

# Estudio isotópico con el sistema Re-Os de las mineralizaciones de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica

## *Re-Os isotope systematics of sulphide mineralizations from the Iberian Pyrite Belt*

J.M. Nieto(\*)<sup>(\*)</sup>, G.R. Almodóvar(\*), E. Pascual(\*), R. Sáez(\*) y E. Jagoutz(\*\*)

(\*) Departamento de Geología, Fac. Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva

(\*\*) Max-Planck-Institut für Chemie, Abt. Kosmochemie, Mainz, Alemania

### ABSTRACT

*The Re-Os isotope system has been used to further constrain the age of sulphide mineralization in the Iberian Pyrite Belt as well as to get information on the origin of mineralising fluids. Five samples from the Aznalcóllar stockwork define an isochron with an age of  $350.75 \pm 8.52$  Ma and a  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  initial value of  $0.1415 \pm 0.0246$ . The rest of the samples studied, but a Mn-rich rock, plot to the left of the isochron, suggesting a later Re loss process. The low radiogenic initial value obtained shows that the mantle plays an important role in the genesis of sulphide mineralization in the Iberian Pyrite Belt.*

**Key Words:** Re-Os isotopes, Iberian Pyrite Belt

*Geogaceta*, 27 (1999), 127-129  
ISSN: 0213683X

### Introducción

El conocimiento del origen de los metales y la edad de formación de un depósito mineral son dos factores fundamentales para entender los procesos que lo originaron. Sin embargo, en muchos casos, la ausencia en el yacimiento de fases minerales adecuadas para la datación mediante los sistemas isotópicos usados tradicionalmente (K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd o U-Th-Pb) ha impedido la datación directa de este, teniendo que recurrir a la datación de fases silicatadas asociadas a la mineralización o a los productos de alteración de la roca encajante. Así, en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) el hecho de que existen más de un proceso de alteración superpuestos en el tiempo dificulta la interpretación de los resultados. Por tanto, la edad de formación de muchos depósitos minerales sigue sin conocerse con precisión. Esta laguna se ha cubierto recientemente con la introducción del sistema Re-Os. Estos dos elementos muestran un carácter calcófilo-siderófilo, por lo que entran en la estructura de sulfuros y óxidos, permitiendo su datación directa sin tener que recurrir a fases silicatadas asociadas. La gran potencialidad del sistema para la datación de yacimientos minerales se conocía desde mediados de los 60. Sin embargo, las dificultades analíticas para la medición precisa de las razones isotópicas impedían su utilización. El

uso de nuevas técnicas de medida durante los 80 (SIMS, RIMS, etc.) mejoró notablemente la precisión de los resultados, pero estas técnicas eran poco accesibles para gran parte de la comunidad científica dado su elevado coste. Todo cambió en los 90 con el descubrimiento de que Re y Os se podían medir de forma precisa en cantidades del orden de pg/g mediante N-TIMS, una técnica accesible para muchos laboratorios. A partir de entonces, empezaron a proliferar las aplicaciones del sistema Re-Os en estudios metalogénicos.

El Os se comporta como un elemento compatible durante los procesos de fusión parcial de rocas mantélicas, mientras que el Re tiene un carácter más incompatible, concentrándose en el fundido basáltico. Esta diferencia en el comportamiento geoquímico de Re y Os hace que las rocas corticales posean razones Re/Os elevadas, que con el tiempo producen razones isotópicas de Os muy radiogénicas. Así, mientras que las rocas mantélicas presentan valores de la razón  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  de 0.10-0.13, con razones  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  generalmente inferiores a 0.5, las rocas corticales presentan valores de  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  superiores a 1 y razones  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  mayores de 50 (Shirey y Walker, 1998). Esta diferencia tan notable en la composición isotópica del Os hace que el sistema Re-Os represente un trazador excelente en procesos petrogenéticos y metalogénicos en los que estén invo-

lucrados reservorios de origen cortical y mantélico.

