



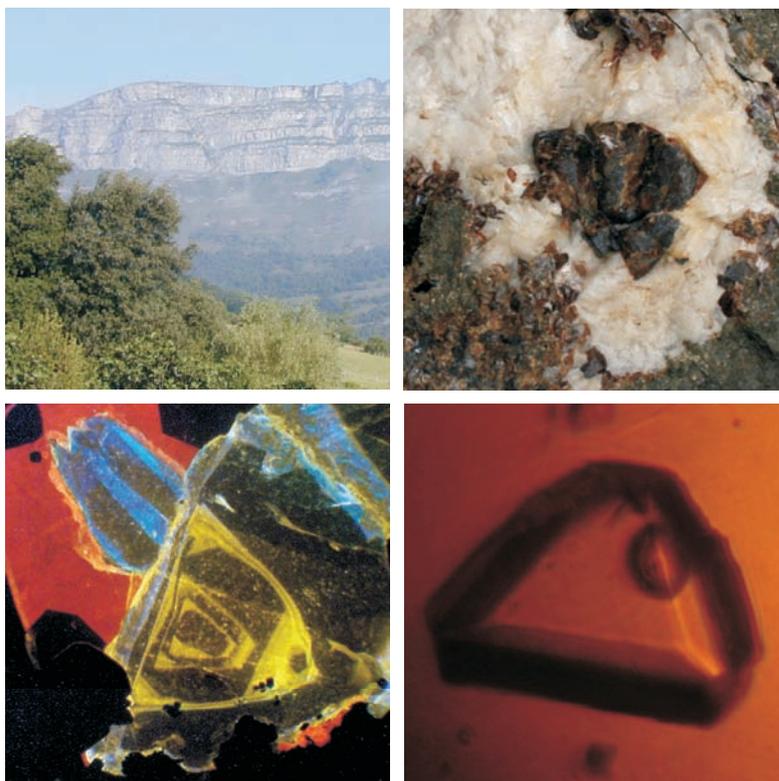
Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

MINERALIZACIONES DE Zn-Pb ASOCIADAS A LOS DIAPIROS DE MURGUÍA Y ORDUÑA (CUENCA VASCO-CANTÁBRICA)



Tesis doctoral
Joaquín Perona Moreno

Directores:
Esteve Cardellach López
Àngels Canals Sabaté

Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia
Departament de Geologia
Facultat de Ciències
2016

UAB

Universitat Autònoma de Barcelona

Fotografías de la portada, de izquierda a derecha y de arriba a abajo:

- Calizas de Subijana, vistas desde el indio de Paúl.
- Esfalerita (tamaño del cristal: 2 cm) asociada a dolomita, nivel de sulfuros masivos de Paúl, muestra DO-04-01.
- Esfalerita catodoluminiscente (tamaño del cristal: 1,5 mm) en un pequeño filón asociado a un nivel de sulfuros masivos en Altube, muestra ALT-2 198,30.
- Inclusión fluida (tamaño: 60 μm) en esfalerita de Montaleón, muestra DO-03-06.

Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia

Departament de Geologia



Universitat Autònoma
de Barcelona

MINERALIZACIONES DE Zn-Pb ASOCIADAS A LOS DIAPIROS DE MURGUÍA Y ORDUÑA (CUENCA VASCO-CANTÁBRICA)

Memoria presentada por Joaquín Perona Moreno para optar al grado de doctor en Geología de la Universitat Autònoma de Barcelona. El trabajo recogido en esta memoria ha sido codirigido por Esteve Cardellach López, catedrático del Departament de Geologia de la Universitat Autònoma de Barcelona, y por Àngels Canals Sabaté, profesora titular del Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada de la Universitat de Barcelona.

Bellaterra, Julio de 2016

Joaquín Perona Moreno

Esteve Cardellach López

Àngels Canals Sabaté

Todo lo que tengo que decir de las piedras es bueno:
son pacientes, posan muy bien, son muy agradecidas...

Joaquín Reyes.
Entrevista con motivo de la publicación del libro *Realidad a la piedra*.
Las Noticias de La 2,
23 de septiembre de 2013

Dedicado a mis padres, a Dolo y a Sofia.

ÍNDICE

Agradecimientos.....	3
Lista de abreviaturas.....	5
Resumen.....	7
Abstract.....	9
Introducción.....	11
Capítulo 1: Los depósitos de Zn-Pb-Ba-Sr asociadas a diapiros.....	17
Capítulo 2: La Cuenca Vasco-Cantábrica.....	57
Capítulo 3: Estratigrafía y sedimentología en el entorno de los diapiros de Murguía y Orduña.....	73
Capítulo 4: Mineralizaciones asociadas a diapiros en la CVC: petrografía y mineralogía.....	103
Capítulo 5: Caracterización de la materia orgánica.....	147
Capítulo 6: Estudio de los fluidos asociados a las mineralizaciones.....	171
Capítulo 7: Isotopía estable y radiogénica.....	203
Capítulo 8: Conclusiones y modelo genético.....	245
Bibliografía.....	255
APÉNDICES	
Apéndice I: Fotografías de muestras de mano y microscopía.....	I
Apéndice II: Tablas.....	LXI
Apéndice III: Histogramas BR0 (%).....	LXXXVII
Apéndice IV: Sondeos y cortes.....	CIII

Agradecimientos

Durante la elaboración de esta tesis, la lista de personas que me han aportado consejos, ideas y sugerencias es larga, pero intentaré al menos acordarme de todos aquellos cuyas aportaciones han sido fundamentales.

En primer lugar, quiero destacar la excelente dirección de los Drs. **Esteve Cardellach** y **Àngels Canals**. Les agradezco todo su esfuerzo y paciencia durante el largo camino que ha supuesto este trabajo.

Otra aportación fundamental ha sido la del Dr. **Fidel Grandia**, actualmente en Amphos 21 Consulting. A él le debo un gran número de valiosas ideas, aportaciones y sugerencias durante los inicios de las investigaciones.

La colaboración del Dr. **Eudald Maestro**, antiguo profesor de la Unitat d'Estratigrafia de la UAB, fue fundamental en el estudio de la estratigrafía y sedimentología en las inmediaciones del diapiro de Murguía.

He recibido aportaciones y consejos muy útiles de la Dra. **Mercè Corbella**, de la Unitat de Cristal·lografia i Mineralogía de la UAB y el Dr. **David Gòmez**, de la Unitat de Petrologia i Geoquímica de la UAB, no sólo a nivel científico sino también personal.

Quisiera agradecer a los Drs. **Manel Labrador** y **Esperança Tauler**, del Departament de Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals de la UB, su ayuda para la interpretación de los difractogramas de RX, y al Dr. **Joaquín Proenza**, también del Departament de CMiDM de la UB, su gran amabilidad al cederme una de sus sesiones de Microsonda, durante la cual se realizó un descubrimiento fundamental para el desarrollo de esta tesis.

También querría agradecer al Dr. **Albert Soler**, del Departament de Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals de la UB su disposición y buenos consejos. Fue él

quien me dirigió ha los Drs. Cardellach y Canals cuando le pedí orientación para iniciar estudios doctorales. Tampoco he de olvidar a la Dra. **Àngels Piqué**, antigua compañera de estudios doctorales y de despacho, a la que agradezco su apoyo y ánimos para que siguiera adelante.

El personal del EVE (Ente Vasco de la Energía) nos brindó una ayuda inestimable durante las campañas de campo. Por eso quiero mencionar aquí a **Alex Franco**, **Luís Muñoz**, **Ángel Garrote**, **Juan Luis Gutiérrez** y especialmente a **Juan García**. Sin su colaboración, hubiera sido prácticamente imposible localizar los indicios y antiguas explotaciones mineras. También debo agradecerles el acceso al material de sondeo de Altube, que ha sido fundamental en el desarrollo de este trabajo.

También debo agradecer al personal de los laboratorios de lámina delgada de la UAB y de la UB, y al personal de los SCT (ahora CCiT) de la UB su buena disposición, especialmente a los técnicos de espectrometría de masas isotópicas, **Rosa Maria Marimón**, **Eva Aracil**, **Pilar Teixidor** y **Pilar Rubio**.

Me gustaría destacar la gran acogida que recibí durante mi estancia en el ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans). En especial, quiero agradecer la gran ayuda recibida del Dr. **Jean-Robert Disnar**, no sólo en las cuestiones científicas, sino también logísticas. A la Dra. **Fatima Laggoun-Défarge** le debo no sólo sus valiosos consejos y orientación en las cuestiones académicas, sino también su amabilidad y apoyo. **Marielle Hutton**, responsable del laboratorio de preparación de muestras, fue extremadamente amable y me facilitó en todo momento el acceso a las instalaciones científicas.

Al Dr. **Salah Bouhlef**, del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad Tunis El Manar y al Dr. **Jaloul Bejaoui**, actualmente profesor en el Institut Supérieur des Sciences et des Technologies de l'énergie de Gafsa, les agradezco su estupenda acogida y amabilidad durante la campaña de campo llevada a cabo en Túnez el año 2008, en el marco del proyecto AECI A/9978/07 "Los yacimientos de Pb-Zn-Ba asociados a diapiros triásicos: comparación entre los yacimientos de Túnez y los de la Cuenca Vasco-Cantábrica".

A nivel general, siempre me he sentido muy apoyado por los compañeros de la Unidad de Cristal·lografía i Mineralogía de la UAB y del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la UB.

Finalmente, he de agradecer especialmente el apoyo y paciencia de mis **padres** y de **Dolo**.

El proceso de investigación que ha conducido a la elaboración de esta tesis se inició el año 2000, gracias al proyecto PB 1998-0901 titulado: "Origen y evolución de fluidos en estructuras diapíricas de la Cuenca Vasco-Cantábrica y su relación con mineralizaciones de Zn-Pb".

Lista de abreviaturas

Bit: betún
CVC: Cuenca Vasco-Cantábrica
E: Este
EAO: Evento Anóxico Oceánico
Fm: Formación
FS: Filosilicatos
m.o.: materia orgánica
MVT: Mississippi Valley - type
N: Norte
O: Oeste
S: Sur
SRB: sulfatorreducción bacteriana
SRT: sulfatorreducción térmica
ZCT: Zona Carbonatada de Transición

Las abreviaturas de los minerales corresponden a las recomendadas por Whitney y Evans (2010):

Ab: Albita
Anh: Anhidrita
Ank: Ankerita
Brt: Barita
Cal: calcita
Clt: celestina
Ccp: Calcopirita
Chl: Clorita
Dol: dolomita
Gn: galena
Gp: yeso
Ill: illita
Kln: caolinita
Kfs: feldespato potásico
Mrc: marcasita
Ms: moscovita
Pl: plagioclasa
Py: piritita
Qz: cuarzo
Sp: esfalerita
Tur: turmalina

Resumen

La Cuenca Vasco-Cantábrica (CVC) se formó durante el episodio de *rifting* del Mesozoico entre las placas Europea e Ibérica (Vergès y García-Senz, 2001). El registro estratigráfico Mesozoico incluye rocas sedimentarias desde el Triásico hasta el Cretácico Superior. Durante el Cretácico Inferior, la intensa actividad tectónica dió como resultado la acumulación de una potente secuencia de sedimentos. En las regiones alrededor de los depocentros, las evaporitas del Triásico generaron estructuras diapíricas (García-Mondéjar et al., 1996), activas desde el Cretácico Inferior hasta el Campaniense. Posteriormente, se reactivaron durante la compresión Alpina (Paleoceno-Eoceno).

En dos de estas estructuras, los diapiros de Murguía y Orduña, existen mineralizaciones de Zn-Pb. Encajan en sedimentos siliciclásticos del Albiense superior (Fm. Valmaseda), y rocas carbonatadas del Cenomaniense superior (Serie Rítmica Cenomaniense) y del Turoniense (Margas de Zuazo, Calizas de Gárate), así como en una franja de rocas carbonatadas en la zona de contacto que tienen afinidad con la litología conocida como *cap rock*. Las mineralizaciones consisten en filones y cuerpos estratoligados, constituidos por esfalerita, galena, pirita, barita, dolomita, calcita y cuarzo. Se ha reconocido la presencia de materia orgánica (betunes sólidos) asociada espacialmente a los sulfuros en prácticamente todas las localidades. Los fluidos mineralizantes consisten en salmueras de hasta un 26% en peso equivalente de NaCl, con unas relaciones de halógenos compatibles con disolución de halita (Grandia et al., 2003). Los datos microtermométricos de las inclusiones fluidas, la madurez de la materia orgánica y los geotermómetros isotópicos indican temperaturas de formación entre 160 y 200°C.

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en esfalerita y galena (+4,1 a +14,6‰) y barita (+16,2 a +24,3‰) son compatibles con la reducción de los sulfatos evaporíticos del Triásico (+13,5 a +17,4‰). En la pirita, la mayoría de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ están entre +3,4 y +28,8‰. Los carbonatos asociados a la mineralización presentan unos valores $\delta^{13}\text{C} / \delta^{18}\text{O}$ menores respecto a los carbonatos marinos de la CVC. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos (hasta

-14‰) indican una fuente de carbono relacionada con materia orgánica, mientras que la variación de $\delta^{18}\text{O}$ (de +17,7 a +27‰) se explica mediante la interacción de los fluidos con las distintas litologías encajantes (siliciclástica o carbonatada).

