.05	bdl	2506.04	604450.05	9.86	7.31	bdl	bdl			
			2.94	0.41	bdl	30.43	10.78	bdl	3064.93	662788.49	3.30	7.38	bdl	bdl			
			14.91	0.41	bdl	2.16	6.95	5.71	6.05	3.37	102.38	0.55	0.12	3.83			
W-S-1	Pizarra alterada	Py euh	10.57	0.03	bdl	2.81	0.20	0.72	2.48	3.64	20.73	0.31	bdl	2.80			
			10.36	0.02	bdl	2.60	22.89	16.14	20.48	4.21	29.34	0.45	bdl	1.57			
			10.26	bdl	bdl	2.74	17.57	13.11	23.33	4.03	25.32	0.37	bdl	1.48			
			11.82	0.03	bdl	1.38	7.85	5.81	26.07	3.03	46.74	0.31	bdl	3.55			
			10.39	0.09	bdl	1.65	9.23	10.57	12.41	2.73	9.13	0.26	bdl	2.76			
			3.10	bdl	bdl	0.38	1.15	0.67	2.04	0.90	10.10	0.09	bdl	0.66			
			10.55	bdl	bdl	bdl	bdl	48.17	358441.33	238.91	bdl	73.49	0.37	bdl			
			9.35	bdl	bdl	bdl	bdl	41.82	330080.53	204.17	bdl	120.45	bdl	bdl			
			So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Py euh	14.95	bdl	bdl	0.50	4.81	2.10	5.58	3.97	210.58	21.39	bdl	0.06
						15.27	bdl	bdl	0.72	1671.68	9.94	12.90	3.43	546.04	33.93	0.01	0.05
15.01	bdl	bdl				0.76	21.85	81.43	6.39	3.17	142.37	30.31	0.46	bdl			
14.72	0.02	bdl				42.91	428.11	36.13	4.10	6.44	185.22	41.08	0.04	bdl			
15.34	0.02	bdl				bdl	5.20	3.61	4.01	3.11	56.97	14.30	0.02	bdl			
Cpy			14.84	0.02	bdl	bdl	38.82	0.79	6.92	6.40	147.01	17.72	bdl	bdl			
			16.32	0.02	bdl	5.97	2114.16	15.87	24.17	9.77	341.96	62.54	0.02	bdl			
			13.94	0.03	bdl	0.38	143.95	0.44	11.97	4.39	899.83	59.52	0.02	0.02			
			6.29	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	325530.37	193.00	bdl	50.68	bdl	bdl			
			5.54	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	342416.96	452.89	bdl	43.71	1.45	bdl			
5.25	bdl	bdl	bdl	bdl	0.18	326965.96	2861.66	bdl	40.66	bdl	bdl						
5.22	0.02	bdl	bdl	bdl	bdl	328734.48	300.70	bdl	40.16	bdl	bdl						

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Pb	²³² Th	²³⁸ U
Sottiel-Migollas										
<i>GM-39</i>										
So-6 (675.9 m)	Min. carbonatado	Py anh	10.84	bdl	1.15	89.31	477.17	29.82	bdl	bdl
		Po	2.67	0.07	0.13	15.00	171.68	8.30	bdl	0.01
		Cpy	2.68	bdl	bdl	13.17	65.81	5.53	bdl	bdl
			263.16	0.83	39.44	1408.35	24327.79	468.40	0.01	0.21
		Sph	93.08	1.06	224.80	99.19	163.49	8.80	bdl	bdl
			4.46	399.09	0.89	12.98	28.88	1.69	bdl	bdl
			11.44	410.19	1.89	30.09	158.98	5.30	bdl	bdl
			14.20	433.94	2.61	32.26	407.57	4.91	bdl	bdl
<i>MM-24</i>										
So-26 (732.8 m)	Pizarra alterada	Py euh	bdl	bdl	0.06	3.66	1.05	0.01	0.03	bdl
			bdl	bdl	0.04	bdl	0.09	bdl	bdl	bdl
			bdl	bdl	0.15	1.31	1.09	0.13	bdl	bdl
			bdl	bdl	0.04	0.69	0.26	0.01	bdl	bdl
			bdl	bdl	0.05	0.39	1.01	bdl	bdl	bdl
			bdl	bdl	0.04	3.35	4.80	0.32	0.03	bdl
		Cpy	bdl	bdl	bdl	0.03	0.10	bdl	bdl	bdl
			2.97	bdl	14.71	37.02	85.48	0.21	0.04	0.01
			0.97	bdl	35.88	3.62	4.05	bdl	bdl	bdl
<i>W-5-1</i>										
So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Py euh	bdl	bdl	bdl	0.06	3.52	1.22	0.01	bdl
			0.06	bdl	0.04	0.33	6.62	4.16	bdl	bdl
			bdl	0.06	bdl	bdl	0.33	0.03	bdl	bdl
			bdl	bdl	bdl	0.04	0.43	0.39	bdl	bdl
			bdl	bdl	bdl	bdl	0.34	0.02	bdl	bdl
			bdl	0.04	0.04	bdl	0.33	0.01	bdl	bdl
			31.94	0.12	0.04	2.16	3662.79	105.00	0.01	bdl
			0.24	0.03	bdl	0.12	121.78	22.65	bdl	bdl
		Cpy	128.29	0.34	36.55	1.21	1.10	0.78	bdl	bdl
			144.72	0.60	37.28	1.24	2.15	2.03	bdl	bdl
			128.41	1.99	37.99	1.03	1.32	0.78	bdl	bdl
			140.76	0.42	43.16	3.62	3.11	2.34	bdl	bdl

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo
Sotiel-Migollas													
<i>W-S-1</i>													
So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Py euh	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	321732.77	395.89	bdl	41.45	bdl	bdl
Tharsis													
<i>Filón Norte</i>													
Th-1	Min. carbonatado	Py framb	8.66	2.96	3117.59	116.84	70.38	116.50	590.80	2667.83	15.48	bdl	2.30
			7.86	4.45	10880.02	331.33	83.06	1654.98	9748.47	2516.40	9.73	0.07	6.20
		Py anh	11.44	bdl	4.09	289.62	8.31	461.52	17.08	610.22	37.28	bdl	0.25
		Py euh	11.64	0.94	1085.25	12.20	1.48	58.06	1484.28	3966.71	3.50	0.02	2.14
Th-18	Min. bandeado	Py anh	8.54	bdl	0.85	75.34	21.22	2077.57	16.27	540.25	17.68	bdl	2.05
			154.16	64.20	500.28	482.56	51.09	3723.04	86.83	2317.06	83.78	6.42	bdl
			10.24	bdl	30.03	557.15	36.29	2809.30	38.98	695.95	84.62	0.22	1.55
			8.08	bdl	17.82	25.35	11.35	58.22	36.21	3140.45	1.15	bdl	1.72
			28.35	108.01	979.21	390.66	47.95	7247.05	7816.03	2799.72	246.82	1.24	2.74
		Cpy	41.31	1.09	37.22	814.93	72.49	9460.35	124.28	1178.61	52.46	0.30	0.61
			13.05	bdl	0.48	2.33	bdl	31719.93	201.80	24.75	33.84	0.29	bdl
			6.61	bdl	0.20	bdl	bdl	323981.68	1354.15	bdl	76.88	bdl	bdl
Th-23	Pizarra alterada	Py anh	28.73	1.94	81.05	119.27	77.14	639.00	60.08	399.64	10.64	1.55	0.43
			11.46	bdl	43.88	24.44	88.87	66.29	123.35	852.46	1.34	bdl	5.02
		Cpy	45.80	2.49	101.06	114.31	47.85	309468.98	273.69	164.76	62.71	8.49	bdl
			7.70	bdl	46.95	0.36	0.78	317301.24	334.40	0.64	61.70	0.04	bdl
			5.79	bdl	3.64	bdl	bdl	325587.95	301.47	0.31	63.14	bdl	bdl
			6.24	bdl	bdl	bdl	bdl	379671.35	234.90	bdl	75.44	bdl	bdl
Th-56	Min. bandeado	Py anh	31.85	2.70	642.41	169.13	45.11	3792.07	14605.09	2259.93	12.73	0.25	3.46
			14.26	1.01	291.04	401.80	70.29	523.72	604.84	2813.00	66.53	0.06	6.70
			23.69	4.34	79.57	115.57	25.81	465.18	13.59	1820.43	14.62	1.07	2.33
			32.27	1.27	179.31	152.08	29.32	254.11	10.66	1987.26	55.26	0.38	1.20
			71.27	8.06	174.84	231.24	33.22	327.44	23.79	4400.13	63.32	0.21	2.25
		Py euh	15.30	bdl	12.54	326.45	18.84	19.32	62968.97	655.29	18.95	0.14	bdl
			14.78	bdl	0.43	1082.87	21.92	5.35	5.11	800.58	7.18	bdl	0.03
			13.49	bdl	0.93	1015.07	79.67	11.37	4.73	488.64	18.93	0.03	0.08
		Sph	2.46	bdl	97.50	bdl	bdl	2415.92	687115.40	0.14	13.43	bdl	bdl
			2.29	bdl	15.98	0.16	bdl	2549.71	418644.81	47.33	101.37	bdl	bdl

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	²³² Th	²³⁸ U			
Sotiel-Migollas													
<i>W-S-1</i>													
So-35 (218.0 m)	Pizarra alterada	Py euh	125.62	0.48	36.07	3.64	3.03	2.29	bdl	bdl			
Tharsis													
<i>Filón Norte</i>													
Th-1	Min. carbontado	Py framb	6.38	0.45	0.65	423.87	4016.41	14.85	bdl	0.14			
Th-18	Min. bandeado	Py anh	8.10	0.76	4.58	368.08	3399.65	16.54	bdl	0.31			
			2.17	0.06	0.30	387.57	108.38	8.79	bdl	bdl			
			0.67	0.48	0.31	48.85	412.74	0.35	bdl	0.04			
			21.58	0.17	2014.26	399.06	5031.26	67.99	bdl	bdl			
			58.83	0.27	47.32	504.63	17633.76	178.79	0.68	0.74			
			31.95	0.18	6716.26	219.34	15844.33	106.35	bdl	0.02			
			3.05	bdl	0.23	227.66	585.11	13.59	bdl	0.01			
			118.52	7.29	1391.79	236.17	99709.29	283.00	0.03	0.14			
			45.99	0.32	22393.91	553.59	8655.43	150.10	0.01	0.09			
			2.87	0.57	289.55	9.98	166.21	6.05	bdl	0.02			
Th-23	Pizarra alterada	Py anh	29.28	2.68	72.67	32.23	5835.31	65.72	bdl	bdl			
			4.35	bdl	4.32	105.82	1840.66	23.78	0.04	0.04			
			1.29	bdl	0.20	103.74	274.27	15.82	bdl	bdl			
			3.76	0.52	370.39	73.39	338.85	23.26	0.17	0.20			
			1.10	0.38	468.80	4.95	18.20	0.38	bdl	bdl			
			1.06	0.42	482.72	2.08	3.93	0.14	bdl	bdl			
			1.44	bdl	590.49	5.60	10.02	1.86	bdl	bdl			
			7.91	4.82	2.96	485.71	5661.76	118.94	0.04	0.02			
			49.78	0.65	7623.28	535.55	64564.31	451.68	0.01	0.02			
			10.86	0.10	272.75	283.95	12317.84	141.12	0.04	0.03			
Th-56	Min. bandeado	Py anh	35.76	0.29	41.43	392.93	48577.95	336.16	0.10	0.05			
			42.96	0.35	2336.25	332.52	56816.32	383.90	0.04	0.02			
			17.62	33.99	1.96	19.47	13241.80	68.63	0.01	bdl			
			bdl	bdl	0.05	0.04	5.61	0.05	bdl	bdl			
			25.82	0.28	3.67	18.68	19084.94	90.43	bdl	bdl			
			10.55	353.12	1.61	2.87	8789.24	41.19	bdl	bdl			
			56.69	234.58	1.77	10.16	41899.66	164.36	bdl	bdl			
			Sph			56.69	234.58	1.77	10.16	41899.66	164.36	bdl	bdl
						56.69	234.58	1.77	10.16	41899.66	164.36	bdl	bdl

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo
Tharsis													
<i>Filón Norte</i>													
Th-344	Stockwork	Py euh	20.84	0.30	6.77	2.42	70.30	69.90	13.09	13056.24	4.19	0.07	0.31
			13.94	0.07	1.03	24.70	31.02	63.21	3.46	9509.26	126.55	0.39	bdl
			575.79	1.39	20.70	10.94	91.16	1243.16	25.05	13095.16	6.73	0.38	0.31
			70.61	1.00	16.97	9.01	73.84	126.12	11.94	12895.84	7.38	0.53	0.34
			19.36	0.87	18.52	434.62	98.76	85.46	4.25	9741.60	43.20	3.40	0.12
			13.68	0.61	11.26	12.05	76.56	85.49	10.36	12338.96	6.69	0.27	0.28
			19.39	0.84	4.85	9.52	66.29	61.60	5.60	11836.44	5.80	0.37	0.30
			43.29	1.00	4.01	18.22	65.68	65.36	6.73	11254.91	4.13	0.86	0.31
			26.68	2.23	33.85	20.63	86.59	73.80	13.40	11476.06	5.16	3.66	0.29
			60.50	2.16	7.27	10.40	89.38	71.16	8.62	11088.22	4.59	3.52	0.39
			34.76	0.79	3.87	11.35	81.23	66.50	5.16	10957.58	3.28	1.09	0.77
			13.96	1.35	22.13	50.99	145.56	611.54	13.24	13375.70	36.22	0.06	0.25
			14.95	bdl	0.29	71.61	22.54	18.17	10.63	10979.30	97.73	bdl	bdl
			262.24	3.01	34.76	21.39	77.06	639.32	17.63	10785.60	6.16	1.42	0.33
			20.59	0.59	9.57	6.13	90.78	193.85	27.41	9835.47	2.18	0.41	0.34
			10.57	0.11	2.20	100.02	96.97	182.50	10.33	1908.59	37.30	0.03	3.36
			10.64	0.03	1.21	47.12	67.46	148.00	9.90	1681.88	7.17	0.01	4.83
			11.57	0.11	0.80	35.49	105.55	1180.07	25.60	6930.66	4.28	0.02	0.97
			13.55	1.15	18.59	149.34	123.84	157.27	17.29	2344.96	35.47	0.12	6.18
			26.19	1.01	24.04	32.98	83.87	222.07	19.76	7307.35	6.25	0.33	0.30
San Guillermo													
FP-FT-121	Stockwork	Py anh	1826.77	9.90	72.53	102.37	62.16	1994.38	347.67	2012.49	19.03	35.78	0.21
			220.16	1.63	11.95	13.36	27.00	232.61	4.72	70.75	13.30	11.18	0.07
			6282.03	31.37	129.58	115.56	31.19	360.38	29.52	1640.16	14.91	31.98	0.14
			363.17	2.56	507.26	81.64	73.34	1698.59	5.85	1620.27	27.89	22.06	0.24
			560.22	3.78	443.19	74.76	83.81	723.61	8.00	1270.67	32.51	174.57	0.15
			106.96	0.64	0.82	41.79	64.76	688.41	2.23	48.88	49.86	0.03	bdl
			10.29	0.11	3.01	6.57	12.75	24.21	1.40	9.48	12.24	7.96	bdl
Neves Corvo													
<i>NL-26A</i>													
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (±stck)	Py anh	11.50	bdl	1.21	271.35	55.29	24.62	2.94	104.44	119.67	bdl	0.64