El objetivo de este trabajo es mostrar el estudio realizado con el sistema Re-Os de muestras de sulfuros de la FPI, que nos ha permitido poder datar con precisión la edad de la mineralización y obtener información sobre el origen de los fluidos mineralizadores.

### Contexto geológico

La FPI se caracteriza por una intensa actividad magmática durante el Dinantiense y por una enorme concentración de yacimientos de sulfuros masivos. La columna estratigráfica incluye tres grupos litológicos principales que de muro a techo son: Grupo Pizarroso-Cuarcítico (PQ), Complejo Vulcanose-dimentario (CVS) y Grupo Culm. Estas rocas fueron deformadas y ligeramente metamorfizadas durante la orogénia hercínica. Entre los yacimientos más conocidos de la región destacan algunos tan importantes como: Río Tinto, Tharsis, Aljustrel y Neves Corvo.

Los yacimientos de Aznalcóllar y Tharsis son representativos del Sector Sur de la FPI, que se caracteriza por la existencia de un número relativamente pequeño de depósitos pero de enormes dimensiones. En este sector se incluyen, además de los citados, Sotiel, Masa Valverde, Herrerías, São Domingos y Neves Corvo.

El área de Aznalcóllar muestra importantes cambios de facies en el CVS, en el que pueden distinguirse dos secuencias, llamadas secuencia sur (SS) y secuencia de Aznalcóllar-Los Frailes (AFS, Almodóvar *et al.*, 1998). Esta variación indica diferente evolución paleogeográfica durante el Devónico superior y el Carbonífero inferior. Tanto las mineralizaciones de sulfuros masivos como el vulcanismo son exclusivos de la secuencia de Aznalcóllar-Los Frailes. En el distrito de Tharsis no afloran rocas volcánicas a muro de los sulfuros masivos. En ambos casos, éstos están asociados a pizarras negras depositadas sobre rocas vulcanoclásticas, o directamente sobre el substrato Devónico. Cuando afloran rocas vulcanoclásticas, corresponden al primer ciclo volcánico félsico ( $V_{A1}$ ). Los datos disponibles sugieren que estas rocas vulcanoclásticas pueden ser incluso subaéreas, en tanto que las rocas félsicas emplazadas después de los depósitos de sulfuros masivos, aunque equivalentes a las anteriores desde el punto de vista químico, son esencialmente subvolcánicas. Todo ello sugiere un estadio intermedio de pausa en la actividad volcánica, junto con una profundidad creciente de la cuenca sedimentaria, durante la cual se formaron los depósitos minerales. Por otra parte, la secuencia de alteraciones hidrotermales, así como la sucesión de paragénesis de sulfuros y el estudio de inclusiones fluidas, indican que la gene-

ración de los sulfuros masivos es un proceso multiestadio, en el cual las más altas temperaturas corresponden a las etapas más tardías.

Teniendo en cuenta todos los datos, se interpreta que, al menos en el Sector Sur de la FPI, las mineralizaciones no están relacionadas al vulcanismo félsico, sino con un aumento del gradiente térmico ligado al ascenso y emplazamiento de rocas básicas (Sáez *et al.*, 1999). Las pizarras negras jugaron además un papel importante en el depósito de los sulfuros, posiblemente actuando durante el proceso como una barrera, tanto física como química. En cualquier caso, los valores de  $^{34}\text{S}$ , más bajos en los sulfuros masivos, sugieren una actividad bacteriana moderada, favorecida por el ambiente euxinoide que prevaleció durante el depósito de las pizarras negras (Almodóvar *et al.*, 1998)

Aunque la deformación de edad hercínica produjo estructuras que complican la interpretación general, incluido el cabalgamiento de parte de las zonas de stockwork sobre los propios sulfuros masivos, consideramos el área especialmente adecuada para un estudio isotópico, del que aquí mostramos sólo un primer avance. En primer lugar, porque los datos disponibles permiten reconstruir con detalle la historia estructural, petrológica y mineralogenética del área a pesar de esa complejidad. En segundo lugar, porque la edad de los sulfuros masivos de Aznalcóllar está bien docu-

mentada, tanto paleontológicamente como mediante datación radiométrica independiente de la que ahora se presenta.