En la zona de contacto del diapiro de Murguía, se ha identificado una franja de carbonatos brechificados, de hasta 50 m de potencia interpretada como un antiguo *cap rock*. Está constituida principalmente por dolomita, con unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ negativos (hasta -20‰) y una $\delta^{18}\text{O}$ alrededor de +25‰. Sin embargo, estos valores isotópicos iniciales han sido modificados tras la circulación de los fluidos mineralizantes.

Uno de los rasgos distintivos de las mineralizaciones peridiapíricas es la relación entre la formación del *cap rock* y los sulfuros. Sin embargo, tanto las relaciones texturales entre la materia orgánica y los sulfuros como la composición isotópica de los carbonatos, sugieren que las mineralizaciones no están relacionadas con la génesis del *cap rock*.

Las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las fases carbonatadas varían de 0,70801 a 0,70949 en las mineralizaciones encajadas en carbonatos y de 0,70986 a 0,71202 cuando el encajante es la Fm Valmaseda. Esta relación sugiere que los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el fluido fueron tamponados por la litología del encajante. Los valores de los isótopos de plomo en galenas son homogéneos, y están dentro del rango de los depósitos MVT encajados en Cretácico de la CVC (Velasco et al., 1996) sugiriendo una fuente de los metales similar a escala de cuenca.

Abstract

The Basque Cantabrian Basin (BCB) is related to rift systems that developed between the European and Iberian plates during the Mesozoic (Vergès and García-Senz, 2001). The Mesozoic stratigraphic record includes sedimentary rocks from Triassic up to Upper Cretaceous ages. The intense fault activity during the rifting led to the deposition of a very thick succession of sedimentary rocks, mainly during the Early Cretaceous. Evaporite diapirs consisting of Upper Triassic rocks developed in the regions surrounding the depocenter, and were active from Early Cretaceous to Campanian ages. During the Alpine compression (Palaeocene-Eocene) the halokinesis was reactivated.

Stratabound Zn-Pb deposits are known to occur in association with the Orduña and Murguía diapirs, which are located SW of the BCB. The host rocks are sandstones of Upper Albian ages (Valmaseda Formation) and carbonates of Cenomanian and Turonian ages (Rhythmic Cenomanian Series, Zuazo Marls and Gárate Limestones). The mineralizations are also hosted in a carbonated rocks band in the diapiric contact, which are related to the cap rock lithology. The mineralizations consist on veins and stratabound bodies of sphalerite, galena, pyrite, barite, dolomite, calcite and quartz. Organic matter as solid bitumen is ubiquitous and spatially related to sulphide minerals. Sulphide stage fluid was a brine up to 26 wt % NaCl equivalent salinity with halogen ratios compatible with halite dissolution (Grandia et al., 2003). Thermal indicators (fluid inclusion, organic matter data and isotope geothermometry) show formation temperatures between 160°C and 200°C.

$\delta^{34}\text{S}$ values of sphalerite and galena (+4,1 a +14,6‰) and barite (+16,2 a +24,3‰) are compatible with evaporite sulphate reduction of Triassic age (+13,5 a +17,4‰). $\delta^{34}\text{S}$ of most pyrite samples range between +3,4 and +28,8‰. Carbonates associated to sulphides show lower $\delta^{13}\text{C} / \delta^{18}\text{O}$ values than the Mesozoic marine carbonates of the BCB. The low $\delta^{13}\text{C}$ values (up to -14‰) indicate a carbon source related to organic

matter, whereas variations in $\delta^{18}\text{O}$ (from +17,7 to +27‰) are explained from fluid interaction with different host rock lithologies (silicilastics and carbonates).

In the Murguía diapir, a brecciated carbonate band (up to 50 m thick) at the contact zone has been interpreted as a cap rock-related lithology. Isotopic composition of carbonates shows $\delta^{13}\text{C}$ negative values (up to -20‰) and a $\delta^{18}\text{O}$ of about +25‰. Those original values have been modified to higher $\delta^{13}\text{C}$ and lower $\delta^{18}\text{O}$ values after the circulation of hydrothermal fluids, related to ore formation. However, textural relationship between organic matter and sulphides and carbonate isotope data point to ore precipitation unrelated to cap rock formation.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of gangue carbonates range from 0,70801 a 0,70949 when host rocks are carbonates and from 0,70986 to 0,71202 when mineralizations are hosted in siliciclastics. This relationship suggests that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the fluid was buffered by host lithologies, in agreement with the $\delta^{18}\text{O}$ data conclusions. Pb isotope values in galena are homogeneous and fall within the Cretaceous field defined for other MVT deposits in the BCB (Velasco et al., 1996), pointing to similar source rocks for the metals at basin scale.

Introducción y objetivos

En la Cuenca Vasco-Cantábrica (CVC en adelante) se encuentran las mineralizaciones de Zn-Pb más importantes de la Península Ibérica. Dichas mineralizaciones encajan en materiales del Cretácico Inferior, y las más destacadas son Reocín (60 Mt) en Cantabria, Troya (4 Mt) y Legorreta (0,2 Mt) en Guipúzcoa y Txomin (3 Mt) en Vizcaya, con leyes de Zn que van del 7 al 12%. La mayoría de estos depósitos son del tipo Mississippi Valley (MVT), aunque algunos parecen corresponder al tipo Sedex, como mina Troya (Velasco et al., 1994). Otro tipo de mineralizaciones de menor desarrollo y menos conocidas, también de Zn-Pb, aparecen asociadas a estructuras diapíricas de materiales triásicos que atraviesan sedimentos cretácicos e incluso terciarios. Las más interesantes, desde el punto de vista económico, son las de los diapiros de Orduña y Murguía (provincias de Vizcaya y Álava, respectivamente). A pesar de que se trata de un tipo de depósitos de bajo tonelaje, fueron exploradas (geoquímica de suelos y sondeos) por las compañías Outokumpu Minera España (OME) y Ente Vasco de Energía (EVE) entre los años 1996 y 2000. Una buena parte del presente trabajo se ha realizado a partir del material de sondeo proporcionado por dichas compañías.

La relación entre mineralizaciones de Zn-Pb y las formaciones diapíricas salinas de edad Triásica es bien conocida, especialmente en el Norte de África (Túnez y Argelia), pero también en la Cuenca del SE de Francia (Rouvier et al, 1985; Orgeval et al., 1986; Charef y Sheppard, 1987; Montacer et al., 1987; Orgeval, 1994). Otra región donde las estructuras diapíricas presentan mineralizaciones de Zn y Pb es al N del Golfo de México (región que aparece referida en la bibliografía como *Gulf Coast*, y que traduciremos en este trabajo como Costa del Golfo). En este caso, los diapiros están constituidos por evaporitas de edad Calloviense (Jurásico Medio), y en algunos de ellos se han descrito concentraciones de sulfuros potencialmente interesantes desde un punto de vista económico (Kyle y Price, 1986; Posey et al., 1987, 1994; Posey y Kyle, 1988; Kyle y Posey, 1991; Saunders y Swann, 1994).

Hasta la fecha, los modelos propuestos para la formación de los depósitos de Zn-Pb relacionados con diapiros implican la participación de salmueras de cuenca, fluidos

superficiales de baja temperatura e hidrocarburos (Rouvier et al., 1985; Posey y Kyle, 1988; Kyle y Posey, 1991; Posey et al., 1994; Sheppard et al., 1996). Es interesante señalar que la presencia de hidrocarburos es una característica observada no solo en los depósitos asociados a diapiros, sino también en muchos depósitos MVT. En el caso de los diapiros, los hidrocarburos están implicados en la formación de azufre nativo y al menos en parte de los sulfuros metálicos, participando en los procesos de reducción bacteriana o termoquímica del sulfato evaporítico (ej: Montacer et al., 1987; Posey y Kyle, 1988; Sassen et al., 1988; Orgeval, 1994). Algunos autores han sugerido una clasificación propia para los depósitos asociados a diapiros (p. ej. Bouhleb et al., 2007), en base a algunas características exclusivas, no se puede negar su similitud con los depósitos MVT, tanto en las condiciones de formación como en las composiciones de los fluidos mineralizantes (Price y Kyle, 1983; Rouvier et al., 1985; Kyle y Posey, 1991; Posey et al., 1994). De hecho, existe una estrecha relación entre el diapirismo y la formación de algunos depósitos MVT (Barbanson, 1987): por ejemplo, la Mina Troya se localiza hacia el flanco norte del domo de Mutiloa. Otro punto en común entre ambos tipos de mineralizaciones es que aquellas regiones donde existen mineralizaciones peridiapíricas también existen depósitos MVT (Cuenca del Mississippi, N de África o la CVC).

La presencia de importantes mineralizaciones de Zn-Pb asociados a diapiros en el N de África, región geológicamente similar a la CVC, confiere a las estructuras diapíricas del N de la Península Ibérica un interesante potencial metalogenético. Por todo ello, los objetivos de esta tesis se han centrado en los siguientes aspectos:

- 1) Establecer las condiciones de formación de las mineralizaciones de Zn-Pb asociadas a los diapiros de Murguía y Orduña.
- 2) Investigar la posible relación entre las mineralizaciones asociadas a diapiros de la CVC y los depósitos MVT de la misma cuenca (Reocín, Txomin, Troya, Legorreta...).
- 3) Estudiar la posible relación entre las mineralizaciones y la presencia de materia orgánica.
- 4) Estudiar las características (geológicas, mineralógicas y geoquímicas) de estructuras diapíricas aparentemente estériles con el fin de averiguar las causas que influyen en la ausencia de mineralizaciones. Para ello se ha tomado como ejemplo el diapiro de Villasana de Mena (Burgos), próximo a los de Murguía y Orduña.

Para el desarrollo de estos objetivos, se ha llevado a cabo un trabajo de investigación que ha abarcado diferentes ámbitos y escalas (representada gráficamente en la figura 0.1):

1. Investigación bibliográfica sobre los depósitos peridiapíricos.

2. Trabajo de campo

- Realización de un estudio estratigráfico, con levantamiento de columnas, con el fin de establecer la distribución de las formaciones estratigráficas en el entorno peridiapírico.
- Realización de cortes y esquemas a partir de los datos.

- Muestreo de los materiales encajantes alrededor de los diapiros de Murguía, Orduña y Villasana de Mena. Muestreo de las mineralizaciones en escombreras y antiguas labores mineras.
- Muestreo de las mineralizaciones peridiapíricas de Fedj-el-Adoum y Bou Khil (Túnez).
- Muestreo de los testigos de sondeo, correspondientes a indicios en los diapiros de Murguía y Orduña.

3. Trabajo de laboratorio

Se ha dividido en cuatro fases:

Fase 1. Estudio de la mineralogía y de las relaciones texturales, tanto de las menas como de las gangas, con el fin de determinar las diferentes fases minerales, así como las relaciones mutuas entre ellas. Para ello se han utilizado las siguientes técnicas:

- Microscopía óptica de luz transmitida y luz reflejada en láminas delgadas con pulido metalográfico.
- Catodoluminiscencia.
- Difracción de Rayos X.
- Microscopía electrónica y microsonda.

Fase 2. Caracterización de los fluidos atrapados en inclusiones mediante:

- Medidas microtermométricas: realizadas en inclusiones fluidas en las fases transparentes. Permiten conocer la temperatura mínima de formación de los minerales así como la salinidad de los fluidos mineralizantes.
- Análisis de halógenos (Cl, Br) y otros solutos (K, Na, Li) mediante *crush-leach* para conocer la evolución y origen de los fluidos mineralizantes.
- Espectrometría Raman para la caracterización de las fases gaseosas atrapadas en las inclusiones fluidas.

Fase 3. Análisis de los isótopos estables de S en sulfatos y sulfuros y de C y O en carbonatos, y radiogénicos de Pb en galena y de Sr en carbonatos para averiguar el origen de los fluidos y la trayectoria seguida por los mismos dentro de la cuenca sedimentaria.

Fase 4. Estudio de la materia orgánica: la presencia de betunes en las rocas encajantes de la mineralización confiere un gran interés a la caracterización de la materia orgánica. Para ello se han llevado a cabo:

- Estudio de la reflectancia para conocer el grado de maduración alcanzado por los betunes.
- Cromatografía Rock-Eval, que permite conocer el grado de maduración de la materia orgánica, y aporta pistas sobre el tipo de materia orgánica original.