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Pb	²³² Th	²³⁸ U
Tharsis										
<i>Filón Norte</i>										
Th-344	Stockwork	Py euh	3.11	0.04	0.15	3412.98	195.82	9.38	0.01	0.01
			0.98	bdl	0.53	220.53	65.29	5.08	0.01	0.01
			4.63	0.07	6.70	4247.28	65.70	15.24	0.17	0.03
			4.24	bdl	0.87	2324.95	114.79	18.86	2.07	0.03
			1.84	0.08	0.21	388.91	95.67	7.44	0.26	0.10
			4.60	0.05	0.32	1681.74	110.62	19.92	0.13	0.02
			4.45	0.05	0.42	2937.87	273.37	20.83	0.03	0.01
			5.03	0.03	0.58	3075.29	123.80	25.89	0.08	0.03
			4.26	0.04	0.44	2189.29	102.16	18.56	0.13	0.09
			4.28	bdl	1.71	2814.36	133.64	20.68	0.42	0.13
			5.01	0.03	0.47	2712.96	79.44	20.08	0.08	0.06
			5.03	0.06	1.43	1551.97	177.59	22.22	bdl	bdl
			0.28	bdl	bdl	9.78	44.17	2.40	bdl	bdl
			2.24	0.05	2.38	2846.27	118.89	13.17	0.12	0.06
			4.79	bdl	0.29	6625.01	40.82	11.48	0.24	0.02
			8.37	0.03	0.52	2120.95	245.58	61.41	bdl	0.01
			4.13	0.04	0.35	1805.75	122.97	26.35	bdl	0.01
			5.42	0.05	1.80	6137.70	72.28	15.73	bdl	bdl
			10.99	0.06	0.78	762.35	631.71	102.13	0.20	0.02
			2.37	bdl	0.37	1073.54	59.77	9.33	0.12	0.02
<i>San Guillermo</i>										
FP-FT-121	Stockwork	Py anh	13.02	0.80	116.40	31.98	2012.09	101.33	4.08	1.30
			7.22	0.06	22.53	33.26	1320.31	80.63	0.39	0.30
			6.04	0.04	3744.19	31.46	909.14	72.02	57.06	2.90
			3.30	0.04	2.19	4.37	64.86	72.81	1.05	0.56
			4.71	0.05	3.92	27.07	75.08	93.77	2.14	1.34
			4.01	0.04	3.24	24.29	127.37	33.34	bdl	bdl
			2.10	0.05	0.68	2.41	56.42	38.18	1.44	0.14
Neves Corvo										
<i>NL-26A</i>										
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (±stck)	Py anh	0.24	0.10	1.27	78.58	12.59	1.39	bdl	bdl

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	⁴⁹ Ti	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo
Neves Corvo														
<i>NL-26A</i>														
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (±stck)	Py anh	11.15	bdl	bdl	0.75	193.59	38.84	107.00	7.82	290.86	87.98	bdl	0.55
			11.08	bdl	bdl	7.29	332.54	79.39	22.42	5.44	72.44	96.08	bdl	1.02
		Cpy	6.04	0.11	bdl	194.34	25.71	9.55	311721.79	221.50	138.23	48.07	0.11	0.67
			7.59	bdl	bdl	9.44	176.70	14.69	328801.16	475.88	875.46	72.81	bdl	1.22
			7.44	bdl	bdl	bdl	12.13	bdl	324127.00	389.30	7.67	118.63	bdl	0.23
			7.29	0.05	bdl	18.93	11.48	4.27	327977.27	502.39	25.17	144.00	bdl	bdl
<i>PSC-46</i>														
Nc-30 (1040.0 m)	Pizarra poco alterada	Py subh	10.33	2.20	bdl	1090.28	19.26	161.24	131.80	68.14	2064.26	1.40	0.13	3.32
			9.30	0.92	bdl	1615.16	bdl	3.10	16.52	41.56	303.03	0.78	0.05	1.72
			9.40	2.65	bdl	727.29	18.84	185.91	234.90	92.02	1160.82	0.81	0.19	1.51
			9.79	0.91	bdl	1406.91	3.67	61.35	152.39	51.71	382.24	0.68	0.10	1.19
			9.09	1.33	bdl	938.70	8.00	116.00	189.32	63.69	1016.10	0.83	0.12	1.00
			9.93	0.94	bdl	1810.45	18.23	175.07	185.55	43.84	449.66	bdl	bdl	6.48
			9.53	1.78	bdl	1649.83	28.83	262.70	124.49	59.17	2604.37	bdl	bdl	12.07
			32.70	8.66	bdl	1064.65	17.64	81.69	98.54	29.28	230.78	0.92	0.14	5.61
			9.52	1.10	bdl	1161.87	1.76	41.82	98.35	60.48	688.37	0.89	0.11	0.78
			9.47	0.80	0.56	2243.57	bdl	7.67	87.78	46.46	286.14	0.61	0.04	3.95
			9.31	0.93	bdl	2398.16	20.27	10.05	98.00	43.91	299.17	0.65	0.05	4.61
			9.80	2.04	bdl	758.49	5.55	112.88	157.71	86.30	1872.40	0.67	0.14	1.59
			9.65	0.43	bdl	1440.71	bdl	9.60	77.23	36.05	313.00	0.55	bdl	5.07
			9.58	0.78	0.36	2560.30	1.10	51.74	313.46	43.15	423.93	0.53	0.03	6.58
			9.68	0.36	bdl	1547.07	1.11	13.25	43.24	34.43	438.69	0.69	bdl	2.03
<i>Corvo</i>														
Nc-21	Sulf. mas. cuprifero	Cpy	5.45	bdl	bdl	0.66	bdl	bdl	302045.74	469.35	2.45	574.57	bdl	bdl
			5.45	bdl	bdl	bdl	1.53	bdl	308432.67	309.39	8.34	604.90	bdl	0.17
			6.29	0.25	bdl	7.97	30.58	bdl	298005.32	306.58	26.71	536.60	bdl	1.69
			5.81	bdl	bdl	1.01	0.80	bdl	305385.21	410.38	0.37	518.11	bdl	0.76
Lousal														
<i>MBV-02</i>														
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	Py anh	15.66	bdl	bdl	0.59	1634.39	62.03	4.04	3.02	13708.08	67.26	bdl	0.01
			15.70	0.03	bdl	0.70	1702.13	148.62	4.66	3.04	10606.89	106.64	0.03	0.01
		Py euh	14.31	0.12	bdl	7.46	2118.43	336.41	417.86	5198.31	6965.15	47.23	0.18	30.20

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	²³² Th	²³⁸ U
Neves Corvo										
<i>NL-26A</i>										
Nc-5 (1317.5 m)	Pizarra alt. (†stck)	Py anh	3.35	0.05	1.20	136.41	122.76	25.28	bdl	0.01
			0.23	bdl	0.17	55.06	76.45	0.52	bdl	bdl
		Cpy	20.81	0.27	559.34	8.61	150.71	25.79	bdl	bdl
			34.33	1.85	442.76	27.99	1989.81	293.80	bdl	bdl
			16.15	0.70	742.10	1.40	5.66	5.18	bdl	bdl
			26.01	1.86	369.29	14.51	412.16	9.92	bdl	bdl
<i>PSC-46</i>										
Nc-30 (1040.0 m)	Pizarra poco alterada	Py subh	bdl	bdl	4.33	27.51	190.80	0.48	bdl	bdl
			bdl	bdl	3.11	1.49	10.51	0.05	bdl	bdl
			bdl	bdl	3.98	22.61	93.57	1.47	bdl	bdl
			bdl	0.07	3.32	5.20	21.03	0.77	bdl	bdl
			bdl	bdl	2.36	19.36	76.05	0.56	bdl	bdl
			bdl	bdl	8.55	11.73	64.17	1.42	0.01	bdl
			bdl	bdl	7.17	44.69	140.12	0.36	0.01	bdl
			bdl	0.10	6.20	8.15	15.91	4.09	0.02	0.01
			bdl	bdl	2.36	6.01	21.87	0.30	bdl	bdl
			bdl	0.02	5.16	1.25	21.15	0.03	bdl	bdl
			bdl	bdl	5.36	2.57	12.12	0.51	bdl	0.01
			bdl	bdl	2.92	29.77	66.01	1.10	bdl	bdl
			bdl	bdl	4.11	1.51	1.92	0.05	bdl	bdl
			bdl	0.02	6.79	4.57	20.05	0.71	bdl	bdl
			bdl	bdl	1.87	0.86	0.67	0.04	bdl	bdl
<i>Corvo</i>										
Nc-21	Sulf. mas. cuprifero	Cpy	4.75	2.05	917.36	12.78	18.52	31.81	bdl	bdl
			4.15	0.74	742.50	10.18	11.74	21.10	bdl	bdl
			8.61	0.57	513.15	36.28	115.94	167.51	bdl	bdl
			7.17	0.87	645.05	23.75	79.21	106.66	bdl	bdl
Lousal										
<i>MBV-02</i>										
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	Py anh	bdl	bdl	bdl	0.21	1.13	0.28	bdl	bdl
			bdl	bdl	bdl	0.07	0.82	0.33	bdl	bdl
		Py euh	21.50	2.90	129.02	136.55	6396.12	64.66	bdl	bdl

Tabla Suplementaria 1 (continuación)

Depósito / Sondeo / Muestra	Litología	Mineral	⁴⁹ Ti	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo
Lousal														
<i>MBV-02</i>														
Lo-27 (225.5 m)	Stockwork	Py anh	14.29	bdl	bdl	1.03	1934.04	505.14	845.95	8.80	6296.95	30.73	bdl	2.06
			14.00	bdl	bdl	bdl	20.96	162.29	690.87	389.41	2042.88	45.23	bdl	bdl
Lo-33 (315.0 m)	Pizarra alterada	Py anh	13.89	bdl	bdl	bdl	1394.65	286.75	43.27	1.94	6871.17	10.38	bdl	0.41
			14.18	bdl	bdl	0.55	2156.46	350.85	47.15	2.40	7554.81	6.88	0.02	0.23
			14.08	0.02	bdl	0.90	1560.53	207.48	363.34	10.00	11159.14	8.94	0.02	0.04
			12.88	bdl	bdl	0.52	1300.37	150.60	28.66	2.51	12382.71	8.10	bdl	0.02
			14.08	bdl	bdl	0.56	4417.91	208.26	38.37	2.68	19853.37	12.02	0.03	bdl
			13.26	bdl	bdl	0.42	2765.01	90.09	174.12	3.80	10830.36	7.68	1.47	0.04
			13.36	0.28	0.85	2.90	3153.60	44.32	680.76	103.46	17662.27	11.25	0.06	bdl
Corta														
Lo-5	Min. bandeado	Py anh	14.20	0.02	bdl	0.49	bdl	2.56	3.61	3.81	2741.81	11.46	0.12	bdl
			19.73	28.35	16.64	144.30	bdl	bdl	24.55	30.06	7794.89	22.12	1.23	0.03
			18.80	2.27	2.51	9.38	44.28	41.31	7.28	249.09	1495.74	7.98	0.96	0.02
		Py euh	14.15	0.02	bdl	0.60	bdl	bdl	17.01	2.65	9077.16	25.76	6.38	0.02
			205.20	49.21	40.12	59.60	6.02	1.02	42.87	3283.70	2634.14	12.58	21.19	0.15
			19.14	2.49	8.71	9.50	2.21	4.50	11.43	1199.61	2180.35	11.04	0.48	0.04
			0.61	0.03	1.19	0.22	0.15	0.77	1.46	0.71	0.40	0.59	0.04	0.09
			0.08	0.00	0.14	0.03	0.02	0.09	0.03	0.06	0.03	0.07	0.01	0.00
Límite detecc. (av)														
Límite detecc. (min)														

GENERAL CONCLUSIONS

The current study has been conducted to thoroughly evaluate the role of extreme environments during the formation of shale-hosted volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits in the southern Iberian Pyrite Belt which were formed in relationship with the dramatic paleogeographic changes in the Devonian-Carboniferous limit (Strunian age, uppermost Famennian). The formation of these deposits were likely related to important paleographic changes that occurred coeval to the mass extinction Hangenberg event - Late Famennian -, at least at local scale. With this aim, different analytical techniques have been applied (i.e. EPMA, SIMS, IRMS, TIMS, MC-ICPMS, LA-MC-ICPMS, extraction of organic matter, GC-MS and CL) in several types of facies of massive sulfides (i.e. carbonate ore, banded ore, pyrite-rich massive sulfide, and cupriferous ore), the stockwork and the host shale in the Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo and Lousal deposits. The most outstanding conclusions of this research are as follows:

- The carbonate ore, interpreted as fossil biogenic mounds with coeval precipitation of pyrite and carbonates - dolomite to siderite - in microbial mats, proliferated near the hydrothermal vents. The mineralogical, textural and isotope geochemistry - $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - reveal a temporal and vertical zonation that likely reflects the maturation or diagenetic processes during their growth on and below the seafloor. High-precision analyses on pyrite show a wide range of $\delta^{34}\text{S}$ values, predominantly negative, and with large variations at the intragrain scale. This suggests that sulfur derived from a multi-step process involving biogenic sulfate reduction (BSR), sulfide oxidation and/or disproportionation of elemental sulfur at low temperature (<100-120°C) in a partially open system. The lowest signatures in the carbonate ore have been found on the earliermost pyrite, having a framboidal texture, of Sotiel-Migollas. The hydrothermal maturation of the mounds, mostly controlled by the input of deep and hot hydrothermal fluids, was coeval

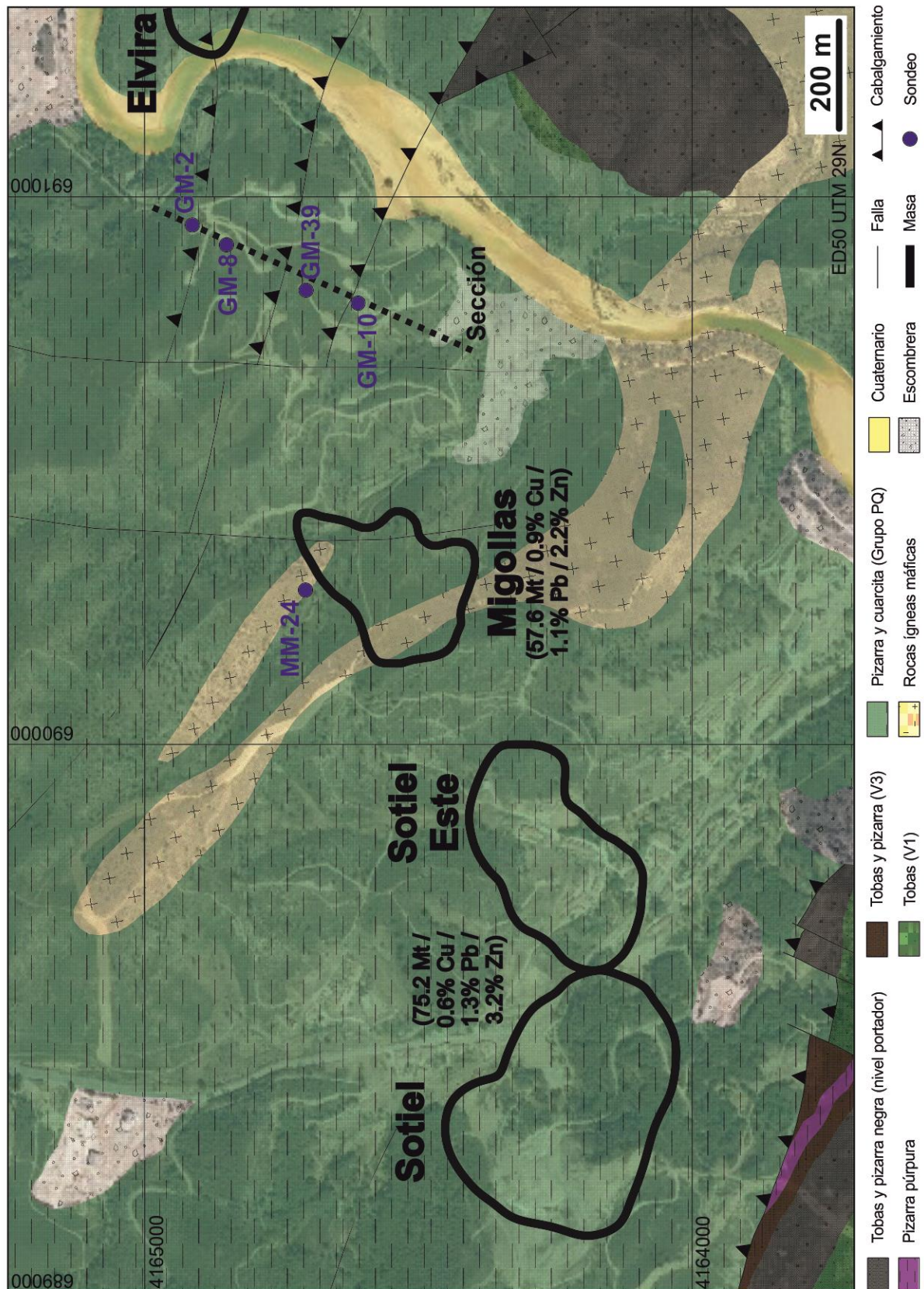
with an isotopic homogenization and increase of the $\delta^{34}\text{S}$ values of the pyrite and $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the carbonates that was accompanied of grain coarsening and recrystallization of sulfides, and enrichment in base metals. This evolution is similar to that observed in modern submarine hydrothermal systems and confirms the importance of mound refining in the evolution of fossil exhalative mounds and the formation of economic ores.

- The combined sulfur isotope geochemistry with that of unconventional isotopes - $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ - is consistent with an outstanding biogenic activity in the system under oscillating redox environments. For the first time in the Iberian Pyrite Belt (IPB), and probably elsewhere, it has been inferred a significant contribution of Fe and Cu derived from the biogenic reduction of oxidized aqueous complexes in the ambient seawater. The ample and highly depleted $\delta^{56}\text{Fe}$ pyrite values observed in Sotiel and Tharsis, particularly in the carbonate and the banded ores, are consistent with microbial fractionation taking place by dissimilatory Fe reduction (DIR) during the early stages of the hydrothermal venting. The banded ore in Tharsis also exhibits a positive correlation between the $\delta^{56}\text{Fe}$ and $\delta^{34}\text{S}$ pyrite signatures, which supports the hypothesis of biogenic sulfate reduction being coeval with anoxic conditions. The $\delta^{56}\text{Fe}$ values in the euhedral pyrite shows a slight enrichment during the textural maturation distinctive of hydrothermal ore refining. The most plausible theory that could explain the narrower range of $\delta^{65}\text{Cu}$ chalcopyrite signatures in the IPB exhalative deposits is also consistent with a variable microbial contribution during Cu^{+2} reduction, in a similar way as the model proposed for SO_4^{-2} and Fe^{+3} .
- The shale of the ore-bearing horizon in a section near Tharsis, but away from the large VMS deposits and related hydrothermal alteration, shows a strong correlation between biomarkers of higher plants, V/Cr and Ni/Co paleoredox proxies, and negative whole-rock $\delta^{34}\text{S}$ values. This association has been interpreted as reflecting the direct association of pyrite with the proliferation of BSR activity, something that was favored by the degradation of large amounts of organic matter derived from the destruction of woodlands sourced in the nearby continent.

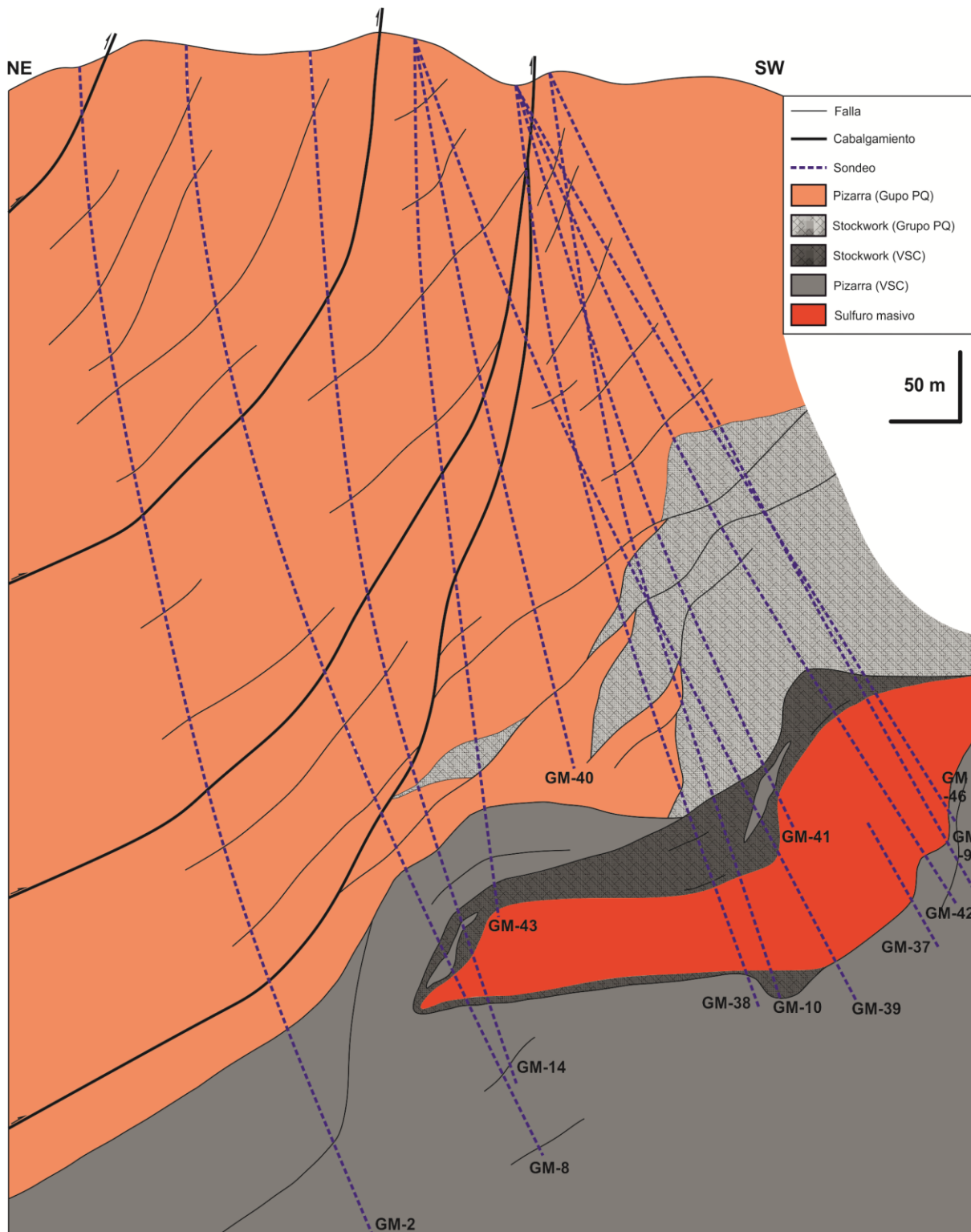
- The organic geochemistry of the host shale in Sotiel-Migollas shows a relatively low concentration of preserved C_{org} . The $\delta^{13}C$ signatures of the organic matter are steadily consistent with an ultimate derivation of vascular plants.
- The combination of different paleoredox proxies (e.g. C_{org}/S , V/Cr , Ni/Co , $Fe-Mn$, Mo , U , U/Th , Ce/Ce^* and Eu/Eu^*) is a useful complementary tool for the characterization of the ambient of deposition of the shale hosting the massive sulfides. As a whole, these tracers suggest highly variable redox conditions during the deposition of shale, but clearly anoxic during the massive sulfides precipitation. However, the application of these proxies on systems with an important contribution of hydrothermal fluids should be done with caution. The specific threshold values proposed to discriminate different environments is specific for a given formation, and should oscillate in an unknown degree between them.
- The trace element (TE) distribution - Ti , V , Cr , Mn , Co , Ni , Cu , Zn , As , Se , Zr , Mo , Ag , Cd , Sn , Sb , Pb , Bi , Th and U - on sulfide minerals shows that pyrite is the dominant host, except for Se , Ag and Sn that are preferentially fixed into the chalcopyrite, and Cd into the sphalerite. The TE are incorporated as variable-sized inclusions or substitutions in the lattice. The most frequent inclusions observed on the pyrite are chalcopyrite, sphalerite, galena, cassiterite, $Fe-Cu-Ag-Sb-Pb-Bi$ sulfosalts, and resistate minerals (e.g. rutile, magnetite, monazite or zircon). Elements such as As , Ni or Co were mainly sourced from the deep hydrothermal fluids, whilst the provenance of other TE such as Mo , Se or Mn was likely the organic matter. Apparently, there was no remobilization of TE from the primary pyrite to the late one, except in Lousal.

APÉNDICES

1. Mapas y secciones geológicas



Mapa 1. Fotografía aérea local del yacimiento de Sotiel-Migollas con superposición de mapa geológico. Se detalla la proyección en superficie de las masas Sotiel, Sotiel Este y Migollas, su tonelaje y leyes de metales base -Cu-Pb-Zn-, junto con la disposición de los sondeos más relevantes de este estudio. La sección que recorre el mapa con dirección NE-SW se muestra en la Sección 1 de este mismo Apéndice.



Sección 1. Distribución de sondeos con recuperación de testigo en la masa Migollas (Sotiel-Migollas). En este estudio se ha trabajado con GM-2, GM-8, GM-10 Y GM-39. El Apéndice 2 -Descripción de sondeos- aporta mayor información de estos.