**Materiales y métodos**

Para este trabajo se han analizado 6 muestras de rocas ricas en clorita y asociaciones piríticas de alta temperatura del stockwork de Aznalcóllar, 2 muestras de sulfuros masivos polimetálicos de Aznalcóllar, 1 muestra de sulfuros masivos polimetálicos de Tharsis y 1 muestra de una mineralización de Mn de las proximidades de Zalamea la Real. Su localización se muestra en la figura 1.

La extracción y purificación de Re y Os se ha realizado mediante extracción solvente, siguiendo el proceso descrito por Birck *et al.* (1997). Entre 1 y 2 gramos de muestra finamente molida en un mortero de ágata, a la que se le añade  $^{190}\text{Os}$  y  $^{185}\text{Re}$  como trazadores, se disuelven a 150 °C durante 24 h. en presencia de HF + HBr en un recipiente de Teflón cerrado herméticamente. Una vez disuelta la muestra el Os se oxida a  $\text{OsO}_4$  mediante la adición de ácido nítrico con trióxido de cromo en solución, y se procede a la extracción usando  $\text{Br}_2$  como solvente. El paso final consiste en la purificación del Os mediante la técnica de microdestilación (Birck *et al.* 1997). El Re se extrae de la fase acuosa sobrante de la extracción de Os con  $\text{Br}_2$  después de la reducción del trióxido de