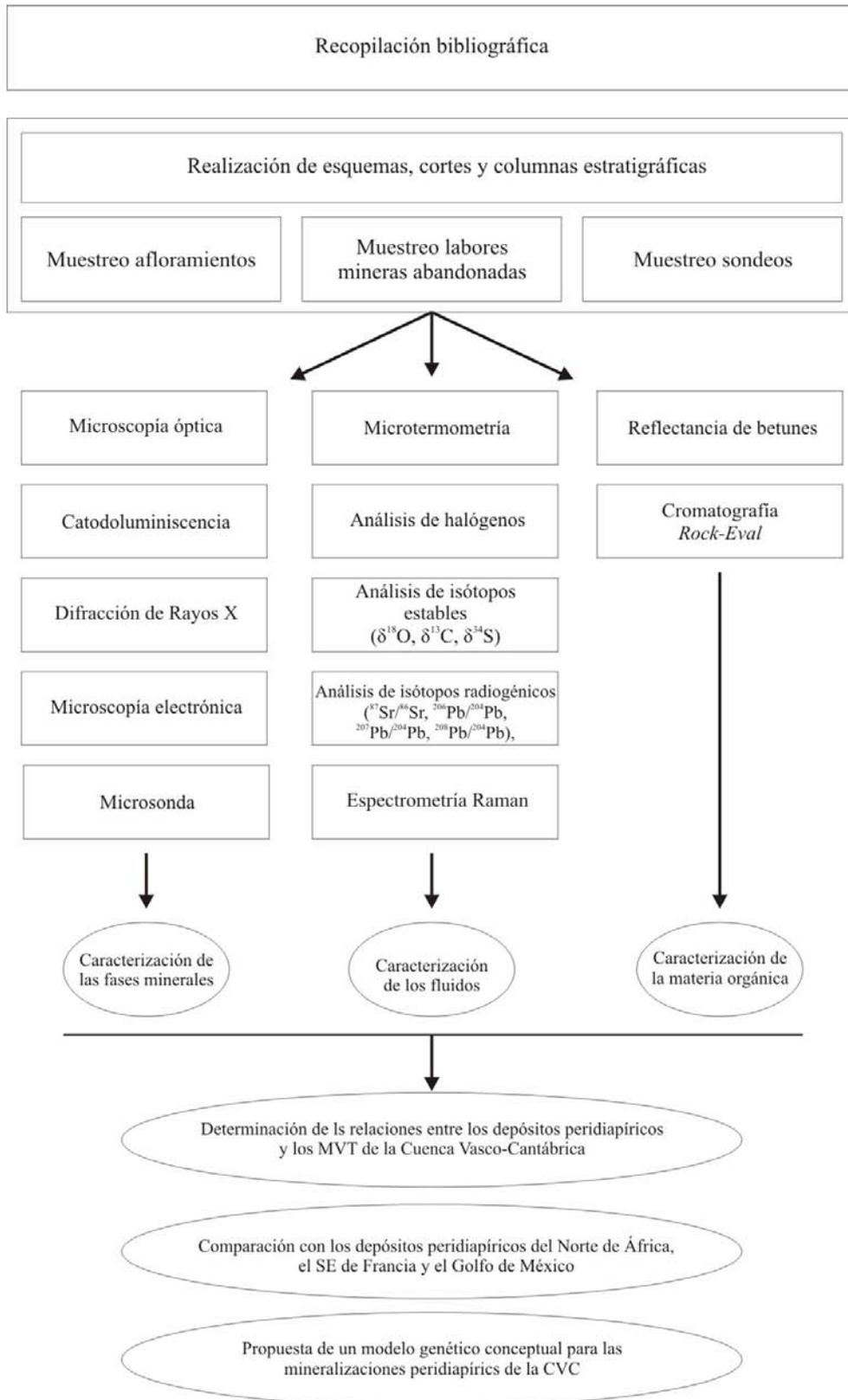


Figura 0.1. Esquema del trabajo realizado.

4. Conclusiones

- Integración e interpretación de los datos y desarrollo de un modelo genético para las mineralizaciones estudiadas.

Establecimiento de las posibles relaciones entre estas y los depósitos MVT de la CVC, así como las analogías existentes respecto a los depósitos asociados a diapiros otras zonas conocidas.

Todo este trabajo ha dado lugar a la memoria de esta tesis, que se ha dividido en 8 capítulos. El primero consiste en un trabajo de investigación bibliográfico que recopila la información disponible sobre los depósitos de Zn-Pb asociados a diapiros en las regiones del Norte de África, la Cuenca del SE de Francia y la Costa del Golfo. El segundo capítulo, también de naturaleza bibliográfica, pretende ofrecer una descripción de las características estructurales y la historia geológica de la CVC, en la que se incluyen los diapiros salinos. También se describen las mineralizaciones de Zn-Pb y Fe existentes en la CVC, mayoritariamente de tipo MVT, y que constituyen una región metalogénica. El tercer capítulo recoge el trabajo sobre estratigrafía y sedimentología en el entorno de los diapiros; se ha realizado la descripción detallada de los diapiros de Orduña, Murguía y Villasana de Mena, y recoge los resultados del trabajo de campo: estudio petrográfico y estratigráfico de los materiales encajantes en el entorno de los diapiros estudiados. En el cuarto capítulo se ofrece una descripción de las mineralizaciones asociadas a diapiros en la CVC, y se describen las labores mineras y los indicios, entre los que se incluye también la mina de Barambio, como ejemplo de depósito no asociado a diapiros pero localizado en las inmediaciones. Para cada localidad se ha realizado una descripción petrográfica y mineralógica a escala macroscópica (muestra de mano) y microscópica (lámina delgada). En el quinto capítulo se estudian los betunes asociados a las mineralizaciones peridiapíricas de la CVC a partir de la reflectancia y la cromatografía *Rock-Eval* de los mismos, incluyendo un resumen bibliográfico sobre betunes asociados a mineralizaciones. El sexto capítulo trata del estudio de las inclusiones fluidas mediante microtermometría, espectrometría Raman, y del análisis mediante *Crush-Leach* de cationes y aniones en los fluidos. En el capítulo séptimo, se lleva a cabo el estudio de los isótopos estables de S, C y O de sulfuros, sulfatos y carbonatos asociados a las mineralizaciones, y de los isótopos radiogénicos de Sr y Pb en carbonatos y galena, respectivamente. Para finalizar, el capítulo octavo desarrolla una propuesta de un modelo conceptual para explicar la formación de los depósitos peridiapíricos de la CVC.

Capítulo 1.

Los depósitos de Zn-Pb-Ba-Sr asociadas a diapiros

1.1. Introducción

Tradicionalmente, los diapiros han sido objeto de interés en relación con la exploración de hidrocarburos y el aprovechamiento de las sales. Sin embargo, ya a finales del siglo XIX, se advirtió de la estrecha relación entre determinadas concentraciones de Zn-Pb y los diapiros salinos del Norte de África (de Launay, 1913, en Sheppard et al., 1996). Las mineralizaciones asociadas a dichos diapiros fueron explotadas durante la primera parte del siglo XX, pero a partir de los años 30 su interés decayó (Rouvier et al., 1985) y fueron abandonadas hasta los años 80, momento en que el que volvieron a recibir atención, como atestiguan diferentes publicaciones aparecidas desde entonces. Mineralizaciones de este tipo también fueron observadas en la Costa del Golfo (Hanna y Wolf, 1934; en Sheppard et al., 1996), y aunque han sido bien estudiadas, nunca han sido objeto de explotación. Las mineralizaciones de este tipo localizadas en la Cuenca Vocontiense (SE de Francia) han recibido muy poca atención. El caso de la CVC es parecido, ya que en esta región no existen estudios detallados de las mineralizaciones de Zn-Pb asociadas a diapiros.

Las mineralizaciones de metales base asociados a diapiros constituyen un grupo de depósitos de bajo tonelaje (típicamente de 10 a 15 Mt) y leyes comprendidas entre el 5 y el 15% de Zn+Pb, donde el Zn es más abundante que el Pb. Ejemplos destacados son los depósitos de Fedj-el-Adoum, de 3 Mt con 6% Zn y 2% Pb (Sheppard et al., 1996) y Bou Grine, de 7,3 Mt con 9,7% Zn y 2,4% Pb (Orgeval et al., 1986), ambos en Túnez, y Hockley, de 13 Mt con 3,1% Zn + Pb (Kyle y Posey, 1991) en Texas (EE.UU). La paragénesis típica consiste en pirita, marcasita, esfalerita, galena y barita, además de pirrotina y celestina en algunos depósitos. Entre los metales traza destacan Ag, Cd, Cu y Hg (Posey et al., 1994; Sheppard et al., 1996). Esta asociación mineral es muy similar a la de los depósitos estratoligados tipo MVT. Algunos autores han afirmado que los depósitos peridiapíricos merecen una clasificación propia (p. ej. Kyle y Posey, 1991) e incluso les han asignado la denominación *peridiapiric-type* (PDT) *Pb-Zn deposit*

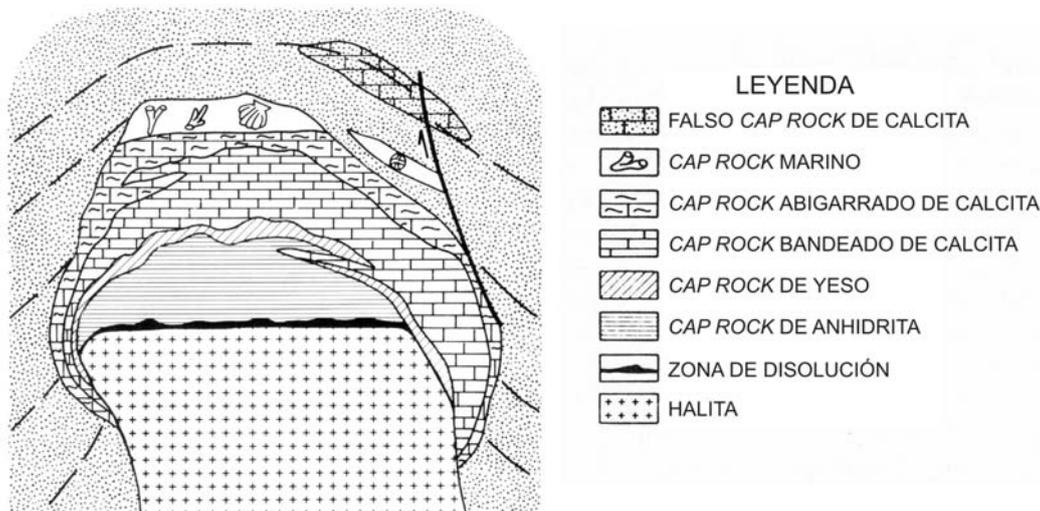


Figura 1.1. Corte esquemático del *cap rock* de un diapiro salino, con la secuencia ideal de los diferentes litotipos (Posey y Kyle, 1988).

(Bouhleb et al., 2007), en base algunas características exclusivas, como a) la presencia de azufre nativo o celestina, generalmente ausente en los depósitos MVT, o b) el tipo de encajante, que además de los sedimentos peridiapíricos incluye el *cap rock*, litología exclusiva del entorno diapírico. Sin embargo, la tendencia actual considera que están dentro del grupo de depósitos MVT (p. ej. Marques de Sá, 2008; Abidi et al. 2010; Bouhleb et al., 2016).

1.2. El *cap rock*

El *cap rock* es una litología que se desarrolla sobre determinados diapiros, como consecuencia de procesos que implican actividad bacteriana y circulación de fluidos acuosos e hidrocarburos. Su secuencia típica consiste en una zona superior de calcita, una zona intermedia de yeso y una zona inferior de anhídrita que descansa directamente sobre la masa de halita (figura 1.1). Todos los *cap rocks* constan de la zona anhídrita, pero las zonas de yeso y calcita pueden estar ausentes (Posey et al., 1994). En la costa del Golfo, este tipo de estructuras aparecen en un 65% de los diapiros y en la zona *onshore* se ha comprobado que alcanzan potencias de hasta 400 m, de los cuales 70 pueden corresponder a zona de calcita (Posey y Kyle, 1988). También se han documentado *cap rocks* en los diapiros del Norte de África, pero no son tan completos ni tan bien desarrollados como en la Costa del Golfo (Sheppard et al., 1996).

La formación del *cap rock* implica la presencia de un importante volumen de fluido. Kyle y Posey (1991) estimaron que para generar un *cap rock* con una zona de calcita de 30 m y una de anhídrita de 300 m en un diapiro de 2 km de diámetro, son necesarios al menos 124 km³ de agua, lo que representa una relación agua/roca (de 120:1).

Cronológicamente, la formación del *cap rock* se inicia con la zona de anhídrita. Posteriormente, y a expensas de la anhídrita, se genera la zona superior de calcita. Por

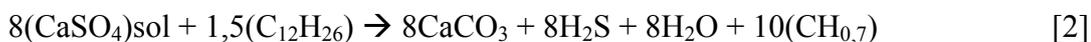
último, tiene lugar la formación de la zona intermedia de yeso, reemplazando parcialmente las zonas de calcita y anhidrita. Durante el proceso de formación de cualquiera de estas zonas, pueden incorporarse fragmentos de roca procedentes de los sedimentos adyacentes.

Cap rock de anhidrita: se forma cuando fluidos subsaturados en NaCl circulan a lo largo de la interfase sal-sedimento y disuelven la halita en el techo del diapiro, pero también, y de manera limitada, en los flancos. La anhidrita incluida en la halita (hasta un 5% en volumen) es menos soluble y se acumula como residuo, formando una roca generalmente bandeada como consecuencia de los sucesivos ciclos de disolución y acumulación. Cada uno de estos ciclos forma una nueva banda por debajo de la anterior, de manera que el *cap rock* de anhidrita se genera de techo a base, con los niveles de anhidrita más antiguos en la parte superior y los niveles progresivamente más jóvenes hacia la base. Junto a la anhidrita, también se acumulan otros minerales incluidos en la halita, como cuarzo, dolomita, magnesita, feldespatos o arcillas (Kyle et al., 1987; Kyle y Posey, 1991; Sheppard et al., 1996).