2. Descripción de sondeos

Depósito	Sondeo	Coordenadas (ED50 29N)	Observaciones
Sotiel-Migollas	MM-24	690314 / 4164720 / 129	Masa Migollas. 0-540m pizarra PQ con pequeños tramos fallados; 540-560m sulfuro masivo; 560-566m stockwork; 566-596 pizarra PQ?; 596-761m pizarra CVS con zonas de falla a 629-631m, 637-639m, 644-651m, 663-673m, 687-689m, 717-721m y 751 m.
	GM-2	690931 / 4164948 / 1104	Masa Migollas. Longitud 826.5m. 0-668m pizarra y cuarcita PQ; 668-826m pizarra CVS con zonas de falla a 740-749m, 757-758m, 798-803m y 813-815m. Tramo de sulfuro semimasivo a 815-818m con lentes de pirita fina no considerado como mineralización.
	GM-8	690902 / 4164884 / 1122	Masa Migollas. Longitud 803.6m. 745-804m pizarra CVS con zonas de falla a 749-756m y 790-803m.
	GM-10	690805 / 4164652 / 1104	Masa Migollas. Presencia de mineral carbonatado a 549m.
	GM-39	690832 / 4164743 / 1124	Masa Migollas. Dirección N204°E, inclinación 73°, longitud 731.2m. 0-612m pizarra PQ con tramo final de stockwork; 612-695m alternancia de sulfuro masivo con semimasivo+stockwork en forma de láminas superpuestas, presencia de mineral carbonatado; 695-731 pizarra CVS.
Tharsis	W-S-1	688988 / 4164393	Masa Sotiel.
	PG-1	657965 / 4164739	Dirección N20°E, inclinación 52°, longitud 292m. 0-142 m pizarra CVS con diseminación de sulfuros a 89-92m; 142-158 m tobas ácidas finas; 158-292 m alternancia pizarra PQ, conglomerados y cuarcitas con sulfuros a 160-165m, 170-174m, 181-183m y 185-188m asociados al conglomerado.
Neves Corvo	NL-26A	591200 / 4161200 / 1273	Masa Lombador. Longitud 1384m. 1186-1278m sulfuro masivo; 1278-1308m stockwork con rocas volcánicas ácidas; 1308-1364m pizarra CVS; 1364-1384m pizarra PQ.
	PSC-46	592625 / 4160500	Masa Rosa Magra. Longitud 1390m. Pizarra CVS de 770-1270m con tramos volcánicos a 1040-1050m, 1053-1092m y 1154-1235m. Fallas a 1021m, 1030-1040m y 1143-1145m. Tramo pizarroso datado como Visense-Estruniense.
Lousal	MBV-02	549913 / 4211582 / 98	Inclinación 60°, longitud 653.1m. 0-30m riolitas; 30-55m transición volcánico-CVS; 55-151m pizarra CVS con intercalaciones de tobas; 224-340m pizarra CVS; 340-434m tobas; 434-653m pizarra PQ. Abundante alteración clorítica (\pm sericítica) y venas de Q (\pm carbonato).
	MBV-05	550445 / 4211226 / 87	Inclinación 60°, longitud 577.2m. 0-36m dacitas; 36-541m pizarra CVS; 541-577m pizarra PQ. Abundante alteración clorítica (\pm sericítica) y venas de Q.

3. Listado de muestras

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. Princ.	Min. Acces.	Descripción petrográfica
So-1	Sondeo GM-39 651,6-651,75 m	Mineral carbonatado	Mayoritariamente pirrotita fina, menor pirrotita gruesa y carbonato	Po, py, Dol- ank, chl	Sph, cpy, gal, aspy, casiterita	Pirrotita anhedral en toda la muestra. Restos de py reemplazada con textura vermicular en los contactos. Zona brechoide con chl en la base y sulfuro masivo el resto; cpy bordeando el cuerpo En SEM se observa asociación py-ank-sph-boul. Mats de py y bacteriomorfos por toda la muestra, más abundantes en los contactos de py-ank. En microscopio petrográfico estructuras coliformes de ank-py que, seguidamente, forman framboides. Cemento carbonatado tardío de grano medio, bastante limpio, zonado; sulfuro primario que conserva en gran parte sus morfologías frambooidales y coliformes, pero con reemplazamiento posterior muy variado por entrada de fluidos y precipitación de una amplia gama de minerales
So-4	Sondeo GM-39 673,8-674,1 m	Mineral carbonatado	Py fina y carbonato	Py, sph, cpy, po. Dol-ank, grafito	Chl, gal, bourn, gudm, boul	Abundantes texturas coliformes bandeadas py-sph, py- sph-cpy, py-sph-cc, py-cpy. Frambooides abundantes en la zona de carbonato
So-5	Sondeo GM-39 669,3-669,6 m	Mineral carbonatado	Py fina mayoritaria, menor proporción de siderita	Py, sph, cpy. Dol-ank	Cpy, bourn, gudm, boul	Chl brechificada por carbonato tardío. Dos fases de cemento carbonatado, medio y grueso, cortado por venillas de Q y posteriormente todo por parches de chl. Presencia de inclusiones fluidas. Parches de dos tipos, de Q y carbonato.
So-6	Sondeo GM-39 675,8-676,0 m	Mineral carbonatado	Siderita, py fina y gruesa	Py, po. Dol- ank, grafito, clinocloro	Q, sph, cpy, gal, sulfosales, circón, aspy, ilmenita	Pirrotita como sulfuro principal, aparece solo con Q (en cristales, dentro de las venillas) y chl (en crestas de gallo, dentro de los parches, parece posterior la pirrotita porque está rota). La mineralización está asociada al carbonato fino sucio o chl, nunca en el carbonato medio- grueso limpio. Está compuesta por relictos de pirrotita inicial, que reemplaza la py y más tarde los fluidos ricos en metales. Frambooides siendo recristalizados en las zonas de carbonato fino y periferias de los reemplazamientos de py-po. Presencia de circón dentro de chl. En SEM se aprecian pajueltas de pirrotita, junto con cristales de aspy

So-x: Sotiel-Migollas. Th-x: Tharsis. Nc-x: Neves Corvo. Lo-x: Lousal. Py: Pirrotita. Po: Pirrotita. Cpy: Calcopirita. Sph: Esfalerita. Gal: Galena. Aspy: Arsenopirita. Bourn: Bourmonita. Boul: Boulangerita.
Gudm: Gudmundita. Meneg: Meneghinita. Q: Cuarzo. Cc: Calcita. Dol: Dolomita. Ank: Ankerita. Sid: Siderita. Mosc: Moscovita. Chl: Clorita. Ser: Sericita.

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-7	Sondeo GM-39 633,75-633,95 m	Mineral carbonatado	Py mayoritaria. Fase tardía de carbonato con py gruesa	Py, po, Q, Dol, chamosita	Sph, cpy, sulfosales, gal, aspy	Brecha sinsedimentaria por posible colapso de chimenea. Chl y Q intersticial, con varias fases de carbonato, py-sph. Estructuras primarias frambooidales y coliformes dispersas, bien conservadas en zonas abiertas de carbonato
So-8	Sondeo GM-39 652,6-652,75 m	Mineral carbonatado	Matriz pirítica de grano fino; menor proporción de siderita. Py gruesa	Py, dol-ank	Cpy, sph, po, bourr-meneg, aspy, mosc	Carbonato intersticial con inclusiones de sulfuros. Relictos de po y py frambooidal, posteriormente reemplazado por texturas anhedrales y euhedrales. En SEM se diferencian carbonatos de Ca-Fe-Mg y Fe-Mg
So-9	Sondeo MM-24 624,8-625,2 m	Pizarra negra	Muy cloritizada y deformada dúctilmente. Venillas de carbonato. Escasa py			
So-10	Sondeo MM-24 626,7-627,1 m	Pizarra negra	Cloritizada. Venas de Q pseudocloritizadas. Py en lenticulas muy pequeñas siguiendo plano de esquistosidad. También cristales aislados de py o en pequeños grupos euhedrales	Chl, mosc, Q, sid	Py, cpy	Pizarra muy cloritizada con clastos de Q aplastados debido a la compresión. Presencia de gran cantidad de frambooides diseminados y paralelos a pizarrosidad, en los niveles más cloritizados. En SEM se observan bandas alternantes de chl-carbonato y moscovita con Ti
So-11	Sondeo MM-24 631,3-631,6 m	Pizarra gris	Muy cloritizada, con esporádicas venas de carbonato. Clastos tardíos de material previo retrabajado, sin orden aparente. No corta la cloritización pero sí la deforma. Py nodular muy escasa (<1 cm)			

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-12	Sondeo MM-24 636.0-636.3 m	Pizarra negra	Cloritizada con pequeñas lenticulas de py, tanto aplanadas como redondeadas (disposición radial de los cristales) que rellenan los huecos de venas de Q	Q, mosc, sid		
So-13	Sondeo MM-24 643.6-643.9 m	Pizarra negra	Cloritización incipiente. Pequeños relictos de py y vena de carbonato			
So-14	Sondeo MM-24 656.5-656.7 m	Pizarra gris	Alta concentración de py fina diseminada y en lenticulas	Q, flogopita, clinocloro		
So-15	Sondeo MM-24 657.6-657.9 m	Pizarra negra	Poco cloritizada. Venas de Q rellenas de py. También lenticulas minúsculas de py aplanadas según esquistosidad. Relleno tardío de carbonatos en distintos planos			
So-16	Sondeo MM-24 660.0-660.3 m	Pizarra negra	Cloritizada con gran cantidad de sulfuros. Venas de Q, después cloritizadas y con py fina y gruesa	Py, mosc, flogopita, chamosita, Q	Rutilo, materia orgánica	Pizarra con niveles de chl y otros potentes de Q y carbonato. Muy tectonizada, con crenulación. La py euهدral está principalmente en niveles con abundante Q
So-17	Sondeo MM-24 662.2-662.5 m	Pizarra negra	Poco cloritizada. Gran cantidad de pequeñas lenticulas de py, además de otros cristales aislados anhedral y euهدrales			
So-18	Sondeo MM-24 669.5-669.7 m	Pizarra negra	Pequeñas venas de Q y py fina asociada muy dispersa	Q, mosc, clinocloro, chamosita	Apatito	

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-19	Sondeo MM-24 678.8-679.0 m	Pizarra negra	Poco cloritizada			
So-20	Sondeo MM-24 683.5-683.9 m	Pizarra gris oscura-negra	Alternante con intensa cloritización. Aún quedan venas de Q fresco. Py gruesa en zona de engrosamiento	Q, mosc, illita, clinocloro		
So-21	Sondeo MM-24 697.1-697.8 m	Pizarra negra	Cloritizada. Sigmoides de chl según plano de esquistosidad. Py gruesa muy dispersa y fina diseminada			
So-22	Sondeo MM-24 702.5-702.8 m	Pizarra negra	Cloritizada. Sigmoides indicativos de deformación, paralelos al plano de esquistosidad. Alguna zona de carbonatos, Q y py muy dispersos en lenticulas	Q, mosc, clinocloro		
So-23	Sondeo MM-24 707.2-707.5 m	Pizarra negra	Cloritizada. Relictos de Q y py en pequeñas lenticulas			
So-24	Sondeo MM-24 712.0-712.3 m	Pizarra negra	Cloritizada. Py gruesa diseminada abundante. Vena rellena por py gruesa euedral	Q, mosc, clinocloro		

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-25	Sondeo MM-24 726.0-726.2 m	Pizarra gris-negra	Alternante con intensa cloritización. Escasas lenticulas de Q con py. Una de ellas aparece como snowball dentro del tramo de pizarra negra, posteriormente sufre un proceso de alteración (cloritización?). Venas pequeñas tardías de carbonato	Q, chamosita, illita		
So-26	Sondeo MM-24 732.6-733.0 m	Pizarra negra	Abundantes sulfuros (py-cpy) en los espacios que ocupa el Q. Grandes cristales de hasta 2 cm euhedrales	Q, py, mosc, clinocloro	Cpy, carbonatos	Pizarra cloritizada con abundante Q y py, parece que ambos son coetáneos, puesto que se ve cómo el Q se deforma cristalizando en forma de pajuelas. Cpy aislada y carbonatos de Mg-Fe asociados a la py euhedral de gran tamaño
So-27	Sondeo MM-24 737.6-737.9 m	Pizarra negra	Cloritizada. Py diseminada abundante en venas de Q			
So-28	Sondeo MM-24 743.5-744.0 m	Pizarra negra	Cloritización afectando a pequeñas venas de Q. Algo de py fina diseminada y también rellenando las venas	Q, mosc, clinocloro, chamosita		
So-29	Sondeo MM-24 748.5-749.0 m	Pizarra negra	Algo cloritizada y con carbonatos en finas venas			
So-30	Sondeo MM-24 755.2-755.5 m	Pizarra gris	Sin sulfuros, Q ni cloritización. Lenticulas de pizarra negra embebidos (2-3 cm) alargados	Q, mosc, clinocloro		
So-31	Sondeo MM-24 761.7-762.0 m	Pizarra negra	Poca cloritización y lenticulas pequeñas de py			

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-35	Sondeo W-S-1 217.8-218.0 m	Pizarra gris oscura	Gran vena de py y posible cpy creciendo con Q, desarrollo complejo. Py fina en tramos. Cristales euhedrales alargados de py siguiendo otra vena de Q de hasta 1 cm	Py, Q, illita, clinocloro	Cpy, sph, gal, sulfosales, carbonatos. Materia orgánica?	Pizarra cloritizada con tramos paralelos a pizarrosidad de Q y py euhedral, ligeramente rotados. Nivel mineralizado de 2 cm de potencia con py euhedral, reemplazada posteriormente por cpy y sph accesorio. En niveillos muy finos ricos en Q aparece algo de py fina con tendencia euhedral. Inclusiones de sulfosales en cpy y py. Alternancia illita-clinocloro en toda la muestra
So-37	Sondeo GM-2 737.50-737.70 m	Pizarra negra	Venillas de carbonato paralelo a esquistosidad y py fina asociada			
So-38	Sondeo GM-2 743.80-744.00 m	Pizarra negra	Niveles de carbonato paralelo a esquistosidad con lenticulas de py. Segunda fase de carbonatos que corta a la primera (ank- sph?)	Q, biotita, clinocloro		
So-39	Sondeo GM-2 749.80-750.00 m	Pizarra negra	Lenticulas muy pequeñas de carbonatos y otra fase tardía en venillas. Sin sulfuros			
So-40	Sondeo GM-2 751.90-752-10 m	Pizarra negra	Niveillos de carbonato paralelo a esquistosidad. También carbonato tardío. Q-py discordante a esquistosidad. Posible cpy			