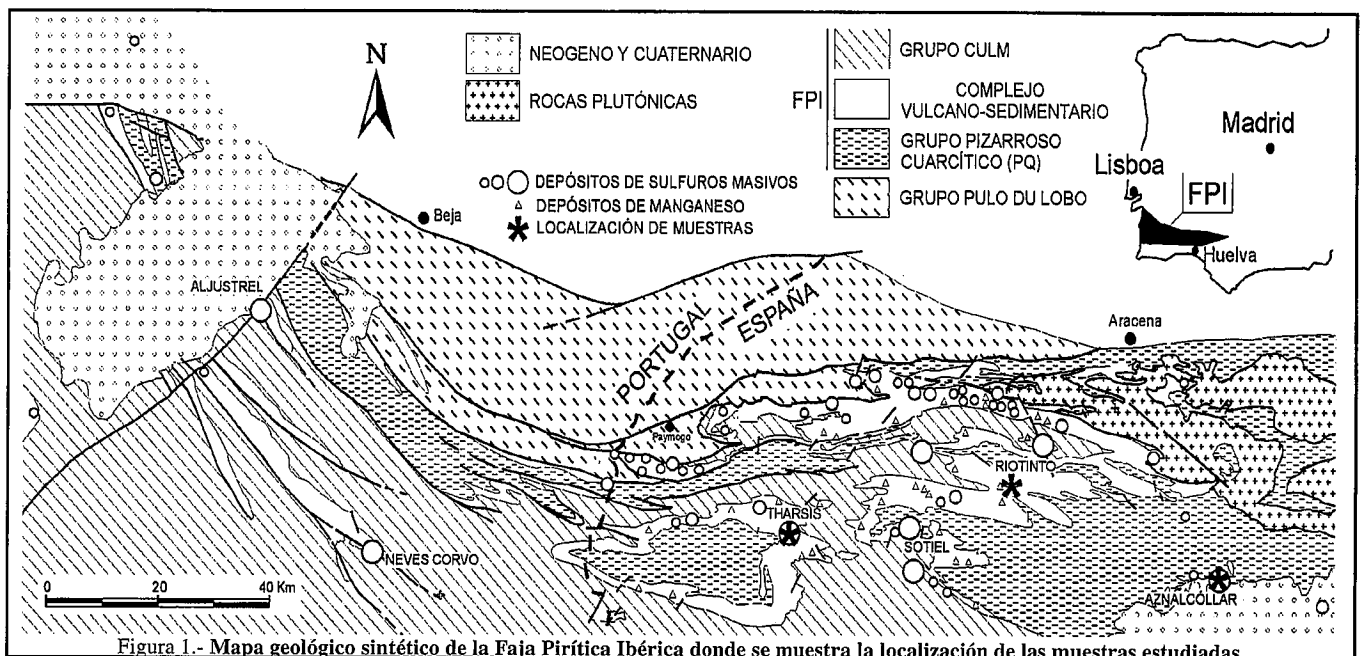


Figura 1.- Mapa geológico sintético de la Faja Pirítica Ibérica donde se muestra la localización de las muestras estudiadas.

Figure 1.- Geological sketch map of the Iberian Pyrite Belt showing the location of the studied samples.

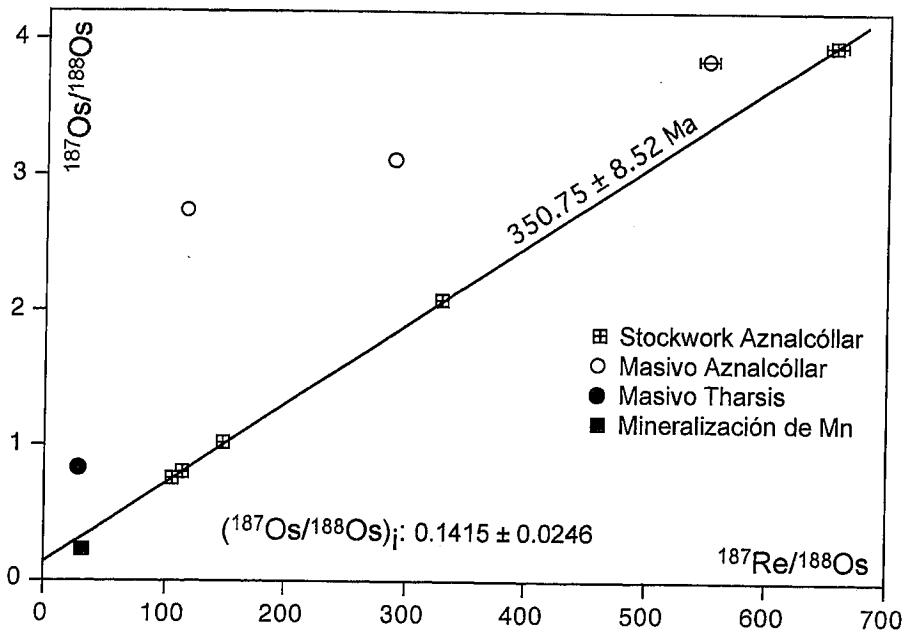


Figura 2.- Isocrona de Re-Os de muestras procedentes de la Faja Pirítica Ibérica. Las muestras ricas en clorita y de asociaciones piríticas de alta temperatura del stockwork de Aznalcóllar definen una isocrona de  $350.75 \pm 8.52$  Ma, con un valor isotópico de osmio inicial de  $0.1415 \pm 0.0246$ . Los sulfuros masivos polimetálicos de Aznalcóllar y Tharsis se representan a la izquierda de la isocrona, lo que sugiere un proceso tardío de pérdida de Re.

Figure 2.- Re-Os isochron diagram for samples from the Iberian Pyrite Belt. High-temperature pyritic associations and chlorite-rich samples from the Aznalcóllar stockwork define an isochron of  $350.75 \pm 8.52$  Ma, with an initial osmium isotopic value of  $0.1415 \pm 0.0246$ . Polymetallic massive sulphides from Aznalcóllar and Tharsis lie to the left of the isochron, suggesting a later Re loss process.

romo con etanol. La extracción y purificación de Re se realiza utilizando 3-metil-1-butanol. El valor medio del blanco total del proceso obtenido durante el presente estudio es de 1.31 pg/g de Os con una composición isotópica de  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.47 \pm 0.07$ , y de 20.07 pg/g de muestra para Re. Las medidas de concentración y composición isotópica de Re y Os se han realizado en el Instituto Max-Planck de Química, con un espectrómetro Finnigan MAT 261 altamente modificado (Nieto *et al.*, 1998).