Cap rock de calcita: la zona de calcita es muy compleja, y está situada sobre el *cap rock* de anhidrita, a expensas de la cual se forma. Así lo sugieren los pseudomorfo de anhidrita descritos en los *cap rocks* de calcita de la Costa del Golfo (Posey y Kyle, 1988) y del Norte de África (Orgeval, 1994). Este reemplazamiento sería el resultado de la reducción del sulfato en presencia de hidrocarburos (tanto gaseosos como líquidos). A su vez, la reducción parece ser de naturaleza bacteriana, como sugiere la biodegradación observada en los hidrocarburos asociados al *cap rock*. Las temperaturas de homogenización obtenidos en algunos *cap rock* de la Costa del Golfo son compatibles con dicha actividad bacteriana, ya que están por debajo de 80°C (Prikryl et al., 1988; Saunders y Swann, 1994).

La zona de calcita también se genera según una secuencia estratigráfica inversa, y la interfase anhidrita-calcita se desplaza hacia abajo a medida que se forma más calcita a expensas de la anhidrita (Prikryl et al., 1988; Posey y Kyle, 1988; Saunders y Swann, 1994).

Según Sheppard et al. (1996), las reacciones serían del tipo:



Estas reacciones son equivalentes a las propuestas por Posey y Kyle (1988), y en ellas es necesario que la anhidrita esté en disolución para que el sulfato sea reducido. En la reacción [2], el $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ sería una fórmula general para representar un petróleo, y el $\text{CH}_{0,7}$ representaría el producto bituminoso residual. Tanto el metano (reacción [1]) como el petróleo (reacción [2]) serían oxidados por la actividad bacteriana (aunque en algunos casos la oxidación podría tener lugar de manera termoquímica), dando como producto CO_2 , que a su vez evolucionaría a ácido carbónico, siendo posteriormente transformado en carbonato. Estos pasos intermedios se han obviado en las ecuaciones químicas. Además del carbono, una parte del hidrógeno del agua también podría proceder de la materia orgánica (Sheppard y Charef, 1986). El H_2S generado quedaría disponible para la precipitación de sulfuros y/o para ser oxidado a S nativo. Las reacciones de reducción propuestas para explicar la producción de carbonato, implican una pérdida de volumen

del 20%, lo que concuerda con el carácter brechoide y poroso observado en muchos carbonatos del *cap rock*.

En el *cap rock* de calcita se pueden distinguir las siguientes zonas:

- *Cap rock* abigarrado de calcita (*variegated calcite cap*, Posey y Kyle, 1988): denominado también *detritus-bearing calcite cap* (Sheppard et al., 1996). Presenta una textura brechoide, como consecuencia de múltiples episodios de fracturación, e incorpora numerosos fragmentos de rocas encajantes y sedimentos no litificados (carbonatos, areniscas y arcillas). Durante la formación del *cap rock* de calcita, y especialmente en sus etapas iniciales, puede producirse un exceso de CO₂, que se traduce en la disolución de importantes cantidades de carbonatos previamente formados. Esto explicaría las texturas brechificadas, las formas redondeadas de los clastos y las evidencias de sucesivos episodios de disolución-reprecipitación observados en el *cap rock* abigarrado de calcita. El tránsito hacia el *cap rock* bandeado de calcita es gradual, a medida que la contribución de sedimentos y el exceso de CO₂ disminuyen (Prikryl et al., 1988; Sheppard et al., 1996).
- *Cap rock* bandeado de calcita (*banded calcite cap rock*, Posey y Kyle; 1988): también denominado *zebra-textured zone calcite cap* o *true calcite cap* (Sheppard et al., 1996). Se localiza por debajo del *cap rock* abigarrado de calcita (figura 1.1), y está constituido por una roca carbonatada en la que se alternan capas oscuras y claras. Las bandas oscuras están constituidas por una primera generación de calcita de grano fino y pirita, mientras que las bandas claras corresponden a generaciones posteriores de calcita con un tamaño de grano más grueso, que reemplazan la calcita temprana. Igual que el *cap rock* de abigarrado de calcita, se observan múltiples episodios de brechificación y cementación, con venas de calcita cortando las bandas (Prikryl et al., 1988).

Existen otros dos tipos de carbonatos asociados a los domos salinos (figura 1.1), si bien no están relacionados directamente con la reducción *in situ* del sulfato, y no se les puede considerar como *cap rock* en sentido estricto:

- Falso *cap rock* de calcita (*false calcite cap rock*, Posey y Kyle, 1988): corresponde a sedimentos situados sobre el domo o adyacentes al mismo, cementados por calcita que ha precipitado a partir de fluidos procedentes del sistema diapírico. Por lo tanto, tienen la misma firma isotópica que el *cap rock* de calcita. Sheppard et al. (1996) opinan que el término "falso" es inapropiado, y usan en su lugar el término *perched calcite cap*.
- *Cap rock* marino de calcita (*marine calcite cap rock*, Posey y Kyle, 1988; Sheppard et al., 1996): consiste en calizas biogénicas desarrolladas sobre los domos submarinos, como consecuencia de la instalación de comunidades arrecifales que aprovechan el accidente topográfico del diapiro. En consecuencia, su formación es independiente de los fluidos del sistema diapírico, y aunque puede mostrar cierta influencia de éstos, su composición isotópica es principalmente marina.

Cap rock de yeso: Es la última zona del *cap rock* en formarse. Se localiza entre las zonas de anhidrita y calcita (figura 1.1) y presenta unos límites difusos. Se genera como consecuencia de la entrada de fluidos a lo largo del contacto calcita-anhidrita, lo que

provoca la precipitación de yeso tanto en la zona de anhidrita (por hidratación de la misma) como en la zona de calcita (reemplazando los carbonatos) (Posey y Kyle, 1988; Posey et al., 1994).

1.3. Mineralización

No existen clasificaciones de las mineralizaciones asociadas a diapiros que estén aceptadas de manera generalizada. Sheppard et al. (1996) intentaron establecer una clasificación general que englobara todos los depósitos asociados a diapiros. De acuerdo con la misma, existirían 8 categorías, que en realidad se podrían simplificar en función del tipo de encajante, en tan sólo tres: 1) mineralizaciones encajadas en el *cap rock* de anhidrita, 2) mineralizaciones encajadas en el *cap rock* de calcita y 3) mineralizaciones encajadas en las formaciones sedimentarias peridiapíricas.

1.3.1. Mineralizaciones encajadas en el *cap rock* de anhidrita

Las mineralizaciones encajadas en el *cap rock* de anhidrita están constituidas por cementos de sulfuros que reemplazan la anhidrita y rellenan cavidades. Son depósitos estratoligados, con una morfología y ley muy variable. Los sulfuros suelen ser coloformes, formando agregados botrioidales frecuentemente brechificados y cementados por generaciones posteriores de los mismos sulfuros. Predominan piritita y marcasita, acompañadas por esfalerita y galena, y localmente acantita, tetrahedrita y/o calcopiritita. Las mineralizaciones encajadas en el *cap rock* de anhidrita están especialmente bien desarrolladas en la región de la Costa del Golfo, en particular en los domos de Hockley (Kyle y Agee, 1988) y Winnfield (Ulrich et al., 1984). En el Norte de África se han documentado sulfuros diseminados en el *cap rock* de anhidrita del diapiro de Sakiet Sidi Youssef (Hatira et al., 1990).

1.3.2. Mineralizaciones encajadas en el *cap rock* de calcita

Sheppard et al. (1996) diferencian tres grandes grupos:

- Mineralizaciones bandeadas estratoligadas: asociadas exclusivamente al *cap rock* bandeado de calcita, constituyen cuerpos lenticulares de carácter reemplazante, con esfalerita botrioidal (coloforme), y cantidades menores de galena, piritita, marcasita así como varias generaciones de calcita y cuarzo. La morfología es muy similar a la descrita en el *cap rock* de anhidrita, si bien suele presentar una alternancia de bandas oscuras y claras de esfalerita, con potencia centimétrica, mimetizando el encajante de calcita bandeada. De manera alternativa, las bandas pueden estar constituidas por carbonatos y sulfatos en lugar de esfalerita, con bandas oscuras de lutitas negras, calcita o dolomita y piritita-marcasita, y bandas claras de calcita de grano grueso, barita, celestina, y en algunas localidades, estroncianita. En Fedj-el-Adoum constituye el tipo principal de mineralización (Charef y Sheppard, 1987, Bouhlel et al., 2007), y también aparece en Bou Grine (“mineralización tipo 1”, Orgeval et al., 1986). En el domo de Tatum (Mississippi), este tipo de mineralización está constituido exclusivamente por calcita, estroncianita y celestina, y ocupa una buena parte del *cap rock* de calcita bandeado (Saunders et al., 1988). Las figuras 1.2 y 1.3 muestran ejemplos de mineralizaciones bandeadas de esfalerita (Fedj-el-Adoum) y celestina (Bou Khil), respectivamente.

- Mineralizaciones en filones, *stockworks* o cuerpos masivos: están encajados en el *cap rock* de calcita, tanto en el abigarrado como en el bandeado. La mineralogía consiste en galena, esfalerita, calcita y celestina. Es un tipo bien representado en Fedj-el-Adoum (Charef y Sheppard, 1987, Bouhlel et al., 2007) y en la Costa del Golfo (Posey et al., 1994; Saunders y Swann, 1994).
- Mineralizaciones de azufre nativo: consiste en rellenos de cavidades, de carácter tardío, especialmente en la parte inferior del *cap rock* de calcita. Localmente, puede presentar texturas bandeadas (Bouhlel et al., 2007). Este tipo de mineralización, está muy bien desarrollada en los domos de la Costa del Golfo, donde llega a formar depósitos masivos, algunos de hasta 87 Mt, como en el domo de Boling, Texas (Kyle, 2000). En Túnez no existen depósitos de este tamaño y las concentraciones de azufre nativo sólo alcanzan una ley de hasta 2% en la parte basal del *cap rock* de calcita de Fedj-el-Adoum, en contacto con la zona de yeso (Sheppard et al, 1996, Bouhlel et al., 2007).

1.3.3. Mineralizaciones encajadas en las formaciones sedimentarias peridiapíricas

De acuerdo con Sheppard et al. (1996), se pueden diferenciar dos tipos de mineralización encajadas en los sedimentos peridiapíricos: mineralizaciones epigenéticas y mineralizaciones singenéticas. Las mineralizaciones epigenéticas son de Pb-Zn y consisten en *stockworks*, filones, diseminaciones y cuerpos semimasivos, encajadas en sedimentos peridiapíricos brechificados. Ejemplos notables han sido descritos en Bou Grine (tipos 4, 5 y 6 de Orgeval et al., 1986) y Fedj-el-Adoum (Charef y Sheppard, 1987). En la región de la Costa del Golfo, Posey et al. (1994) mencionan la presencia, de manera limitada, de sulfuros en los sedimentos peridiapíricos. Las mineralizaciones singenéticas, de tipo estratoligado, están constituidas por esfalerita de grano fino (20-200 μm) o botrioidal con cantidades menores de galena, pirita y marcasita, diseminados en fangos carbonatados ricos en materia orgánica. El único ejemplo corresponde al depósito de Bou Grine, donde alcanza una media de 10% de Zn+Pb en las proximidades de fallas sinsedimentarias. Inicialmente, fue interpretada como una mineralización de fondo marino, del tipo exhalativo (Charef y Sheppard, 1991; Orgeval, 1994; Sheppard et al., 1996). Trabajos más recientes defienden que en realidad la mineralización de Bou Grine no es singenética, sino epigenética, en base a criterios texturales que demuestran que la esfalerita reemplaza al encajante (Bouhlel et al., 2009)

1.4. Principales ejemplos de mineralizaciones de Zn-Pb asociadas a diapiros

Se han documentado depósitos de Zn-Pb asociados a los diapiros de la Costa del Golfo (S de los EE.UU.), el N de África (N de Túnez y NE de Argelia), la Cuenca Vocontiense (SE de Francia) y la CVC (NE de España). Las concentraciones metálicas de mayor tamaño y más numerosas se localizan en las dos primeras regiones, por lo que han recibido una mayor atención en la literatura científica.



Figura 1.2. Mineralización bandeada de Fedj-el-Adoum. Las bandas están constituidas por alternancias de esfalerita y dolomita. También se observan pequeñas cantidades de calcita de color blanco.



Figura 1.3. Mineralización bandeada de Bou Khil. Las bandas están constituidas por celestina y cantidades menores de siderita.

1.4.1. La región diapírica de la Costa del Golfo.

Estrictamente hablando, la cuenca de la Costa del Golfo comprendería únicamente la región *offshore* del norte del Golfo de México. Sin embargo, y en un sentido más amplio, el término también incluye las cuencas *onshore* localizadas en Texas, Louisiana y Mississippi. Este sentido amplio es el que se usa en todos los trabajos consultados sobre el tema.

La estructura y arquitectura de la cuenca en la región de la Costa del Golfo es bien conocida, gracias a los datos (sondeos y perfiles sísmicos) relacionados con la industria petrolera. Aunque existen algunas publicaciones tempranas (Hanna y Wolf, 1934; Feely y Kulp, 1957), el verdadero interés por este tipo de mineralizaciones se despertó en los años 80, lo que dio lugar a cierto número de publicaciones entre las que destacan Price et al. (1983); Ulrich et al. (1984); Kyle y Price (1986); Kyle y Agee (1988); Posey y Kyle (1988); Sassen et al. (1988); Saunders et al. (1988); Kyle y Posey (1991); Kyle y Ulrich (1993); Saunders y Swann (1994) y Posey et al. (1994).