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-41	Sondeo GM-2 754.10-754.40 m	Pizarra negra	Elevada deformación dúctil y frágil, identificable por los pequeños tramos de carbonatos y nódulos de py asociados. Segunda fase carbonatada en finas venillas discordantes a esquistosidad. Lenticulas de py siguiendo el eje de la deformación			
So-42	Sondeo GM-2 756.90-757.10 m	Pizarra negra	Lenticulas muy pequeñas de carbonatos formando sigmoides paralelos a esquistosidad. Sin sulfuros			
So-43	Sondeo GM-2 761.00-761.20 m	Pizarra negra	Tramos carbonatados según plano de esquistosidad. Forman sigmoides debidos a deformación dúctil	Q, illita		
So-44	Sondeo GM-2 767.20-767.40 m	Pizarra negra	Py gruesa dispersa, a veces elongada o intersectando última fase de deformación. Venillas de carbonatos sin alterar			
So-45	Sondeo GM-2 773.00-773.30 m	Pizarra negra	Py gruesa diseminada, Q y carbonato			
So-46	Sondeo GM-2 779.40-779.60 m	Pizarra negra	Py gruesa elongada según plano de deformación; algún cristal euهدral. A parte, py en lenticulas muy pequeñas según esquistosidad			

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-47	Sondeo GM-2 783.10-783.80 m	Pizarra negra	Abundante py en lenticulas, irregular, en sigmoides de deformación, euهدرال... asociada a venas de Q o carbonato?			
So-48	Sondeo GM-2 787.40-787.80 m	Pizarra negra	Varias fases de carbonato en pequeños niveles. Sulfuros de grano muy fino diseminados	Chl, carbonato	Q, illita-mosc, py. Materia orgánica	Pizarra negra muy cloritizada, con parches de carbonato y ocasionalmente continuos. Muy tectonizada, todo alineado según pizarrosidad y crenulación asociada. Py muy diseminada
So-49	Sondeo GM-2 792.00-792.50 m	Pizarra negra	Py fina, algo de gruesa poco deformada. Carbonato			
So-50	Sondeo GM-2 797.00-797.40 m	Pizarra negra	Venillas de carbonato paralelo a esquistosidad y py fina asociada. Py gruesa elongada asociada a venas de Q tardío			
So-51	Sondeo GM-2 804.50-805.00 m	Pizarra negra	Poca py fina y gruesa elongada. Venas de carbonato alterado con sulfuros			
So-52	Sondeo GM-2 810.20-810.60 m	Pizarra negra	Q en lenticulas pequeñas con py; otra fase de py gruesa con posible sph? en abundancia	Q, illita, mosc, chamosita, carbonatos	Py. Materia orgánica	Nivel carbonatado con pizarra. Py muy fina diseminada anhedral y framboidal asociada a la pizarra. El carbonato de la zona central es tardío, como muestran la pizarra pleagada incluida; sin embargo, la zona lateral no está afectada y sólo ha actuado como pared del conducto para la precipitación del carbonato
So-53	Sondeo GM-2 815.50-816.00 m	Pizarra negra	Carbonato de varias fases. Grandes lenticulas (<3 cm) de py fina			

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-54	Sondeo GM-2 820.30-820.50 m	Pizarra negra	Carbonatos paralelos a esquistosidad (alterándose o nucleando, según morfología aparente), posibles sulfuros asociados. Lenticulas de py muy fina diseminada. Última fase de carbonato tardía en venas sin sulfuros			
So-55	Sondeo GM-2 823.00-823.50 m	Pizarra negra	Sigmoides de carbonatos por deformación dúctil. Pequeñas lenticulas escasas de py asociada			
So-57	Sondeo GM-8 756.20-756.60 m	Pizarra gris oscura-negra	Laminado fino. Venas de carbonatos discordantes a esquistosidad, más anchos que en sondeo GM-2.	Q, chl, illita, mosc, chamosita, dol	Carbonatos, py, cpy, monacita, materia orgánica	Pizarra con vena tardía de Q (bordes) y carbonato de grano grueso (centro) discordante a pizarrosidad. Otras venas más finas de Q-mosc paralelas, posiblemente generadas por presión-disolución. Py diseminada muy fina framboidal ligeramente recristalizada, siempre en la pizarra. Parches de carbonato en la pizarra. Monacita en cristales redondeados con Q
So-58	Sondeo GM-8 761.60-762.20 m	Pizarra negra	Pequeños tramos lenticulares de carbonato. Snowball de py fina en borde y gruesa en nucleo	Q, illita, clinocloro, carbonatos	Py, cpy, gal, sph, circón, materia orgánica	Pizarra con clastos lenticulares de carbonato. En la matriz, además de chl, hay Q y carbonato. Py fina diseminada pero con una muy alta concentración en framboides
So-66	Sondeo GM-10 549 m	Mineral carbonatado	Py con nódulos de siderita, Q, lenticulas de pizarra negra relicta y otro material no identificado	Carbonato, chl, py, cpy, sph, Q, po	Bour, aspy, gal, marcasita, rutilo	Zona inferior de brechas cloríticas con py-cpy diseminadas. Resto de la muestra, mineral carbonatado con cpy-sph-py. Po muy abundante, mc por reemplazamiento de po en texturas cristalográficamente orientadas (circulación de fluidos con distinta fugacidad). Inclusiones fluidas. Framboides abundantes

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
So-69	Sondeo GM-39 637.50 m	Mineral carbonatado	Aparece py muy corroída; también cpy en matriz de siderita	Py, sph, dol- sid, po, grafito	Chl, cpy, gal, aspy, Q	No hay estructuras sedimentarias aparentes. Framboides dispersos. Zona superior con py brechificada, sph-cpy-gal-carbonato-Q sobre una matriz de po siendo reemplazada en textura vermicular por la mineralización. Zona media con carbonato-chl intersticial, soportando py (no brechoide) junto con sph-gal en gran cantidad y cpy escasa. Zona inferior py con carb tardío rellenando huecos y sph-cpy-aspy
So-70	Sondeo GM-39 625.50 m	Mineral carbonatado	Mineralización de py en carbonato	Carb, py, sph, cpy, Q	Po, mc, gal, sulfosales, casiterita	Dos zonas principales, una de grano fino laminada que parece ser anterior a una de grano muy grueso en forma de relleno de vena. En ambas hay gran concentración de framboides, muchos rodeados de un halo de sph. En la zona de carbonato grueso crecen cristales de py-sph- cpy, de tamaño muy grande. En la zona fina también aparecen estos sulfuros, pero cpy-sph en menor concentración y tamaño. Parece que los framboides son exclusivos de la región fina. Estructuras coliformes de py-sph. La zona de grano grueso de carbonato proviendría de la recristalización de la fase previa de grano fino por hidrottermalismo. El carb más fino está zonado y tiene zonas sucias-limpias alternantes a modo laminado. El fino presenta py-cpy- sph-gal diseminada, conservando framboides primarios. El grueso también está mineralizado, con mayor concentración de sulfuros y Q asociado
Th-1	Escombrera superior Filón N	Mineral carbonatado	Muy alterado y oqueroso. Parece que las zonas piríticas han sido atacadas y rellenadas por carbonato	Py, sph, carbonatos	Gal, cpy, aspy, anglesita, cerusita	Precipitación de py diagenética con texturas primarias pobremente conservadas. Evento hidrotermal posterior que produce la recristalización de los sulfuros en masas homogéneas con carbonatos de Fe-Mg asociados (sólo aquí se conservan las texturas primarias). En eventos posteriores entran gal-sph-aspy. Por alteración meteórica transformación de gal en cerusita-anglesita

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Th-2	Escombrera superior Fión N	Mineral bandedo	A muro alternancia de py fina-gruesa y bandas milimétricas de pizarra. Hacia techo textura de grano más grueso con sulfuros predominantes ocupando el espacio de material previo (pizarra en lenticulas < 5 cm paralelos a la laminación inferior). Venas de relleno tardías. Cpy aislada	Py, Q, chl	Cpy, gal, tetrahedrita, carbonatos, sph?	Sulfuro masivo con abundante cpy y restos pizarrosos; de éstos destaca una pizarra negra con framboides bien conservados y cpy-carbonato; otra pizarra gris con cpy como único sulfuro. Los tramos pizarrosos están compuestos por Q-chl. Reemplazamiento generalizado de py por cpy-gal-tetrahedrita
Th-4	Escombrera superior Fión N	Mineral carbonatado	Py y carbonato grueso sin estructura aparente	Q, py, carbonato Fe-Mg, cc-sid	Cpy, sph, gal	Sulfuro masivo carbonatado con Q tardío. La py suele ser anhedral, con euhedral asociada en el contacto con Q-carbonato; aunque aparecen algunos agregados framboidales que están siendo reemplazados por texturas tardías. Se encuentran morfologías circulares que se asemejan a estructuras de crecimiento biogénico. Tres tipos de carbonato; uno que forma romboedros con pequeña deformación zonados con la parte interior más sucia (1º) o bien masas recristalizadas muy sucias (2º), en ambos casos con cpy-py diseminadas; otro que forma masas más limpias (3º) sin sulfuros asociados y que parece concentrar el Q, como si fueran ambos tardíos. Aparece alguna masa concéntrica de carbonato sucio similar a las descritas sobre py propuesta como de origen biogénico. Cpy-sph-gal tardíos

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Th-6	Escombrera superior Filón N	Mineral carbonatado	Masivo con pequeñas zonas de laminado (fragmentos donde el borde es solo pirítico, como si fuese un canto, el interior presenta la laminación). Cpy aislada	Py, carb, Q	Cpy, sph, gal, aspy, rutilo, materia orgánica?	Mayor cantidad de cpy de pequeño tamaño asociada tanto a py como al carbonato. Gran clasto de py redondeado, en sus bordes nuclea cristales de py euahedral muy pequeños y acaban creciendo sobre el carbonato. Dos partes muy diferenciadas; una primaria con laminado exclusivo de po-py-sph-asy-carbonato, donde la py sustituye a la po y el carbonato es de grano muy fino y sucio; otra tardía con carbonato de grano grueso, cristales limpios y sucios, zonados, con Q-py-sph-gal-rutilo y posible materia orgánica solo en las zonas de carb sucio
Th-15	Escombrera superior Filón N	Mineral bandeado	Bandeado complejo. Nivel base de pizarra, hacia techo tramo con zonas pizarrosas y otras piríticas de grano grueso. Restos de pizarra (4x3 cm max) con py dentro, además alguno deforma las estructuras previas. Posiblemente el sulfuro haya penetrado en el material previo pizarroso, y además ha removido restos (distintos tipos de pizarra según color) y otros han llegado después en forma de grandes granos deformando lo anterior. Predisposición de material en lentes alargadas según plano pizarroso basal. Cpy aislada	Py, cc, Q, clinocloro	Cpy, sph, apatito, fluorapatito, circón	Nivel de apatito englobado en matriz de py. Este apatito tiene un cristal de cpy incluido. Una de las láminas presenta py anhedral, aunque se encuentran euhedrales y restos primarios de py, casi totalmente destruidos y enmascarados por la py anhedral junto con algo de cpy. El material intersticial es Q-carbonato. Aparecen lenticulas de dos tipos de pizarra, una con framboides y pobre en carbonato, otra con circones y rica en carbonato. En otra lámina se observa idéntica distribución, pero con mayor proporción de pizarra. Materia orgánica (identificado posible foraminífero entre otros). Carbonato limpio tardío que rompe los sulfuros. Los niveles de pizarra incluyen lenticulas de carbonatos y Q elongadas según el plano de pizarrosidad, excepto un tramo de pizarra que parece ser alóctono, por lo que, además de la sedimentación, tendríamos procesos de removilización. Además, estos niveles varían de color en función del contenido en Fe, diferenciándose 3-4 distintos

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Th-18	Escombrera superior Filón N	Mineral bandedo	Granodreciente desde py gruesa, con relictos de pizarra lenticular, py fina y culmina con un nivel oscuro de sulfuros. En estas zonas crece cpy asociada a Q, de forma parpendicular al contacto, dando incluso venillas de cpy como si fueran alimentadoras de un nivel a otro	Py, chl, cc-sid, grafito, fluorapatito	Cc, cpy, gal	Nivel de py anhedral muy compacta. Contacto neto con nivel más pizarroso, py intersticial. Relleno tardío de Q-cc-cpy, estas venillas rompen el nivel a unos 45° de la estratificación original, y no pasan a los niveles de py anhedral. Contacto neto con un nivelillo de 1 cm bandedo de py-pizarra y cpy muy fina accesoria. De nuevo contacto neto y nivel pizarroso con py, aparece también el sistema de venillas de Q-carbonato y cpy-gal asociados
Th-21	Escombrera superior Filón N	Pizarra negra	Pizarra a muro y techo, mientras que en zona central nivel de py fina (parece primaria). Contactos netos, con pequeñas lenticulas de py atravesando la pizarra, a 45° del contacto y paralelas a la esquistosidad. La pizarra superior tiene fragmentos irregulares de py diseminada	Py, chl	Cpy	Nivel pizarroso muy cloritizado (verdoso) con granos de py-cpy gruesa que destacan porque son euhedrales y están rodeados por aureolas de Q. En el contacto con el siguiente nivel más piritizado aparecen estos mismos granos en forma de sigmoides oblicuos al contacto, pero solo cpy; la py no se deforma. La zona superior está marcada por un nivel piritoso, que hacia techo aumenta su tamaño de grano y concentración en py, con pizarra intersticial. En las zonas que aparece Q, se asocia cpy, similar al nivel inferior, pero sin deformar y de tamaño algo mayor
Th-23	Escombrera superior Filón N	Pizarra negra	Varias secuencias granodrecientes que comienzan por una py gruesa, pasando por fina y terminando en pizarra. Niveles intercalados de py-cpy gruesa asociada posiblemente a carbonatos	Py, chl	Q, cpy, aspy, circón	Muestra similar a Th 21, niveles pizarrosos muy cloritizados que contienen sigmoides de cpy a unos 45° del contacto, alternando con niveles piriticos de grano fino y otros algo más gruesos y más heterogéneos en cuanto a mineralogía. La poca cpy que aparece va asociada con Q o bien reemplaza a py. Se ve alguna textura framboidal