### Resultados y discusión

Los resultados de este trabajo se muestran en la figura 2. Cinco de las muestras analizadas, procedentes del stockwork de Aznalcóllar, definen una isocrona de  $350.75 \pm 8.52$  Ma, con un valor de  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  inicial de  $0.1415 \pm 0.0246$ . La edad obtenida coincide, dentro de los márgenes de error, con la

edad de U/Pb obtenida con SHRIMP sobre zircones hidrotermales del stockwork de Aznalcóllar de  $345.7 \pm 4.6$  Ma (26) (Nesbitt *et al.*, 1999), y es a su vez congruente con los datos palinológicos de las pizarras a muro de los sulfuros masivos en este mismo yacimiento (Pereira *et al.*, 1996), que indican una edad Struniense. Las muestras del stockwork que definen la isocrona corresponden a rocas ricas en clorita y piritita idiomorfa de alta temperatura (Almodóvar *et al.*, 1998). El resto de las muestras están por encima de la isocrona, salvo la muestra de la mineralización de Mn, que esta ligeramente por debajo de la misma. Todas las muestras que se representan por encima de la isocrona, independiente de su procedencia, tienen en común el hecho de tratarse de asociaciones de sulfuros polimetálicos (Py, Cp, Gn, Sph, Tt) en los que destaca la presencia de texturas de piritita de baja temperatu-

ra (framboidales y coliformes) junto con claras evidencias de deformación. Parece por tanto razonable pensar que estas muestras habrían sufrido un proceso tardío de pérdida de Re probablemente originado durante alguna de las etapas de deformación hercínica y favorecido por la presencia en estas muestras de minerales como calcopirita y galena con un comportamiento más dúctil que la piritita. Procesos de pérdida de Re similares al observado, asociados a eventos de deformaciones posteriores a la formación de la mineralización, han sido también descritos por otros autores (Frei *et al.*, 1998).

El valor de  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  inicial obtenido pone claramente de manifiesto que los fluidos mineralizadores, al menos para el caso de las muestras del stockwork que definen la isocrona, serían de origen mantélico con escasa influencia cortical. Este sería también el caso de la mineralización de Mn de Zalamea la Real, en la que el valor de  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  medido es de  $0.239 \pm 0.001$ .

### Bibliografía

- Almodóvar, G.R., Sáez, R., Pons, J.M., Maestre, A., Toscano, M. y Pascual, E. (1998): *Mineral. Deposita*, 33: 111-136.
- Birck, J.L., Roy Barman, M. y Capmas, F. (1997): *Geostandards Newsletter*, 20: 19-27.
- Frei, R., Nägler, T.F., Schönberg, R. y Kramers, J.D. (1998): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 1925-1936.
- Nesbitt, R.W., Pascual, E., Fanning, C.M., Toscano, M., Sáez, R. y Almodóvar, G.R. (1999): *Jour. Geol. Soc. (London)*: 156, 7-10.
- Nieto, J.M., Vogel, J. y Jagoutz, E. (1998): *Advances in Mass Spectrometry, vol. 14*, Karjalainen et al. eds. (CD-ROM), Elsevier, Amsterdam.
- Pereira, Z., Sáez, R., Pons, J.M., Oliveira, J.T. y Moreno, C. (1996): *Geogaceta*, 20, 1609-1612.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999): *Mineral. Deposita*, 34: 549-570.
- Shirey, S.B. y Walker, R.J. (1998): *Ann. Rev. Earth Planet. Sciences*, 26: 423-500.