1.4.1.1. Geología de la cuenca

La cuenca de la Costa del Golfo consiste en una potente acumulación de rocas sedimentarias Mesozoicas y Cenozoicas (más de 8000 m) depositadas sobre un zócalo Precámbrico y Paleozoico en una cuenca relativamente estable pero en constante subsidencia extensiva. Tiene unas dimensiones de 600 x 1200 km, y está constituida por cuatro subcuencas principales (Cuenca de Este de Texas, Cuenca del Norte de Louisiana, Cuenca del Mississippi, y Cuenca de la Costa del Golfo *-sensu stricto-*) (figura 1.4). Se han documentado unos 500 diapiros constituidos por evaporitas de la Fm. Louann (Jurásico Medio). Los diapiros no afloran en superficie, y se distribuyen en tres cinturones: 1) un cinturón interior, constituido por las Cuenca del Este de Texas, las del Norte de Louisiana y la del Mississippi; 2) un cinturón medio, que incluye los domos de la plataforma interior y costera de Louisiana y Texas; y 3) un cinturón exterior que incluye casi toda la plataforma continental y el talud. Las estructuras salinas de los dos primeros cinturones son *onshore*, mientras que las del cinturón exterior son *offshore*. Todas ellas intruyen en sedimentos siliciclásticos con edades del Cretácico al Cuaternario.

El desarrollo de la cuenca empezó en el Triásico, al iniciarse un proceso de *rifting* continental y subsidencia crustal a lo largo de la antigua sutura de Sudamérica y Norteamérica, dando origen al proto-Golfo de México. Al Norte de éste, un *rifting* incipiente creó cuencas más pequeñas en el interior del continente (las actuales cuencas *onshore* de Texas, Louisiana y Mississippi). A continuación tuvo lugar la apertura del Atlántico Norte. En estas cuencas de *rifting*, y durante el Triásico Superior, se depositaron conglomerados, areniscas y arcillas rojas, acompañadas de intrusiones basálticas.

Hacia el Jurásico Medio el área del Golfo se convirtió en una amplia plataforma somera o quizá en un mar restringido donde se acumularon las evaporitas de la Fm. Louann, constituidas principalmente por halita masiva de grano grueso con cantidades menores de anhidrita. En la cuenca del Este de Texas se estima que alcanzaron unos 1500 m de potencia y en el centro del Golfo de México entre 3000 y 4000 m, si bien la morfología original ha sido profundamente alterada por la actividad halocinética. Según el modelo

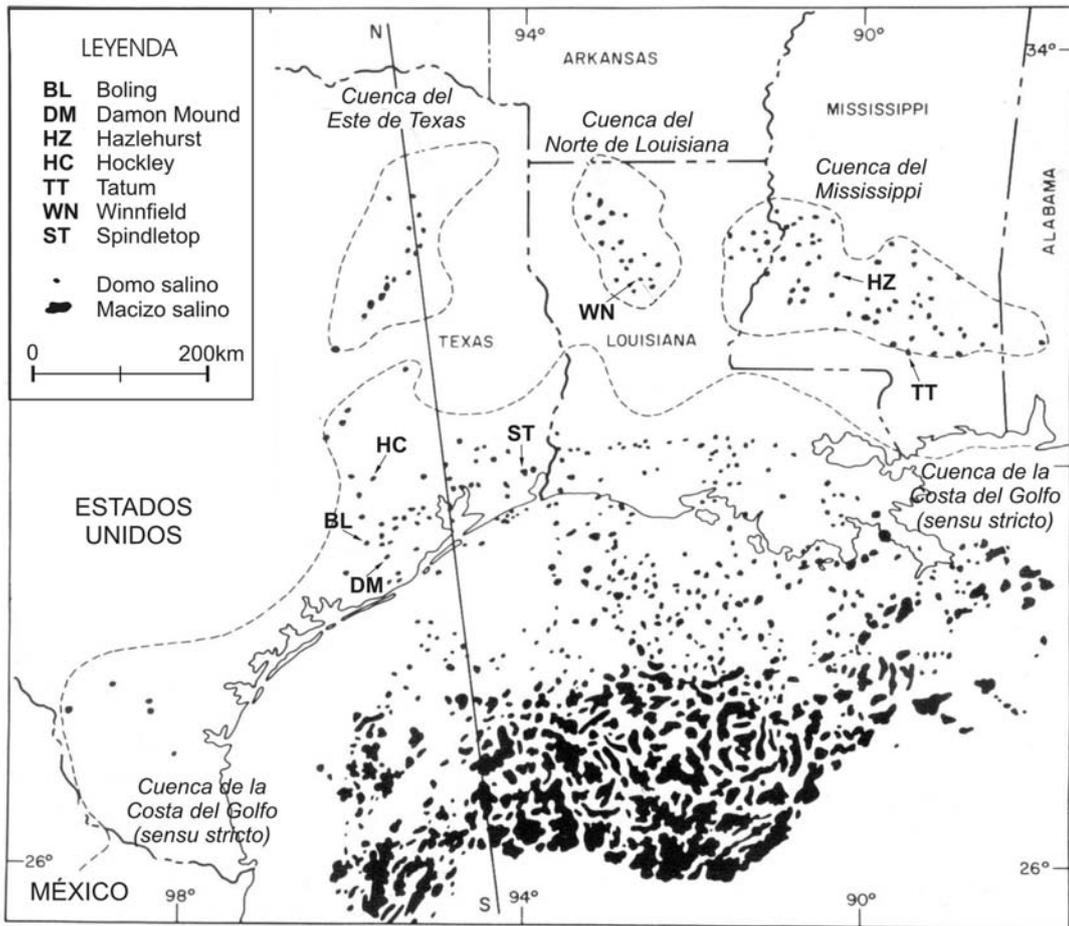


Figura 1.4. Cuenca de la Costa del Golfo (Posey y Kyle, 1988). Se ha indicado la localización de los diapiros mencionados en el texto. El corte N-S representa a la figura 1.5.

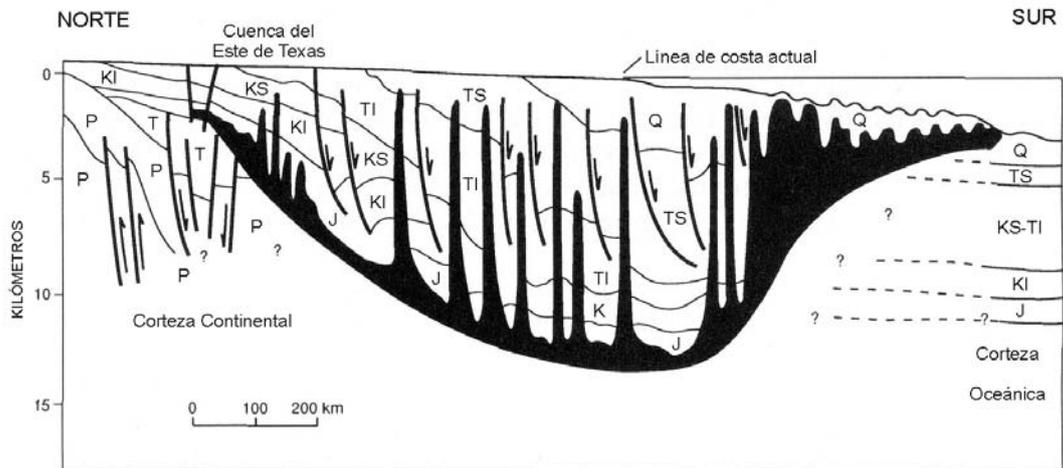


Figura 1.5. Corte general Norte-Sur de la Cuenca de la Costa del Golfo (Posey et al., 1994; ver localización en la figura 1.4). P: Paleozoico indiferenciado. T: *Red beds* del Triásico. J: Jurásico Medio(?) - Superior. KI: Cretácico Inferior. KS: Cretácico Superior. TI: Terciario Inferior. TS: Terciario Superior. Q: Cuaternario. En negro, evaporitas de la Formación Louann (Jurásico Medio).

propuesto por Fort et al. (2004) para regiones diapíricas en márgenes continentales pasivos, esta distribución desigual de grosores no estaría relacionada con la potencia de sedimento evaporítico original, sino que más bien sería la consecuencia de la migración de las evaporitas por flujo gravitacional hacia el centro de la cuenca.

Siguiendo la deposición de las evaporitas de la Fm. Louann, al final del Jurásico, se acumularon sedimentos carbonatados de ambiente marino somero. La carga de estos sedimentos inició la deformación de la Fm. Louann, y se empezaron a desarrollar estructuras salinas, que alcanzaron sus mayores proporciones de crecimiento en el Cretácico Inferior y Superior. El diapirismo continuó a lo largo del Terciario, un periodo en el que predomina la sedimentación clástica de carácter fluvio-deltaico, que actualmente continúa en la zona *offshore*. Estos materiales fluvio-deltaicos representan la sección principal de la Costa del Golfo, y constituyen un complejo sedimentario progradante que buza suavemente hacia el centro del Golfo (figura 1.5). Las fallas sinsedimentarias que lo intersectan, junto a los diapiros, representan las principales rutas de migración de fluidos (Posey et al., 1994)

El diapirismo en la Cuenca de la Costa del Golfo parece tener una gran relación con la carga sedimentaria. Por un lado, se trata de un fenómeno muy prolongado en el tiempo, pero de carácter episódico, de manera que las principales pulsaciones halocinéticas coinciden con las etapas de mayor tasa de acumulación sedimentaria. Por otro, se observa que los domos de las cuencas interiores se formaron antes que los del cinturón medio, en la actual línea de costa, mientras los domos *offshore* son los más recientes, siendo todavía activos en el centro de la cuenca. Este fenómeno está relacionado con la progradación de los sistemas fluviales, haciendo que el diapirismo se desplace hacia el centro de la cuenca a medida que la carga sedimentaria avanza (Posey y Kyle, 1988).

1.4.1.2. Principales depósitos asociados a diapiros de la Costa del Golfo

Aunque se han documentado sulfuros, barita y celestina en al menos 16 domos, no se han llegado a explotar en ninguno de ellos (Posey et al., 1994). Los domos de Hockley (Texas) y Winnfield (Louisiana) han sido los ejemplos mejor estudiados en la región. Las mineralizaciones de Zn-Pb-Fe del domo de Hazlehurst (Mississippi) también han sido objeto de estudio (Saunders y Swann, 1994), pero existen muy pocos datos en comparación con los dos casos anteriores. El domo de Tatum (Mississippi) contiene mineralizaciones de celestina y estroncianita en el *cap rock* bandeado de calcita, así como pequeñas cantidades de sulfuros (Saunders et al., 1988). También se ha documentado la presencia de trazas de sulfuros en Damon Mound, Texas (Kyle y Posey, 1991), pero no hay estudios sobre dichas mineralizaciones. El domo de Boling (Texas) contiene una importante acumulación de azufre nativo (Kyle y Posey, 1991; Posey et al., 1994), a pesar de lo cual no ha sido estudiado en detalle. El domo de Spindletop contiene depósitos de azufre nativo y barita (Kyle y Posey, 1991). La localización de los domos mencionados está indicada en la figura 1.4.

1.4.1.2.1. El domo de Hockley, Texas.

El domo de Hockley es una estructura con sección elíptica, orientada siguiendo la dirección NO-SE y con unas dimensiones de 4,4 km por 3 km. No existe ninguna expresión topográfica en superficie, a pesar de que el techo del *cap rock* está a unos 12 m de profundidad. El *cap rock* consta de la típica secuencia de calcita, yeso y anhidrita,

con una potencia total de más de 285 m, donde la anhidrita forma la mayor parte. La zona de calcita está muy brechificada y cementada por calcita, barita y cristales de azufre. Existen labores mineras subterráneas para la explotación de la sal, así como pequeño campo petrolífero en el flanco SO del diapiro. Durante los años 80, se realizaron 65 sondeos dentro de un programa de exploración para evaluar el potencial de Zn-Pb-Ag del *cap rock* de Hockley, campaña en la que se interceptaron un nivel de 5,5 m de potencia con un 7,1% de Zn+Pb y otro de 12 m con un 4,2%, así como 2 m con 200 ppm de Ag (Kyle y Posey, 1991; Posey et al., 1994). Los sondeos permitieron estimar un tonelaje de 13 Mt de sulfuros con una ley media de 3,1% de Zn+Pb, donde la relación Zn/Pb está alrededor de 3 a 1 (Wessel, 1983; Agee, 1990; ambos en Posey et al., 1994). Las mineralizaciones son del tipo estratoligado y encajan en el *cap rock* de anhidrita y de calcita. Están constituidas por pirita, marcasita, esfalerita coloforme y galena. Forman diseminaciones, localmente masivas, que reemplazan al encajante, pero también cementan fracturas y cavidades. La barita es un componente localmente abundante en el *cap rock* de calcita. Como minerales accesorios, se han descrito hauerita (MnS₂) y acantita (Ag₂S). También existen mineralizaciones de azufre nativo, rellenando fracturas y cavidades en el *cap rock* de calcita. De manera local se han documentado concentraciones de sulfuros y barita en las unidades sedimentarias peridiapíricas por encima del *cap rock* y también en los flancos (Kyle y Agee, 1988; Kyle y Posey, 1991).

Las relaciones paragenéticas son muy complejas. Generalmente, los sulfuros de Fe parecen haber precipitado primero, seguidos de esfalerita y galena. A continuación precipitaron el azufre nativo, el sulfuro de Mn y los sulfatos. Sin embargo, esta secuencia general se habría repetido varias veces, dando lugar a unas relaciones entre minerales y sus encajantes difíciles de establecer (Posey y Kyle, 1988).