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Th-25	Fondo corta Filón N	Mineral carbonatado	Py anhedral fina con venillas de carbonato. No hay laminación	Py, carbonato	Cpy, sph	Carbonato de grano fino formando la matriz, muy sucio; con recristalización fina y más limpia en bordes de grano de sulfuros. Py anhedral, con relictos de framboides, ocasionalmente cristales euhedrales; minoritaria cpy-sph en zonas abiertas de carbonato, indicando un origen tardío
Th-27	Fondo corta Filón N	Mineral carbonatado	Py-sid de grano fino. Venillas posteriores de py gruesa	Py, carb	Sph	Bandeado alternante py-carbonato. Dos tipos de carbonato; uno de Fe-Mg y otro de Fe-Mg-Ca-Mn
Th-30	Fondo corta Filón N	Mineral carbonatado	Material fino laminado, grueso sin estructura y py anhedral. Ésta última es tardía, cortando las estructuras previas	Py, carbonato Fe-Mg	Cpy, sph, gal, mc?	Textura laminada marcada por el contenido en carbonato. La py es anhedral de grano muy fino, precipitando el carbonato entre los huecos. Relaciones de corte entre capas que sugieren un claro origen sedimentario con posteriores eventos de recristalización y entrada de fluidos. Parece distinguirse un pequeño nivel de reemplazamiento de sulfato por py, con altos contenidos en cpy dispersa y una venilla tardía de carbonato con py-cpy de grano grueso que rompe. A su vez, este nivel está delimitado por una py anhedral muy compacta que rellena la venilla, sugiriendo una precipitación posterior a este nivel de reemplazamiento. En las zonas con más carbonato, que parece más tardío, hay recristalización y aumento del tamaño de grano de los sulfuros junto con mayor concentración de cpy-sph
Th-31	Fondo corta Filón N	Mineral carbonatado	Py fina y gruesa además de sid			
Th-32	Fondo corta Filón N	Mineral carbonatado	Py fina y gruesa además de sid			

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Th-33	Fondo corta Filón N	Mineral carbonatado	Py fina y gruesa además de sid. Posible cpy	Py, sid, cpy	Sph , cpy, gal?	Fina laminación de carbonato de grano medio no muy sucios con importante recristalización de sulfuros, principalmente py framboidal recristalizada. Las zonas de menor recristalización conservan texturas primarias, entre ellas posibles cristales de barita reemplazados por núcleos de carbonato (fondo marino en primeros estadios de precipitación) y periferia de py (paso a medio anóxico). Cpy-sph aparece mayoritariamente en zonas con carbonato
Th-34	Fondo corta Filón N	Mineral carbonatado	Tramos de grano fino y laminados, otros de grano grueso y masivos. Q y py tardíos. Cpy aislada	Py, Q	Gal, sph	Intercrecimientos gal-sph sobre Q. Py anhedral en el resto de la muestra
Th-35	Fondo corta Filón N	Mineral carbonatado	Mayoritaria py fina. Zonas irregulares de py gruesa y sid (más resistentes a la alteración, sobresalen en la muestra con respecto a la py fina)			

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Th-56	Fondo corta Filón N	Mineral bandeado	Alternancia de niveles pizarrosos y de py anhedral de grano fino. Lenticulas (<2cm) de py deformadas; también nivelillos finos de pizarra deformados. Q tardío y cpy asociada	Py, chl	Q, carbonato, cpy, sph, gal	En una lámina (I) aparece un primer hábito laminado, con una densa red de framboides individuales bien conservados en una matriz indiferenciada de carbonato-pizarra; sph muy dispersa. Un segundo hábito brechoide formado por clastos de py anhedral recristalizada con restos primarios y material intesimal de Q deformado; cpy dispersa bien formada en los espacios abiertos donde crece el Q y más rara en las zonas de reemplazamiento de texturas primarias; los relictos frambooidales están muy presentes, de ahí que interpretemos esta py anhedral como secundaria; además en las zonas de borde llegan a formarse pequeños euhedrales.
Th-58	Filón N	Mineral bandeado		Py, carbonato		En la lámina II se observan los mismos hábitos. El masivo forma mayor py euhedral, asociándose a esto un incremento en cpy junto con aparición de sph-gal.
Th-344	Fondo corta Filón N	Stockwork	Zona brechoide de varias litologías, todas ellas intruidas posteriormente por los fluidos con mineralización y venas tardías de Q-carbonato	Q, ser, chl, py	Cpy, aspy, rutilo, carbonato, materia orgánica	En la lámina III aparece la transición de los últimos niveles de laminado y masivo para dar una pizarra. En la pizarra aparecen zonas claramente tardías, ricas en Q-py-cpy-sph-gal con relictos primarios. Vuelven a aparecer carbonatos, tanto en cristales limpios como en esa matriz que no llega a diferenciarse entre el carbonato y la pizarra por su pequeño tamaño de grano y su falta de enriquecimiento en Fe (distinto color) Bandeado con un tramo de py gruesa con carbonato

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
FP-FT-121	Fondo corta San Guillermo	Stockwork	Pizarra cloritizada con stockwork y venulación paralela a pizarrosidad muy marcada	Py, chl	Q, cpy, po, gal, sph, rutilo, ser	Lepidoblastica con sulfuros brechificados. Masa de chl con algo de Q-ser y venas deformadas de py. Desarrollo de venas paralelas a S ₁ y removilización con reemplazamiento
FP-FT-320	Filón N	Pizarra negra				
FP-FT-321	Filón N	Pizarra negra				
FP-FT-322	Filón N	Pizarra negra				
FP-FT-332	Filón N	Pizarra negra				
FP-FT-564	Filón N	Pizarra negra				
FP-FT-572	Filón N	Stockwork- pizarra negra				
FP-FT-573	Filón N	Stockwork- pizarra negra				
FP-FT-440	Sondeo PG-1 19.85 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-441	Sondeo PG-1 22.30 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-442	Sondeo PG-1 26.15 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-448	Sondeo PG-1 38.65 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-455	Sondeo PG-1 55.10 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-462	Sondeo PG-1 68.50 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-465	Sondeo PG-1 77.50 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-469	Sondeo PG-1 84.00 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
FP-FT-471a	Sondeo PG-1 87.00 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-471b	Sondeo PG-1 87.80 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-683	Sondeo PG-1 95.30 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-479	Sondeo PG-1 116.10 m	Pizarra negra	Py disseminada	Py		
FP-FT-315	Sondeo PG-1 175.00 m	Pizarra negra PQ	Py disseminada	Py		
Nc-1	Sondeo NL-26A 1191.0-1191.3 m	Sulfuro masivo	Mayor proporción de mineral que de pizarra	Py, sph, chl	Q, cpy, mc	Matriz de chl e illita-mosc, junto con Q y carbonatos muy sucios. Rompe toda la estructura inicial la entrada del fluido, con py-sph fundamentalmente, cpy accesoria y relictos de mc reemplazada por py. En alguna zona, py rota por entrada de illita
Nc-5	Sondeo NL-26A 1317.2-1317.4 m	Pizarra negra (±stockwork)	Predomina la pizarra. Sistema de venillas gruesas de py-cpy-Q y tardías de carbonato	Q, cpy, chamosita, clinocloro	Py, sph, gal, aspy, sulfosales Bi, carbonato	Pizarra doritizada con stockwork mineralizado. La mineralización va asociada a la entrada de fluidos ricos en SiO ₂ y algo de carbonato. Fundamentalmente contiene cpy, aunque también py-sph-gal-aspy y sulfosales de Bi-Ag (cosalita?)
Nc-6	Sondeo NL-26A 1321.5-1321.8 m	Pizarra negra	Venillas de Q-py			
Nc-7	Sondeo NL-26A 1326.5-1326.7 m	Pizarra negra	Venillas tardías aisladas de carbonato			
Nc-8	Sondeo NL-26A 1328.3-1328.5 m	Pizarra negra	Finas venillas de py fina paralela a pizarrosidad, otras tardías rellenas de carbonato			
Nc-9	Sondeo NL-26A 1331.5-1331.7 m	Pizarra negra	Fina venilla de Q que incorpora algún sulfuro accesorio. Venillas aisladas de carbonato tardío	Q, clinocloro		

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Nc-12	Sondeo NL-26A 13141.3-1341.5 m	Pizarra negra	Sin sulfuros			
Nc-14	Sondeo NL-26A 1348.2-1348.6 m	Pizarra negra	Venas primarias de py gruesa y Q. Otras tardías con py fina y Q paralelas a pizarrosidad. Parece algo de stockwork	Q, chamosita		
Nc-15	Sondeo NL-26A 1351.7-1351.9 m	Pizarra negra	Venas de py-Q. Presenta zonas boudinadas. Posible carbonato asociado tardío			
Nc-16	Sondeo NL-26A 1355.1-1355.3 m	Pizarra negra	Venillas de carbonato. Py muy fina diseminada			
Nc-17	Sondeo NL-26A 1358.0-1358.2 m	Pizarra gris oscura-negra	Deformada, se observa en las venas de py-Q tardías plegadas. También venillas de py paralelas. Carbonato tardío			
Nc-18	Sondeo NL-26A 1376.8-1377.1 m	Pizarra gris oscura-negra PQ	Venillas aisladas muy finas de py paralelas a pizarrosidad. Otras algo más gruesas de py-Q tardías			
Nc-19	Sondeo NL-26A 1378.0-1378.2 m	Pizarra gris oscura-negra PQ	Sin sulfuros pero con venillas tardías de carbonato			
Nc-20	Sondeo NL-26A 1380.2-1380.3 m	Pizarra gris oscura-negra PQ	Deformada. Carbonato tardío en venillas. También py-Q tardíos			
Nc-21	Masa Corvo, cuerpo B3. Mina interior	Sulfuro masivo	Cpy anhedral con lenticulas de py (2 cm) y una zona laminada	Cpy	Py, sph, chl, casiterita, carbonato, estannita	Mineralización de cpy, precipitada sobre relictos de py-sph iniciales. Las texturas posibles primarias han quedado destruidas casi en su totalidad, tan solo se aprecian algunos framboides dispersos en las zonas más ricas en py-sph

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Nc-30	Sondeo PSC-46 1040 m	Pizarra negra	Gran banda de sulfuro masivo. Py euهدral con posible cpy en una matriz de Q y carbonato. Nivel destacado de apatito	Q, py, chl, carbonato, fluorapatito	Cpy, gal, mosc, circón	De arriba abajo diferenciamos varios niveles, todos ellos con contacto neto entre sí: pizarra negra, sulfuros y apatito (capa de fosforita? exhalita?) Los niveles de pizarra son todos iguales, con chl férrica, de color marrón oscuro. El nivel de P presenta una potencia de 7 mm, matriz de Q-chl, laminación interna marcada y crecimiento de parches de carbonato de Fe-Mg junto con cristales y agregados de apatito (con algo de F). El fosfato parece haber atrapado todo el Ca de los carbonatos; además nivelillos discontinuos de py framboidal diseminada, similar a flames. El nivel de sulfuro está rompiendo la pizarra circundante a ambos lados; presenta matriz de carbonato sucio de Mg-Fe, Q microcristalino y chl de Mg. Todo el sulfuro es py euهدral, si en algún momento fue primaria no conserva restos. Posible gradación del tamaño de grano de abajo a arriba, pasando de grueso a medio, con alguna zona sin control aparente de tamaño muy fino. Los niveles de pizarra en contacto con el sulfuro presentan gran cantidad de py euهدral, de tamaño mucho más pequeño que en el otro nivel, y además se aprecian relictos de texturas primarias en los núcleos (a menor tamaño, mejor preservación)
Lo-5	Escombrera superior	Mineral bandeado	Bandeado de pizrra-py. Fase tardía de py euهدral muy gruesa. Relleno tardío de Q	Py, Q	Carbonato, sph, cpy, gal, aspy, sulfosales	Bandeado pizarroso. Láminas de py y pizarra alternante. Py euهدral de grano muy grueso, abundante y tardía. No similar a nada anterior con la que forma el bandeado. Carbonato tardío que entra por planos de debilidad. Sulfosales complejas asociadas a gal-cpy; también sph como accesorio

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Lo-22	Sondeo MBV-02 174.0 m	Pizarra negra	Venas de Q y sulfuros. Un material grisáceo rompe la pizarra negra	Chl, Q, py	Cpy, rutilo, materia orgánica	Niveles cloríticos con intercalación de sulfuros y Q paralelos a pizarrosidad; aunque hay plegamiento de la muestra, manifestado por clastos rotados con sombras. Zona inferior de carbonato de grano muy grueso, con contactos estilolíticos entre ellos. Los niveles de sulfuros parecen ser coétaneos a la pizarra, pero de forma tardía han entrado fluidos que han roto los cristales, su mineralogía es Q-mosc-illita-clinocloro; además de py-cpy. En los niveles de pizarra gran cantidad de materia orgánica y rutilo
Lo-27	Sondeo MBV-02 225.5 m	Stockwork	Pizarra gris verdosa con sulfuros	Chl, Q, mosc, py, sph, mc, gal	Circón, rutilo, materia orgánica, cpy	Originalmente pizarra con circón, rutilo y materia orgánica. Posteriormente intruye lo que consideramos stockwork, formado por Q de tamaño variable, sulfuros y algo de carbonato, mosc y clinocloro; todo ello rompe la estructura original de la pizarra. Las venas del stockwork presentan zonación de borde a centro; Q fino, Q grueso y cpy. Aquellas venas más caóticas tienen Q en menor proporción, predominando sph-py e importantes cantidades de mc-gal-cpy. La mc tiende a aparecer en zonas abiertas sin sulfuros, o en borde de vena, o bien como relicto dentro de py
Lo-33	Sondeo MBV-02 315.0 m	Pizarra gris verdosa	Tramos oscuros distribuidos irregularmente pero con venas de Q-chl y py euedral deformada reemplazada parcialmente por cpy	Q, clinocloro, illita, py, cpy, aspy, Au nativo	Carbonato, materia orgánica?, rutilo, circón, monacita, po, sph, gal, bismutinita, Bi nativo, sulfosales Bi, glaucodot	Alternancia de niveles pizarrosos y pelíticos (variación composicional de chl) con tramos paralelos a pizarrosidad de sulfuro-Q-carbonato. La pizarra contiene rutilo y posible materia orgánica. Niveles de py-cpy-sph-gal-po-sulfosales, otros exclusivos de py, y otros de py-cpy o py-cpy-sph-gal. La cosalita (PbBis) es indicadora de hidrotermalismo