1.4.1.2.2. El domo de Winnfield, Louisiana

El *cap rock* del domo de Winnfield aflora en superficie. En el pasado existieron explotaciones subterráneas de sal, así como canteras para la extracción de carbonato, yeso y anhidrita del *cap rock*. Dicho *cap rock* consta de a) una zona superior de calcita con una potencia de 1 a 90 m, b) una zona irregular de yeso, que no siempre está presente, pero que puede llegar a los 10 m de potencia, y c) una zona basal de anhidrita de más de 100 m (Posey et al., 1994). La mineralización metálica en el *cap rock* de Winnfield está menos desarrollada que en Hockley, y consiste en una mineralización estratoligada, que encaja principalmente en la parte basal del *cap rock* de calcita. En general, consiste en sulfuros de Fe (pirrotina, pirita y marcasita), esfalerita, galena y barita, formando cuerpos lenticulares masivos. Existen trazas de mineralización a lo largo de todo el *cap rock* de anhidrita (Posey et al., 1994). Se han observado evidencias texturales que indican que la cristalización de la pirrotina y la formación progresiva del *cap rock* de anhidrita fue simultánea (Ulrich et al., 1984; Kyle et al., 1987, ambos en Posey et al., 1994). Las dataciones paleomagnéticas de esta pirrotina (Gose et al., 1985, en Posey et al., 1994) han permitido establecer que la formación del *cap rock* de anhidrita comenzó hace 157 Ma (Jurásico Superior, poco después de la deposición de las evaporitas) y continuó al menos hasta los 145 Ma (Cretácico Inferior).

1.4.1.2.3. El domo de Hazlehurst, Mississippi.

El domo de Hazlehurst está a unos 30 km al sur de Jackson, Mississippi, y se conoce muy poco sobre su tamaño y forma debido al número limitado de sondeos realizados. El *cap rock* está situado a unos 1400 m de profundidad, y consta de una zona superior de calcita y una inferior de anhidrita, sin zona de transición de yeso. La mayoría de los sondeos revelaron la presencia de trazas de sulfuros en el *cap rock* de calcita. Sin embargo, uno de ellos interceptó un tramo de 12 m con más del 50% en volumen de sulfuros metálicos en la sección basal del *cap rock* de calcita. Esta mineralización consiste en cuerpos de sulfuros masivos, tabulares de hasta 2 m de potencia y paralelos al bandeado del *cap rock*. Los sulfuros más abundantes son pirita y marcasita, mientras que esfalerita y galena solo predominan de manera local. En uno de los sondeos también se encontró un filón de 4 cm de potencia con pirita, marcasita, esfalerita, galena, barita, calcita y celestina, cortando una zona de sulfuros masivos con la misma asociación mineral (Saunders y Swann, 1994).

1.4.1.2.4. El domo de Tatum (Mississippi)

El domo de Tatum está situado en el margen sur de la Cuenca del Mississippi, y tiene una sección ligeramente elíptica. Su eje principal tiene una longitud de 1675 m, y el techo del domo está situado a 275 m de profundidad. El *cap rock* del domo de Tatum presenta una sección ideal, constituida por la zona de anhidrita (150 m de potencia), de yeso (potencia muy variable, de 0,5 a 28 m) y de calcita (hasta 60 m). Esta última está constituida por una zona superior abigarrada y una zona inferior bandeada. El *cap rock* abigarrado de calcita (de 15 a 20 m de potencia) está constituido por calcita de grano fino con cantidades menores de cuarzo detrítico y autigénico, sulfuros, estroncianita y celestina, así como filones y diseminaciones de material bituminoso. La zona bandeada de calcita (entre 6 y 12 m de potencia) está constituida por una alternancia centimétrica de bandas oscuras y claras. Las bandas oscuras están compuestas por calcita de grano fino y peloidal, betunes, cuarzo y sulfuros diseminados (principalmente pirita framboidal, pero también esfalerita y galena idiomórficas). Las bandas claras presentan cristales de calcita con un tamaño de grano grueso con cantidades variables de estroncianita y celestina, que localmente llegan a constituir más del 50% del *cap rock* bandeado de calcita (Saunders et al., 1988).

1.4.1.2.5. El domo de Boling (Texas)

Situado en la zona *onshore* de la Cuenca de la Costa del Golfo *sensu stricto* (ver figura 1.4), el domo de Boling tiene una sección ligeramente elíptica, orientada según la dirección ONO-ESE, con el eje mayor de unos 7,7 km y el menor de 5,5 km. El *cap rock* está a situado a más de 500 m de profundidad, y está constituido por una zona superior de calcita y una inferior de anhidrita, sin zona de yeso. Contiene el mayor depósito de azufre nativo de la Costa del Golfo, con unas 87 Mt (Kyle, 2000), localizado en el flanco SE, entre la zona inferior del *cap rock* de calcita y la zona superior del de anhidrita. El azufre es la última fase en precipitar: rellena cavidades y reemplaza parcialmente a calcita y anhidrita. También existen varios reservorios de petróleo, situados en los flancos S y E (Kyle y Posey, 1991).

1.4.2. La región diapírica del Norte de África

En el Norte de África existen unos 160 diapiros, de los cuales unos 40 presentan mineralizaciones de Zn-Pb-Sr (Bouhleb, 2008, com. pers.). Algunos de estos depósitos son conocidos desde la antigüedad, y fueron explotados ya en tiempos romanos (Orgeval et al., 1986). En la era moderna, algunos de los depósitos fueron explotados antes de 1914, pero la crisis de los años 30 y la Segunda Guerra Mundial llevó al cierre de muchas minas en la región, permaneciendo abiertas sólo las principales. En los años 50 se despertó un moderado interés por el estudio de estos depósitos, que decayó rápidamente al carecer de gran valor económico.

A finales de los 70 y principios de los 80, el descubrimiento de nuevas reservas de importancia económica en Fedj-el-Adoum y Bou Grine se tradujo en un renovado interés por los depósitos peridiapíricos de la región, lo que ha conducido a la realización de algunas tesis (Laatar, 1980; Charef, 1986; Smati, 1986; Hatira, 1988; Bouhleb, 1993; Bouzenoune, 1993; Jrad, 1993; Marques de Sá, 2008) y publicaciones (Rouvier et al., 1985; Orgeval et al., 1986; Orgeval et al., 1989; Sheppard y Charef, 1986; Charef y Sheppard, 1987; Perthuisot et al., 1987; Montacer et al., 1987; Hatira et al., 1990; Charef y Sheppard, 1991; Orgeval, 1994; Jrad y Perthuisot, 1995; Diane y Perthuisot, 1996; Bechtel et al., 1999; Sami y Kolli, 2003; Bouhleb et al., 2007, 2009, 2016; Prochaska et al., 2007; Souissi et al., 2007; Abidi et al., 2010, 2012; Bejaoui et al., 2013b; Jemmali et al., 2013; Laouar et al., 2016).

1.4.2.1. Geología de la cuenca

La región diapírica del Norte de África se localiza en la parte septentrional del Atlas Sahariano oriental, en el Norte de Túnez y el Noreste de Argelia. A grandes rasgos, se distinguen tres zonas principales: la zona de Mantos al NO, constituida por materiales alóctonos del Terciario, la Fosa Tunecina, también conocida como Zona de los Domos, que representa una potente acumulación de materiales del Mesozoico, y la Zona de Plataforma, donde también afloran materiales mesozoicos, pero con una potencia menor (figura 1.6). La ausencia de sondeos profundos, junto a la deformación que afectó el margen NO de África durante la orogenia Alpina, hacen que el conocimiento de la cuenca y su evolución no sea tan completo como en el caso de la Costa del Golfo. Los diapiros están constituidos por evaporitas del Triásico y afloran en superficie, presentando secciones frecuentemente alargadas. Se distribuyen a lo largo de un cinturón con orientación NE-SO de unos 300 x 80 km, y aunque la mayor concentración de diapiros se halla en la Fosa Tunecina, también afloran en la Zona de Plataforma, y atravesando materiales Terciarios, en la Zona de Mantos (Rouvier et al., 1985; Orgeval et al., 1986). Se desconocen las características del zócalo bajo la zona del N de Túnez, pero la tendencia NE-SO observada en las estructuras de la cobertera, podría estar relacionada con estructuras Precámbricas preexistentes.

El Triásico no aflora *in situ* en el Norte de Túnez, y los afloramientos diapíricos no permiten conocer la secuencia estratigráfica. Sin embargo, puede ser extrapolada a partir de los afloramientos del Sur, donde la secuencia consiste, de base a techo, en areniscas y dolomías del Triásico Inferior y Medio, sobre las que descansa una potente sucesión de unos 1000 m de evaporitas (halita y sulfatos). La meteorización ha provocado la disolución de la halita en los diapiros del Norte de Túnez, dejando una acumulación superficial de anhidrita (frecuentemente alterada a yeso), arcillas y

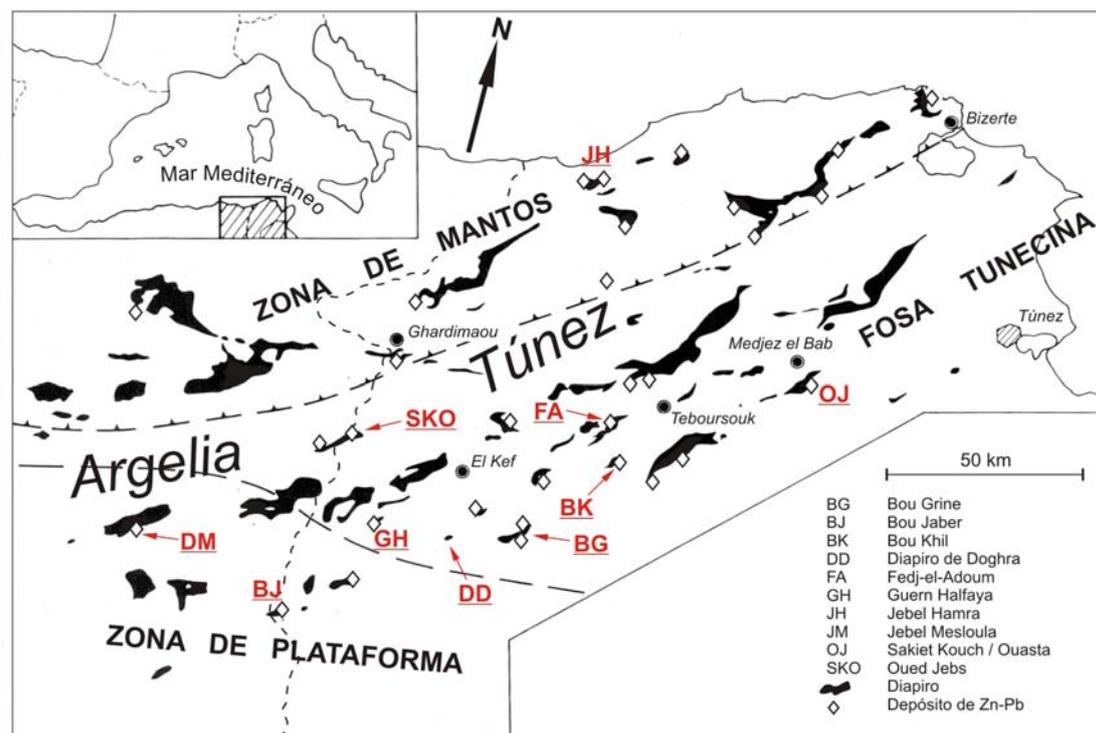


Figura 1.6. Región diapírica del Norte de África. Se han indicado los diapiros mencionados en el texto, así como los depósitos de Zn-Pb conocidos. Modificado de Rouvier et al. (1985).

dolomitas. No obstante, la presencia de halita en la formación original se confirma en afloramientos y sondeos en diapiros de Marruecos, Argelia y Sur de Túnez, así como el descubrimiento de 20 m de halita en un sondeo de Fedj-el-Adoum. Otro indicio más es la presencia de fuentes cloruradas sódicas ampliamente repartidas por toda la región (Rouvier et al., 1985). Sin embargo, parece ser que el Triásico evaporítico de Túnez es menos rico en halita que la Fm. Louann de la Costa del Golfo (Kyle y Posey, 1991).

Desde el Jurásico Superior y durante el Cretácico, la profundización del Tethys produjo la diferenciación de dos grandes unidades paleogeográficas: una zona de gran profundidad en el Norte de Túnez (Fosa Tunecina) y una zona de plataforma sobre el Cratón Sahariano en el Sur (Zona de Plataforma). En la Fosa Tunecina, los sedimentos marinos del Jurásico y el Cretácico adquirieron una gran potencia: se estima que existen varios miles de metros de sedimentos Jurásicos, constituidos por carbonatos marinos, y se han documentado más de 5000 m de sucesión Cretácica (calizas, margas y algunos niveles de areniscas). En la Zona de Plataforma, la potencia es más reducida, y existen lagunas en la secuencia. El inicio de la orogenia Alpina causa la emersión de todo el área provocando que, a partir del Eoceno Medio, la Fosa Tunecina deje de existir como tal. La secuencia estratigráfica es cada vez más continental a medida que la orogenia Alpina se desarrolla: antes del Mioceno, los materiales son predominantemente margosos, pero a partir de esta época, se depositan areniscas fluviales. Tras el Mioceno, predomina la erosión (Rouvier et al., 1985).