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Lo-35	Sondeo MBV-05 83.0 m	Pizarra gris oscura-negra	Embebidas lenticulas de roca volcánica que contiene sulfuros diseminados; en la pizarra parece no haber			
Lo-36	Sondeo MBV-05 92.7 m	Pizarra negra	Pequeñas intercalaciones paralelas de roca volcánica leucocrática. Sulfuros muy diseminados en la volcánica			
Lo-37	Sondeo MBV-05 97.2 m	Pizarra negra	Pequeñas intercalaciones de material volcánico			
Lo-38	Sondeo MBV-05 107.7 m	Pizarra negra				
Lo-39	Sondeo MBV-05 117.0 m	Pizarra negra	Niveles arenosos con sulfuros			
Lo-40	Sondeo MBV-05 176.9 m	Pizarra negra	Py muy diseminada asociada a zonas de posible chl			
Lo-41	Sondeo MBV-05 183.6 m	Pizarra negra	Deformada			
Lo-42	Sondeo MBV-05 188.0 m	Pizarra gris oscura	Venas tardías de Q y carbonato con sulfuros escasos asociados	Q, illita		
Lo-43	Sondeo MBV-05 192.8 m	Pizarra negra				
Lo-44	Sondeo MBV-05 200.0 m	Pizarra negra				
Lo-45	Sondeo MBV-05 207.3 m	Pizarra negra				
Lo-46	Sondeo MBV-05 234.8 m	Pizarra gris-negra	Mucho material ajeno a la pizarra en forma de lenticulas posiblemente cloritizadas			

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Lo-47	Sondeo MBV-05 239.2 m	Pizarra negra	Sulfuros en lenticulas	Clinocloro, illita, Q, py		
Lo-48	Sondeo MBV-05 242.9 m	Pizarra negra				
Lo-49	Sondeo MBV-05 251.6 m	Pizarra gris oscura-negra				
Lo-50	Sondeo MBV-05 263.1 m	Pizarra negra	Muy deformada			
Lo-51	Sondeo MBV-05 271.5 m	Pizarra negra	Escasos niveles volcánicos intercalados. Nivel de 1 cm de sulfuro masivo, parece gradado			
Lo-52	Sondeo MBV-05 278.0 m	Pizarra negra	Algo deformada con lenticulas de gris oscuro. Finas y escasas diseminaciones de sulfuro masivo, parece solo py			
Lo-53	Sondeo MBV-05 301.9 m	Pizarra negra				
Lo-54	Sondeo MBV-05 310.5 m	Pizarra negra				
Lo-57	Sondeo MBV-05 351.5 m	Pizarra negra	Nivelillos grisáceos paralelos a esquistosidad. Pequeñas lenticulas de py fina y posible cpy	Clinocloro, Q		
Lo-58	Sondeo MBV-05 361.2 m	Pizarra negra	Abundantes lenticulas pequeñas de sulfuros. Parecen asociados a una etapa tardía de deformación y relleno con venillas de carbonato alterado	Q, clinocloro, illita		
Lo-59	Sondeo MBV-05 375.2 m	Pizarra negra				

Muestra	Localización	Litología	Descripción mano	Min. princ.	Min. acces.	Descripción petrográfica
Lo-60	Sondeo MBV-05 383.7 m	Pizarra negra	Sulfuros muy diseminados. Muy deformada			
Lo-61	Sondeo MBV-05 394.6 m	Pizarra negra	Ligeramente deformada y marcada por finas lenticulas de material volcánico. Sulfuro masivo en lenticulas diseminadas			
Lo-62	Sondeo MBV-05 409.7 m	Pizarra gris oscura-negra	Algo deformada con mucho sulfuro diseminado en toda la muestra y también alguna lenticula			
Lo-63	Sondeo MBV-05 422.5 m	Pizarra negra	Finas lenticulas aplastadas de sulfuros diseminados			

4. Otras comunicaciones

Revistas científicas

- Velasco-Acebes J, Tornos F, Kidane AT, Wiedenbeck M, Velasco F, Delgado A (2019) Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt). *Mineral Deposita* 54:913-934.

Congresos internacionales

- Menor-Salván C, Gismera-Díez S, Velasco-Acebes J, Tornos F (2013) Aromatic terpene biomarkers reflects paleoecological changes at the Devonian-Carboniferous boundary in the Iberian Pyrite Belt. *IMOG 2013*; vol 2:291-292.

- Velasco-Acebes J, Menor-Salván C, Gismera-Díez S, Tornos F (2013) Vascular plant materials control the formation of shale-hosted massive sulphides in the Iberian Pyrite Belt. *12th Biennial SGA Meeting*; vol 2:594-597.

- Velasco-Acebes J, Tornos F, Kidane A, Wiedenbeck M, Velasco F (2015) Micro-scale $\delta^{34}\text{S}$ changes track complex biogenic sulfate reduction in the VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *13th Biennial SGA Meeting*; vol 5:2109-2112.

- Velasco-Acebes J, Tornos F, Kidane A, Wiedenbeck M, Velasco F (2015) Strontium and sulfur isotopes reveal the complex evolution of the Sotiel-Migollas VMS deposit (Iberian Pyrite Belt). *Goldschmidt 2015*. 3252.

- Velasco-Acebes J, Tornos F (2017) Geochemical evolution of exhalative massive sulfide mounds in the southern Iberian Pyrite Belt. *14th Biennial SGA Meeting*; vol 3:645-648.



Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt)

Jesús Velasco-Acebes¹ · Fernando Tornos² · Abiel T. Kidane^{3,4,5} · Michael Wiedenbeck³ · Francisco Velasco⁶ · Antonio Delgado⁷

Received: 26 March 2018 / Accepted: 22 October 2018 / Published online: 9 November 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

The massive sulfide deposits of the southern Iberian Pyrite Belt (IPB) occur as shale-hosted exhalative mounds or shallow sub-seafloor replacive bodies that formed at the Devonian-Carboniferous boundary in anoxic bottoms. The geochemistry of the mineralization and the host shale from some of the major deposits, including a detailed 50-m-thick section through the Migollas orebody, shows a marked textural and vertical zonation that is also reflected in the chemical, textural, and isotopic variations of pyrite and carbonates. Pyrite evolves from primary framboids and colloform aggregates to late euhedral crystals, which accompanies a redistribution of the contained base metals and grain coarsening. SIMS analyses depict an extreme variability of $\delta^{34}\text{S}$ values from -42.3 to $+4.4\text{‰}$ with a gradual increase that is related to the textural maturation. There is also a systematic rise in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (0.70846 to 0.71354), $\delta^{13}\text{C}$ (-12.2 to -5.2‰) and $\delta^{18}\text{O}$ values ($+14.1$ to $+27.8\text{‰}$) of the associated carbonates, which evolve from early dolomite to late siderite. This evolution evidences the maturation of the exhalative mineralization during mixing between two fluids: modified seawater enriched in biogenically derived reduced sulfur and upflowing hydrothermal fluids. Early sulfides precipitated in the seawater-mound interface. Towards the core of the mounds, there was an increasing influence of deep fluids that modified the early mineral textures and the isotopic signatures. This evolution is similar to that observed in modern submarine hydrothermal systems and confirms the importance of mound refining in the evolution of fossil exhalative mounds and the formation of economic ores.

Keywords Volcanogenic massive sulfides · Isotope geochemistry · SIMS · Iberian Pyrite Belt · Microorganisms

Introduction

Stable and radiogenic isotopes are powerful tracers of geochemical processes on Earth and can help to elucidate how ore forming events work (e.g., Faure 1986; Ohmoto 1986;

Kendall and Caldwell 1998; Dickin 2005; Jørgensen 2006; Hoefs 2009; Greenwood et al. 2013). Volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits are ancient equivalents of sulfide-rich mineralization currently forming in submarine environments at, or close to, the seafloor, and related to the exhalation of

Editorial handling: D. Huston

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00126-018-0853-x>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Jesús Velasco-Acebes
xuxyvelasco@gmail.com

¹ Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), Torrejón de Ardoz, 28850 Madrid, Spain

² Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), 28040 Madrid, Spain

³ Helmholtz Zentrum Potsdam, GFZ German Research Centre for Geosciences, 14473 Potsdam, Germany

⁴ AEON-Earth Stewardship Science Research Institute, Nelson Mandela University, Port Elizabeth, South Africa

⁵ Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie, 28359 Bremen, Germany

⁶ Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48080 Bilbao, Spain

⁷ Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra IACT (CSIC-UGR), 18100 Armilla, Granada, Spain

AROMATIC TERPENE BIOMARKERS REFLECTS PALEOECOLOGICAL CHANGES AT THE DEVONIAN-CARBONIFEROUS BOUNDARY IN THE IBERIAN PYRITE BELT

César MENOR-SALVÁN*, Sara GISMERA DIEZ, Jesus VELASCO-ACEBES and Fernando TORNOS

Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Torrejón-Ajalvir km 4. 28850, Torrejón de Ardoz, Spain

*) Corresponding author: menorsc@cab.inta-csic.es

The Iberian Pyrite Belt represents one of the largest crustal sulphur anomalies, in the form of one of largest concentrations of volcano-sedimentary massive sulphide deposits on Earth. The massive sulfide deposits occur in both the northern and southern part of the Belt with different features. Those located in the northern IPB are invariably hosted by the apical part of felsic domes, in relationship with pumice- and glass-rich dacite to rhyolite of Tournaisian-Visean age. Major examples include Aguas Teñidas, La Zarza or Aljustrel. The deposits in the southern IPB, that comprises the giant deposit of Neves Corvo, Tharsis, Aznalcóllar-Los Frailes, Las Cruces, Lousal, Valverde and Sotiel-Migollas, are hosted by shale, exhalative and formed in anoxic third order basins (Tornos et al., 2008). The formation of shale hosted massive sulfide deposits (363-359 Ma) was just before or coincident with the Devonian-Carboniferous boundary. The inorganic geochemical data of the ore bearing interval are consistent with ore formation during a highly anoxic event that was coeval with the onset of submarine volcanism and major biological sulfate reducing activity, which explain the decrease in $\delta^{34}\text{S}$ found in the ore bearing shale along D-C boundary. In a previous work, we suggested that the source of electron donor that could explain the formation of massive sulfide should be the enrichment of the basin in land organic matter (Menor-Salvan et al., 2010). To elaborate this model, we measured the vertical distribution of aromatic biomarkers and proxies for terrigenous/marine origin of organic matter along a continuous sequence of shale. The sequence belongs to the lowermost Volcano Sedimentary Complex, equivalent to the Tharsis orebody. The results showed a strong increase in cadalene/1,3,6,7-tetramethylnaphthalene ratio and 2-methylretene/9-methylphenanthrene ratio (Fig.1) coincident with the higher anoxicity (measured as V/Cr ratio) and lower $\delta^{34}\text{S}$ values on the shale sequence, that corresponds with the D-C boundary. The values of HPI (higher plant index, Van Aarsen et al., 2000), retene/9-methylphenanthrene and 1-methylphenanthrene/9-methylphenanthrene showed similar feature. The increase in pristane/phytane ratio also suggests an increase in terrestrial material to the basin, confirmed by a marked increase on

Vascular plant materials control the formation of shale-hosted massive sulphides in the Iberian Pyrite Belt

Jesús Velasco-Acebes*, César Menor-Salván, Sara Gismara-Díez and Fernando Tornos

Centro de Astrobiología, CSIC-INTA, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain. *velascoaj@cab.inta-csic.es

Abstract. The Iberian Pyrite Belt (IPB) is one of the biggest massive sulphide concentrations in the world. The mineralization lies within a sequence called Volcano-Sedimentary Complex, and is hosted by volcanic rocks (northern zone of IPB) or shales (southern one).

We propose that sulphide formation in the southern part is due to paleogeographical changes and the onset of regional volcanism. Isotopic data of massive sulphides (-33.2 to +4.1‰) suggests that there was a second source of sulphur besides hydrothermal fluids, inasmuch as the stockworks present $\delta^{34}\text{S}$ between -2.5 to +10‰.

New data of higher plant biomarkers indicate that biological crisis during D-C boundary was responsible for the input of organic matter that sulphate-reducing bacteria used to supply the necessary H_2S to the basin.

Keywords. Iberian Pyrite Belt, Tharsis, massive sulphides, biomarkers, geomicrobiology

1 Introduction. Geological setting

The Iberian Pyrite Belt (IPB) belongs to the South Portuguese Zone (SPZ) and is located in the SW of the Iberian Peninsula. It is the largest volcanogenic massive sulphide province, with more than 80 massive sulphide deposits and 1750 Mt of ore (Sáez et al. 1996; Leistel et al. 1997; Tornos, 2006).

The stratigraphy of the IPB is rather simple. The basement is not exposed and the earliest abundant rocks are shale and sandstone of Famennian age, the PQ Group (>2000 m), deposited in a stable platform. The PQ Group is conformably overlain by the Volcano-Sedimentary Complex, which was deposited in an extensional marine continental basin, likely a back arc one. It includes two groups of volcanic rocks, alkaline to tholeiitic basalt, and calc-alkaline andesite to rhyolite. These rocks occur as (crypto-) domes, flows and sills and are interbedded with abundant shale and chemical sediments, chert and massive sulphides (late Devonian-early Viséan). The uppermost rocks are grouped in the Culm Group, a flysch-like sequence of Serpukovian-Bashkirian age that represents the infilling of the basin during the progradation of the Variscan front.

The massive sulphide deposits of the northern and southern part of the Belt show different features. Those located in the northern IPB are invariably hosted by the apical part of felsic domes, in relationship with pumice- and glass-rich dacite to rhyolite of Early Tournaisian age. These ore deposits are interpreted as being replacive and major examples include Aguas Teñidas, La Zarza or Aljustrel. The deposits in the southern IPB are significantly younger, of Strunian age, and formed by exhalation in third order basins. This type includes deposits such as Neves Corvo, Aznalcóllar-Los Frailes,

Las Cruces, Lousal, Sotiel-Migollas, Valverde or Tharsis (Tornos, 2006).