Probablemente, el diapirismo se inició en el Jurásico, en un contexto geodinámico con movimiento relativo de bloques, y los primeros diapiros interceptaron el fondo marino en el Cretácico Medio (Aptiense superior en la zona de plataforma y Albiense Superior

en la zona de la Fosa). Los diapiros transportaron bloques de ofitas (diabasas) y esquistos, estos últimos procedentes del zócalo. Sobre algunos diapiros se desarrollaron arrecifes. Durante el Eoceno, los primeros movimientos Alpinos produjeron una reactivación de la halocinesis, de manera que en la parte más septentrional de Túnez algunos diapiros perforaron el Manto Alpino. En el Neógeno, la compresión fue más intensa, causando la deformación de los diapiros, especialmente en el NO (Rouvier et al., 1985).

1.4.2.2. Principales depósitos asociados a diapiros del Norte de África.

A diferencia de los domos salinos de la Costa del Golfo, los diapiros del Norte de África a) han sufrido una deformación asociada a un régimen compresivo (orogenia Alpina) y b) afloran en superficie, lo que ha facilitado el acceso a las mineralizaciones asociadas. La deformación sufrida, junto a la erosión, ha dificultado el estudio del *cap rock* en los diapiros del Norte de África, representado por una secuencia carbonatada brechificada y rica en lutitas negras. La presencia del *cap rock* de anhidrita ha sido confirmada por sondeos en al menos dos localidades: Sakiet Koucha (diapiro de Sakiet Sidi Youssef, Hatira et al., 1990) y Fedj-el-Adoum (diapiro de Jaouada, Sheppard et al., 1996). En los trabajos relacionados con los depósitos peridiapíricos del Norte de África no se suele usar el término *cap rock*, y los autores prefieren denominaciones como *transition zone*, *X-limestone*, *X-carbonate* (Orgeval et al., 1986; Charef y Sheppard, 1987) o *Transition Zone Formation (TZF)* (Bouhleb et al., 2007). Es más, existe cierta confusión en el uso de los términos *cap rock* y “zona de transición”, ya que a menudo se usan de manera indistinta en un mismo trabajo (ver por ejemplo Souissi et al., 2007). Probablemente, este hecho se debe a que el *cap rock* en los diapiros de Túnez no es exactamente igual que en los del Golfo de México: en lugar de calcita, suele estar compuesto de dolomita, (Bouhleb et al., 2007; Bejaoui et al., 2013b). Esto podría haber generado dudas sobre la auténtica naturaleza de estos materiales.

Inicialmente, la mayoría de los artículos sobre las mineralizaciones peridiapíricas del Norte de África se referían a las localidades de Fedj-el-Adoum (donde la mineralización principal encaja en el *cap rock* de calcita) y de Bou Grine (en el que el encajante principal son los sedimentos peridiapíricos del tránsito Cenomaniense-Turonense), pero desde los años 90 del siglo pasado y especialmente a partir del año 2010, se han incrementado notablemente las publicaciones, y existen un buen número de depósitos estudiados: Jebel Bou Khil (Perthuisot et al., 1987), Jebel Doghra (Souissi et al., 2007), Jebel Hamra (Abidi, 2010, 2012); Guern Halfaya (Jemmali et al., 2013) y Oued Jebbs (Bejaoui et al., 2013b) en Túnez; Jebel Mesloula (Diane y Perthuisot, 1996; Sami y Kolli, 2003; Laouar et al., 2016) en el Noreste de Argelia; Sakiet Koucha (Hatira et al., 1990) y Bou Jaber (Bouhleb et al., 2016), en diapiros divididos por la frontera entre Túnez y Argelia. Prochaska et al. (2007) aportan datos sobre las mineralizaciones peridiapíricas argelinas, pero en la mayoría de las ocasiones no especifican los diapiros de los que proceden los datos. Además de las mineralizaciones de Zn-Pb, en el N de África también existen mineralizaciones peridiapíricas constituidas por siderita o bien por la asociación fluorita-barita-galena (Rouvier et al., 1985; Prochaska et al., 2007)

1.4.2.2.1. El depósito de Fedj-el-Adoum

El depósito de Fedj-el-Adoum se sitúa en el flanco NE del diapiro de Jaouada, que intruye en las formaciones del Cretácico Inferior y el Neógeno. Consiste en una

estructura elíptica con el eje principal, de unos 12 km, orientada según la dirección regional NE-SO (figura 1.6). El núcleo del diapiro está formado por una masa caótica de yeso, anhidrita, areniscas y carbonatos, en la que la halita ha desaparecido debido a la meteorización. Los materiales del entorno son calizas, areniscas y margas del Albiense, Cenomaniense y Turoniense. El diapiro de Jaouada perforó la superficie del fondo marino durante el Aptiense Superior - Albiense Inferior. Tras la deposición de los materiales del Terciario, el diapiro continuó su ascenso y sufrió una importante deformación durante el Terciario superior (Charef y Sheppard, 1987; Sheppard et al., 1996). El tonelaje del depósito es de 3 Mt con 6% Zn y 2% Pb según Sheppard et al. (1996), pero de 1,5 Mt con 17% Zn+Pb en Bouhlel (2007).

En Fedj-el-Adoum, el afloramiento en superficie de la “zona de transición”, de entre 20 y 70 m de potencia, ha permitido su estudio detallado. El tramo superior, en contacto con las calizas de edad Albiense, tiene entre 15 y 40 m, y consiste predominantemente en brechas con clastos de materiales Triásicos (dolomías y dedolomías grises, arcillas de verdosas a negras y cuarzo bipiramidal), con texturas que ponen de manifiesto colapsos y deslizamientos (*slumps*). El tramo inferior, de entre 4 y 10 m de potencia, consiste en una alternancia, entre milimétrica y centimétrica, de calcita oscura y clara. La calcita oscura es equigranular, con cristales de 0,5 a 1 mm, y contiene inclusiones de arcilla, pirita y materia orgánica, mientras que la calcita clara presenta grandes cristales de hasta 20 cm de longitud. En contacto directo con las evaporitas del Triásico, existe un horizonte arcilloso de 1 a 2 m de potencia, con bandas lenticulares de dolomías de potencia centimétrica (Sheppard et al., 1996; Bouhlel et al., 2007). De acuerdo con la terminología desarrollada para los *cap rock* de la Costa del Golfo (Posey y Kyle, 1988), la zona superior de brechas dolomíticas sería equivalente al *cap rock* abigarrado de calcita (a pesar de la discrepancia dolomita-calcita) y la zona inferior de calcita bandeada sería asimilable al *cap rock* bandeado de calcita. Aunque el *cap rock* de anhidrita no aflora en Fedj-el-Adoum, el descubrimiento mediante sondeos de un nivel de anhidrita masiva de unos 40 m de potencia confirma su existencia (Sheppard et al., 1996).

Las principales mineralizaciones de Fedj-el-Adoum son:

- Mineralización bandeada: representa el 80% de los recursos de Fedj-el-Adoum y aparece asociada preferentemente al tramo inferior (bandeado) de la zona de transición (ver figura 1.7). Está constituida por cuerpos estratoligados y lenticulares, y aparece como reemplazamientos o como relleno de cavidades. Se trata de una alternancia de bandas oscuras y claras de 1 a 5 cm de potencia (figura 1.2). Las bandas oscuras están constituidas por fragmentos de dolomías del Triásico, y las claras por esfalerita coloforme (Bouhlel et al., 2007), acompañada de manera anecdótica por galena, pirita, marcasita, calcita y cuarzo (Charef y Sheppard, 1987). En ocasiones, las bandas claras están constituidas por celestina o barita, además de calcita y cuarzo (Sheppard et al., 1996).
- Mineralización filoniana, masiva y en *stockwork*: representa el 20% de los recursos de Fedj el Adoum. Corta todos los niveles de la zona de transición, incluida la mineralización bandeada, así como los sedimentos peridiapíricos del Cenomaniense Superior, el Turoniense Inferior y el Senoniense (ver figura 1.7). La galena es el sulfuro predominante, y tanto la esfalerita como la pirita

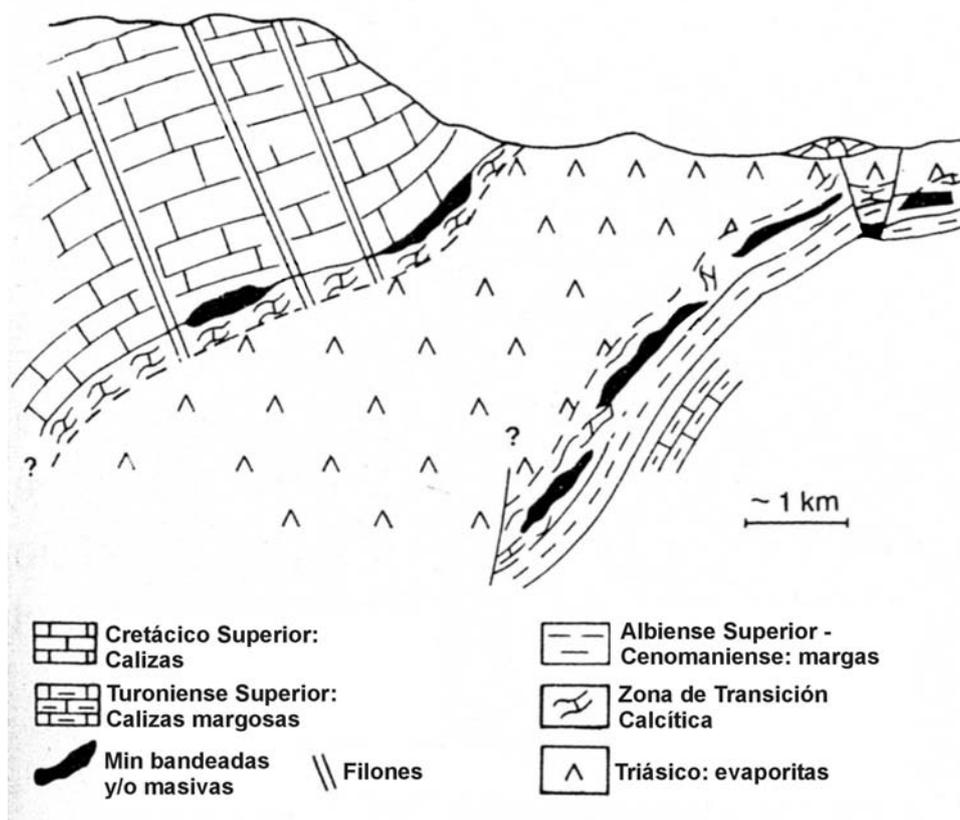


Figura 1.7. Corte esquemático del depósito de Fedj-el-Adoum, con la localización de los distintos tipos de mineralizaciones. Charef y Sheppard (1987).

aparecen en cantidades subordinadas. La ganga está constituida por calcita, cuarzo, celestina y caolinita (Charef y Sheppard, 1987; Bouhlel, 2007).

- Azufre nativo: consisten en rellenos tardíos y poco frecuentes de cavidades, localmente con textura cebrá, en los que el azufre ha cristalizado simultáneamente con calcita o aragonito. Aparece con más frecuencia en la parte inferior de la Zona de Transición, en el contacto con el yeso/anhidrita (Bouhlel et al., 2007).

Se ha documentado la presencia de betunes, distribuidos de forma ocasional en todo el depósito (Charef y Sheppard, 1987).

1.4.2.2.2. El depósito de Bou Grine

El depósito de Bou Grine está situado en el flanco N del diapiro de Jebel Lorbeus, que a su vez se localiza cerca del margen SE de la Fosa Tunecina (figura 1.6). Se trata de un diapiro relativamente pequeño, de sección alargada, con 10 km de longitud y 4 km de anchura, orientado según la dirección NE-SO. Entre 1901 y 1930, se extrajeron 3300t de calaminas. Después de 1930, las minas fueron abandonadas, hasta que en 1968, el ONM (*Office National des Mines de Tunisie*) inició una campaña exploración que concluyó con el descubrimiento de una mineralización de Pb-Zn muy oxidada en el Cretácico. En 1978, el ONM llegó a un acuerdo con el BRGM (*Bureau de Recherches Géologiques et Minières*) para continuar con la exploración. Entre 1980 y 1984 se llevaron a cabo 88 sondeos, que permitieron estimar las reservas en 7,3 Mt con un 2,4%

Pb y un 9,7% Zn. En 1985-1986 se realizaron seis perforaciones más en la zona central del depósito para confirmar la localización de la mineralización (Orgeval et al., 1986; Orgeval, 1994).

Los materiales Triásicos diapíricos consisten en yesos, dolomías, margas abigarradas y areniscas. En determinadas áreas, y entre el Triásico diapírico y el encajante Cretácico, aparece una “zona de transición” con una potencia de 5 a 30 m, constituido por carbonatos recristalizados (“caliza-X”), en el que la presencia de pseudomorfo de anhidrita pone en evidencia un precursor de sulfato. Los materiales encajantes del diapíro pertenecen al Cretácico Superior, y de base a techo consisten en brechas monogénicas de algunos metros de potencia con clastos del Triásico, sobre las que se deposita una sucesión de margas y calizas nodulosas del Cenomaniense inferior. A continuación, se encuentra la Formación Bahloul, del Cenomaniense-Turonense, formada por 20 m de calizas laminadas, de marrón oscuro a negro, ricas en materia orgánica, y que constituye el encajante de la principal mineralización de Zn de Bou Grine. La Formación Bahloul pasa gradualmente a una caliza arcillosa más masiva, sobre la que yacen los carbonatos del Turonense inferior y Medio, con 50 m de potencia, que son seguidos por la formación Aleg del Turonense Superior - Campaniense Inferior, principalmente margosa (Orgeval, 1994).