Current models suggest that the massive sulphides of the southern IPB formed at the Devonian-Carboniferous boundary in response to major paleogeographic changes and the onset of volcanism in the area (Menor-Salván et al., 2010). In brief, crustal thinning and magmatism generated large hydrothermal cells synchronous with the accelerated diagenesis and dewatering of the PQ Group. This resulted in hydrothermal venting on the seafloor and formation of anoxic conditions at the bottom of the restricted basins.

Vented fluids were metal-rich but sulphur-poor and the massive sulphides formed due to the input of large amounts of H_2S derived from the biogenic reduction of seawater sulphate (Tornos, 2006; Tornos et al., 2008).

This is consistent with the sulphur isotope values; different compilations of $\delta^{34}\text{S}$ data in the IPB show that the sulphur isotope values are more restricted and positive in the stockwork zones (-2.5 to +10‰) than in the overlying massive sulphides (-33.2 to +4.1‰). The sulphur in the stockwork zone was likely inherited from the sulphides in the PQ Group or due to the abiogenic reduction of seawater sulphate-mixed with sulphur with more negative signatures, likely the anaerobic sulphate reduction by chemolithoautotrophic microbes in an open system to sulphate. Numerical modeling and isotope geothermometry suggest that the anoxic bottoms of the basins in which the massive sulphides formed, reached a steady state at temperatures around 60-110°C, optimal for hyperthermophilic sulphate reducers.

The electron donor for reducing such a large amount of sulphate could be the organic matter supplied by the destruction of vascular plants in subaerial forests located nearby (Menor-Salván et al., 2010). Our goal is to provide possible evidence of the importance of terrigenous organic matter input to the flourishing of microbiological activity during the formation of the giant VMS deposits of the southern IPB. However, two criteria in support of our model are lacking of increase in higher plant molecular fossils coincident with the major inorganic geochemical changes and a lack of indicators of terrigenous organic matter input to the basin.

2 Higher plant indicators and related sulphide precipitation

The Devonian-Carboniferous boundary is a very important key regarding biomass destructions. The biological crisis led to extinction of about 21% of marine genera and a general vanishing of microfauna (McLaren and Goodfellow, 1990; Sepkoski, 1996). The

Micro-scale $\delta^{34}\text{S}$ changes track complex biogenic sulfate reduction in the VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt

¹Jesús Velasco-Acebes* and ¹Fernando Tornos

¹Centro de Astrobiología, CSIC-INTA, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain. *velascoaj@cab.inta-csic.es

^{2,3}Abiel Kidane and ²Michael Wiedenbeck

²Helmholtz Zentrum Potsdam, GFZ German Research Centre for Geosciences, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany

³Nelson Mandela Metropolitan University, Summerstrand, 6031, Port Elizabeth, South Africa

⁴Francisco Velasco

⁴Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48080 Bilbao, Spain

Abstract. The sulfur isotope compositions of pyrite from four shale-hosted deposits of the southern Iberian Pyrite Belt (Lousal, Neves Corvo, Sotiel-Migollas and Tharsis) have been determined by Secondary Ion Mass Spectrometry. Microanalysis of the $\delta^{34}\text{S}$ values reflects significant variations from the grain to the deposit scale, with values ranging from -43.3 to +4.4 ‰.

These variations are interpreted as reflecting the complex origin of sulfur in the VMS deposits of the IPB. The sulfur was -most likely- derived from a biogenic reduction of seawater sulfate under changing conditions and variable mixing with deep sulfur. There is a systematic variation in the $\delta^{34}\text{S}$ values, with the most recrystallized pyrite having more homogeneous and higher values than the primitive textures, indicating that maturation homogenized the original signatures and it was accompanied of the input of deep sulfur.

Keywords. Iberian Pyrite Belt, SIMS, $\delta^{34}\text{S}$, biogenic processes.

1 Introduction

1.1 Regional geological setting

The Iberian Pyrite Belt (IPB) is located in the most southwestern domain of the Variscan Massif, the South Portuguese Zone (SPZ). It is arguably the largest volcanogenic massive sulfide province in the Earth, with more than 80 deposits, 1750 Mt of ore and around 2500 Mt of stockwork (Sáez et al. 1996; Leistel et al. 1997; Tornos 2006).

The regional stratigraphy is quite simple and includes a late Paleozoic sequence of Devonian-Carboniferous age. The footwall is made up of more than 2000 m of shale and sandstone deposited in a stable continental platform of Famennian age, known as the PQ Group (Schemerhorn 1971). Conformably above it is the Volcano-Sedimentary Complex (VSC), dominated by basaltic and andesitic-rhyolitic rocks occurring as domes, flows or sills, and interbedded with shale and chemical rocks such as chert and massive sulfides. The depositional environment is that of an intra-continental marine basin (late Famennian to late Viséan). The

sequence is capped by the Flynch Group, with more than 3000 m of turbidites representing the basin end filling and dated as late Viséan to middle-late Pennsylvanian.

The Iberian Pyrite Belt includes two different types of massive sulfides that reflect the tectonic evolution of the basin. In the northern part, the mineralization is always hosted by felsic domes of Tournaisian age and interpreted as being formed by the replacement of porous/reactive glassy felsic rocks in the uppermost part of the domes. The most important ore deposits include Aguas Teñidas, La Zarza, Rio Tinto and Aljustrel (Tornos 2006).

The southern region is characterized by the presence of large stratiform deposits located in the contact between the earliest volcanic rocks and shale or directly within shale -all of them are of late Famennian age-. These deposits are interpreted as exhalative on an anoxic seafloor and thought to be related with the important paleogeographic changes that took place in the Devonian-Carboniferous boundary (Menor-Salván et al. 2010) and mark the onset of the volcanic activity in the area. The most relevant deposits in this area include Lousal, Neves Corvo, Sotiel-Migollas, Tharsis, Aznalcóllar-Los Frailes, Las Cruces and Valverde (Tornos 2006).

In this study we focus on these late shale-hosted deposits, with special emphasis in the well-known Sotiel-Migollas (So), Tharsis (Th), Neves Corvo (Nc) and Lousal (Lo) ore deposits. We assess the similarities and differences on the sulfur isotope geochemistry at the grain scale, emphasizing the role of the different textures and at the deposit scale.

1.2 The southern domain and bacterial activity

The massive sulfide deposits of the southern IPB form large stratiform orebodies -several of which host in excess of 100 Mt- dominated by fine grained pyrite and rooted in an underlying stockwork. Their geology and geochemistry indicate that they formed in third order isolated and warm (ca. 60-80°C) anoxic basins due to the accumulation of saline hydrothermal fluids. These late fluids are thought to be of connate origin and derived from the accelerated dewatering of the PQ Group during

Strontium and sulfur isotopes reveal the complex evolution of the Sotiel-Migollas VMS deposit (Iberian Pyrite Belt)

J. VELASCO-ACEBES¹, F. TORNOS¹, A. KIDANE^{2,3},
M. WIEDENBECK² AND F. VELASCO⁴

¹Centro de Astrobiología, CSIC-INTA, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain. (*correspondence: velascoaj@cab.inta-csic.es)

²Helmholtz Zentrum Potsdam, GFZ German Research Centre for Geosciences, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany

³Nelson Mandela Metropolitan University, Summerstrand, 6031, Port Elizabeth, South Africa

⁴Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48080 Bilbao, Spain.

The SIMS $\delta^{34}\text{S}$ study of pyrite from the late Devonian shale-hosted volcanogenic massive sulfide deposit of Sotiel-Migollas (Iberian Pyrite Belt) combined with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the intergrown carbonates [1] track the complex evolution of the seafloor hydrothermal system. SIMS $\delta^{34}\text{S}$ of pyrite showing different textures exhibit a wide range in values from $-35.8\pm 4.6\text{‰}$ in the primary framboidal morphologies to $-0.9\pm 1.3\text{‰}$ in the late recrystallized euhedral crystals. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vary between 0.70846 and 0.70983, being the less radiogenic values close to those of the coeval seawater, estimated by [2] in the 0.70750-0.70850 range.

There is a strong linear correlation between these two isotope systems, with the most negative $\delta^{34}\text{S}$ values of the pyrite being intergrown with carbonates with the lowest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. Extremely ^{34}S -depleted values can only be interpreted as reflecting the biogenic reduction of the seawater sulfate with a large isotopic fractionation in an open system [3]. This is consistent with a strontium seawater signature, suggesting that these samples correspond to the external parts of the exhalative system in contact with seawater and with bacterial sulfate reduction taking place on the seawater-massive sulfides interface. In contrast, the other endmember is interpreted as reflecting the late maturation of the system inside the ore lens with input of deep sulfur -likely derived from TSR processes or leached from the basement-accompanied by ^{87}Sr -enriched fluids.

We propose a model for the growth of biogenic mounds on the seafloor with alternating carbonate-sulfide bands that were gradually buried by subsequent growth. The isotope signatures changed due to the later maturation of mound and the input of deep hydrothermal fluids.

This study has been funded by the project CGL-2011-23207.

[1] Velasco-Acebes (2014) Master's thesis, 49 pp. [2] Veizer et al. (1999) *Chem. Geol.* **161**, 59-88. [3] Ohmoto (1996) *Ore Geol. Rev.* **10**, 135-177.

Geochemical evolution of exhalative massive sulfide mounds in the southern Iberian Pyrite Belt

Jesús Velasco-Acebes and Fernando Tornos
CAB - Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Abstract. The volcanogenic massive sulfides (VMS) of the southern Iberian Pyrite Belt (IPB) occur as zoned exhalative mounds interbedded with shale. They formed at the Devonian-Carboniferous boundary in anoxic bottom waters. Some deposits include a hanging wall with banded sulfides (banded ore), and a foot wall with a dominant massive pyrite core and siderite-sulfide rocks (carbonate ore), interpreted to be of biogenic origin, and rooted in a stockwork.

High-precision geochemistry of samples from selected representative deposits (e.g. Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo and Lousal), and the host shale, show chemical, textural and isotopic zonations that likely preserved evidence of the evolution of the hydrothermal system from early exhalative-biogenic deposition to diagenetic-hydrothermal maturation inside the mound. We propose an evolution of the system during the mixing between two contrasting fluids; modified seawater accumulated in the seafloor and deep hydrothermal fluids that ascended through the feeder zones. Early sulfides precipitated in the seawater-mound interface caused by the reaction of the metal-rich deep fluids with reduced sulfur derived from the biogenic reduction of seawater sulfate (BSR). Towards the core of the mound there is an increasing influence of the hydrothermal fluids that percolate through the already formed sulfides modifying the original textures and isotopic signatures.

1 Introduction

1.1 Regional geologic setting

The IPB is located in the southwestern most Iberian Massif. It includes more than 80 massive sulfide deposits with 1750 Mt of mineralization and 2500 Mt of mineralized stockwork (Tornos 2006) formed during the late Devonian to the early Carboniferous. Later Variscan deformation largely modified the initial architecture, developing a complex set of thrusts synchronous with low-grade regional metamorphism (Silva et al. 1990).

The oldest recognized rocks are shale and sandstone of the Phyllite-Quartzite (PQ) Group, that form a thick sequence (>2000 m) of Givetian-Famennian age (Schemerhorn 1971) and deposited in a shallow marine continental platform. Conformable above this unit is the Volcanic Sedimentary Complex (VSC), which comprises dominant calc-alkaline andesite to rhyolite and minor tholeiitic to alkaline basalt. These rocks show abundant interbedded volcanoclastic rocks, shale, chert lenses with manganese mineralization, and massive sulfides (Tornos 2006) that likely represent the infilling of a gradually deepening continental basin. The estimated age is

Famennian to Visean (Oliveira 1990). The sequence is completed by the Flysch Group, a turbiditic package up to 3000 m of late Visean age.

The massive sulfides are divided in two major groups that reflect contrasting depositional settings and ages (Tornos 2006). The deposits in the northern region, such as Rio Tinto, Aguas Teñidas, La Zarza and Aljustrel, are located in the apical part of felsic domes and interpreted as dominantly formed by the replacement of host volcanic rocks during the early Tournaisian. Meanwhile, those in the southern region (Sotiel-Migollas, Tharsis, Neves Corvo, Lousal, Las Cruces, Aznalcóllar-Los Frailes and Masa Valverde) are shale-hosted, older (Strunian) and larger, but more pyrite-rich.

1.2 The southern region and biogenic mounds

The shale-hosted deposits of the southern IPB are interpreted as dominantly exhalative and formed in third order basins in a time span of 3-4 Ma (Tornos 2006). They are related to volcanism associated with paleogeographic changes synchronous with the onset of volcanism close to the Devonian-Carboniferous boundary. They are interpreted to have been deposited in brine pools formed during the accumulation of reduced and saline hydrothermal fluids on the seafloor (Solomon et al. 2002; Tornos et al. 2008). Widespread sulfate reduction was due to the microbial metabolism in which the abundant land-derived organic matter, supplied by the destruction of nearby forests, acted as electron donor for extremophilic microbes that reduced seawater sulfate to H₂S (Menor-Salván et al. 2010). Suboxic to oxic conditions were re-established in the water column immediately after the hydrothermal activity ceased.

The contact between the stockwork zone and the exhalative sulfide-rich mounds is some meters thick and irregular, marked by the stratabound replacements of shale by the massive sulfides. The lower part of the exhalative mineralization includes, in Sotiel-Migollas and Tharsis, a carbonate ore up to 60 m thick. This rock consists of finely laminated siderite-pyrite layers that are later brecciated and cemented with a similar but coarse-grained mineral assemblage. These rocks are interpreted to have formed by the deposition of massive sulfides on the seafloor accompanied by the formation of microbial mats on the surface of the mound during peak times of microbial activity (Tornos et al. 2008). The carbonate ore is capped by up to 100 m of monotonous and structureless massive sulfides and the banded ore. The banded ore is a prominent feature of the Tharsis deposit and includes several meters