En Bou Grine se diferencian cinco tipos de mineralizaciones (Orgeval et al., 1986; Orgeval, 1994; Bouhlel et al., 2009), representados esquemáticamente en la figura 1.8, y de los cuales sólo los tres primeros tienen interés económico (Charef y Sheppard, 1991):

- Mineralizaciones encajadas en la “zona de transición” (tipo 1 en Orgeval et al., 1986 o F1 en Bouhlel et al., 2009). Equivale a la mineralización bandeada de Fedj-el-Adoum (Orgeval, 1994). Consiste en cuerpos lenticulares de sulfuros masivos, así como impregnaciones, diseminaciones y relleno de fisuras. Están constituidas por abundante pirita, acompañada de esfalerita y galena, y por celestina-barita. El contenido medio de Pb+Zn está alrededor del 8,5%, y localmente puede llegar a 35%.
- Mineralizaciones estratoligadas encajadas en la Formación Bahloul (tipo 2 de Orgeval et al., 1986 o F2 de Bouhlel et al., 2009). Representa la mineralización principal del yacimiento de Bou Grine, constituyendo 2/3 partes del total del depósito (Bouhlel et al., 2009). Consiste en esfalerita de grano fino (20-200 μm), acompañada por galena, pirita y marcasita accesorias, así como también calcita. La ley media de Pb+Zn está alrededor del 10%, pero localmente puede superar el 20%, y se aprecia un alto contenido en materia orgánica (3,0 - 7,5% de C orgánico). Inicialmente, fue interpretado como un depósito singenético, de tipo Sedex, en base a evidencias texturales (Charef y Sheppard, 1991; Orgeval, 1994). Según dicha hipótesis, el elevado contenido de Zn y Pb (0,5 y 2,0%, respectivamente) en la Fm Bahloul sería el resultado de la dispersión de los metales alrededor de los puntos de emisión (*hot springs*), si bien Montacer et al. (1987) sugirieron anteriormente que la concentración en metales era intrínseco a la Fm. Bahloul. No obstante, Bouhlel et al. (2009) defienden que esta mineralización no es de tipo Sedex, sino epigenética, ya que han observado indicios de reemplazamiento en la roca encajante, entre otras evidencias texturales. El debate no está cerrado, pues Jemmali et al. (2013) vuelven a defender un origen singenético en base a las texturas y a la isotopía del Pb en

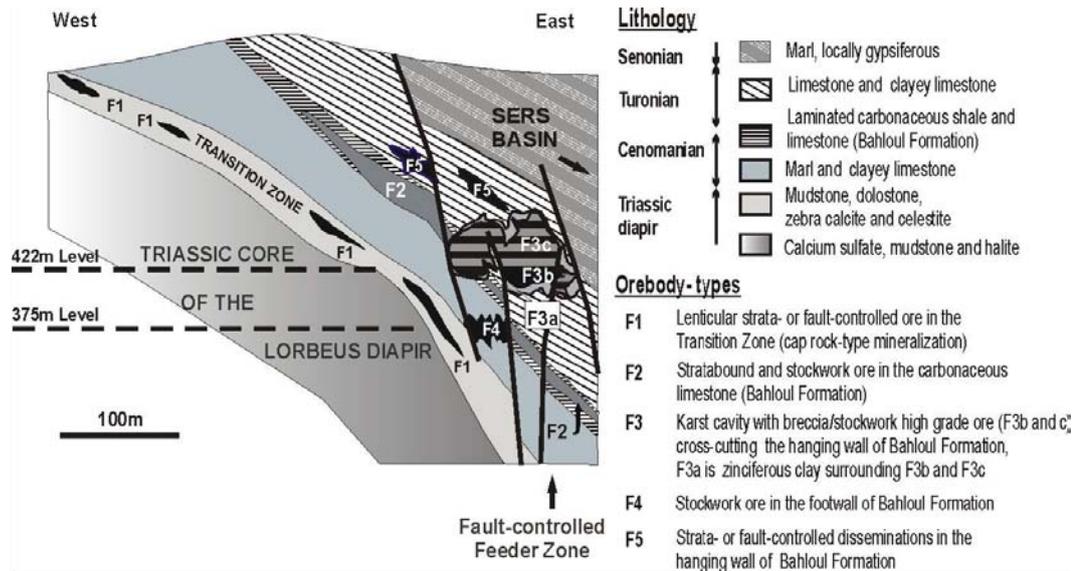


Figura 1.8. Corte esquemático del depósito de Bou Grine, con la localización de los distintos tipos de mineralizaciones (Bouhleb et al., 2009).

galenas, al mismo tiempo que Bejaoui et al. (2013b) insisten en un origen epigenético.

- Mineralizaciones encajadas en materiales del Cenomaniense y el Turoniense. La paragénesis es la misma en todas ellas y consiste en pirita, esfalerita, galena y calcita asociada. Se diferencian tres tipos de mineralización, atendiendo a la naturaleza del encajante (Orgeval, 1994, Bouhleb et al., 2007). Así, la mineralización tipo 3 (Orgeval et al., 1986) / F3 (Bouhleb et al., 2009) consiste en un cuerpo semimasivo encajado en el Cenomaniense y el Turoniense Medio, constituido por brechas carbonatadas con matriz de sulfuros, con una ley de Pb+Zn por encima del 20%. Representa 1/3 de los recursos totales (Bouhleb et al., 2009). La mineralización tipo 4 / F4 encaja en calizas arcillosas y margas del Cenomaniense, y la tipo 5 / F5 en calizas del Turoniense inferior y medio. En estos dos últimos tipos la mineralización consiste en impregnaciones estratoligadas, pero sólo el tipo 5 tiene cierto interés económico (con leyes medias de Pb+Zn alrededor de 7,5%, Orgeval, 1994).

1.4.2.2.3. El depósito de Bou Khil

La mina de Bou Khil está situada en el borde SE del diapiro de Jebel Bou Khil. Éste se localiza a 120 km al SO de Túnez (figura 1.6), y presenta una forma aproximadamente elíptica, orientada según la dirección NE-SO, que coincide con la de la mayoría de estructuras de la región. Está constituido por un núcleo de rocas Triásicas que intruye en materiales del Cretácico superior y del Terciario (Perthuisot et al., 1987). No existen datos publicados sobre tonelaje ni leyes.

Según Perthuisot et al. (1987) existen dos tipos de mineralizaciones

- Mineralización bandeada de Sr: se desarrolla en la zona de contacto entre el triásico diapírico y las rocas encajantes, que por sus características, resulta equivalente al *cap rock* de calcita bandeado, pero con las bandas dispuestas de manera paralela al contado

diapírico, en lugar de horizontales como correspondería a la cúpula del diapiro. La mineralogía consiste en celestina y siderita (figura 1.3). La celestina muestra relictos de anhidrita y engloba cristales bipiramidales de cuarzo, lo que podría indicar un precursor Triásico.

- Mineralizaciones de Pb-Zn encajadas en los carbonatos localmente dolomitizados del Cenomaniense y Campaniense, en el contacto con el Triásico diapírico. La mineralización principal presenta una morfología lenticular y consiste en diseminaciones de esfalerita y galena. Las dolomías encajantes suelen estar impregnadas de material bituminoso. También existen mineralizaciones rellenando fracturas.

1.4.2.2.4. El depósito de Jebel Doghra

El diapiro de Doghra está situado a 20 km al SE de El Kef (figura 1.6) y consiste en una estructura anticlinal con orientación E-O y un núcleo constituido por materiales del Triásico. Estos materiales consisten en brechas dolomíticas y yeso, que engloba cuerpos lenticulares de areniscas negras y abundantes minerales autigénicos (cuarzo y dolomita idiomórficos). Los materiales circundantes consisten en margas y margocalizas de edades comprendidas entre el Cenomaniense y el Campaniense, y son coronadas por una barra carbonatada del Maastrichtiense. El Mioceno, formado por lutitas y areniscas, descansa discordante sobre el Cretácico. El flanco norte del anticlinal está formado por una alternancia de lutitas y calizas del Campaniense Medio, mientras que el flanco sur está constituido por lutitas y areniscas del Mioceno. Entre el Triásico y el encajante Cretácico existe una Zona de Transición constituida por lutitas, areniscas y dolomías brechificadas con un bandeado irregular. Se trataría de un *cap rock*, aunque Souissi et al. (2007) no lo mencionan de manera explícita. La mineralización, constituida exclusivamente de celestina, encaja en la Zona de Transición, en forma de concentraciones estratoligadas o como cuerpos irregulares (Souissi et al., 2007):

- Las concentraciones estratoligadas consisten en cuerpos elongados y discontinuos con una potencia decimétrica. Presentan una estructura bandeada, con capas alternadas de dolmicrita y celestina y un grosor de 0,5 a 1 mm.
- Los cuerpos irregulares consisten en masas macrocristalinas (cristales de escala milimétrica a centimétrica) o agregados microcristalinos (20 a 50 μm) que rellenan fracturas en el encajante dolomítico.

1.4.2.2.5. Los depósitos de Ain Allega y El Aguiba (diapiro de Jebel Hamra)

Se ha constatado que el término “Jebel Hamra” resulta extremadamente confuso, ya que existen, como mínimo, tres localidades diferentes denominadas de esta manera. La primera de ellas consiste en un diapiro, situado fuera del marco de la figura 1.6, a unos 200 km al S de la ciudad de Túnez, que aparentemente no está mineralizado, y del que se estudia el origen de los cristales autigénicos de dolomita englobados en el Keuper (Al-Aasm y Abdallah, 2006). Otra mención a una localidad llamada Jebel Hamra se refiere a unas mineralizaciones de Zn-Pb-Ba localizadas a unos 50 km al SSO de la ciudad de El Kef, cerca de la frontera con Argelia. Consiste en un depósito epigenético que reemplaza carbonatos de plataforma del Aptiense Superior. Aunque inicialmente

fue interpretado como un depósito peridiapírico (Jrad y Perthuisot, 1995), los últimos trabajos indican que se trata más bien de un depósito típicamente MVT (Bejaoui et al., 2013a), ya que no parece existir una relación directa entre la mineralización y el diapiro de Henchir Nechla, situado en las inmediaciones.

El tercer Jebel Hamra, y el objeto de interés aquí, está situado cerca de la costa, a unos 100 km al OSO de la ciudad de Bizerte (ver figura 1.6 para localización). Se trata de un diapiro con una estructura muy compleja, elongada en dirección NE-SO, con una longitud de 8 km y una anchura variable entre 2 y 3 km. El núcleo está formado por materiales evaporíticos del Triásico (lutitas, areniscas, dolomías y yesos), que intruyeron en calizas, areniscas, lutitas y margas de edades comprendidas entre el Cretácico Superior (Coniaciense) y el Oligoceno. Los sondeos han reportado la presencia de un *cap rock* típico, con una parte superior constituida por calcita y dolomita, y una inferior de anhidrita. El depósito de Pb-Zn-Sr-Ba de Ain Allega se localiza en el flanco oriental, y encaja en el *cap rock* de calcita-dolomita. La mineralización reemplaza a la dolomita, cementa brechas y rellena fracturas. Está constituida por esfalerita, galena, marcasita y pirita. Los principales minerales de ganga son barita, celestina, calcita, dolomita y cuarzo. La esfalerita es mucho más abundante que la galena, y entre los minerales de ganga, los carbonatos predominan sobre los sulfatos. El depósito de Sr-Ba de El Aguiba encaja también en el *cap rock*. Se localiza aproximadamente 1 km al SO de Ain Allega, y tiene una paragénesis similar, pero en este caso, celestina y barita predominan ampliamente (Abidi et al, 2010, 2012)

1.4.2.2.6. Los depósitos de Guern Halfaya (Koudiat el Hamra y Jebel Oum Edeboua)

El área en que se localizan los depósitos de Guern Halfaya incluye el anticlinal de Jebel Guern Halfaya al E y un anticlinal al O. El núcleo de este último está constituido por materiales del Triásico, que consisten en lutitas, areniscas, yesos, dolomías negras y brechas, pero a profundidad se ha confirmado la existencia de anhidrita y un núcleo de halita. El Cretácico Inferior aflora en la zona occidental de las estructuras, con materiales del Aptiense (calizas micríticas, lutitas y calizas con Orbitolinas) y Albiense Inferior (micritas, margas y calizas de plataforma). El Cretácico Superior, que aflora en la zona oriental, está constituido por materiales del Cenomaniense (alternancias de margas y calizas), Cenomaniense Superior-Turonense Inferior (calizas laminadas ricas en materia orgánica de la Fm. Bahloul), Turonense (margas y calizas laminadas), Coniaciense-Santonense (margas), Campaniense Superior - Maastrichtense Inferior (calizas y margocalizas), Paleoceno-Eoceno Inferior (lutitas, margas y yesos), Mioceno (conglomerados, areniscas y lutitas). El depósito de Guern Halfaya consiste en las mineralizaciones de Koudiat el Hamra y Oum Edeboua, que encajan en materiales de la Fm. Bahloul y en las alternancias del Cenomaniense. Se distinguen tres tipos de mineralizaciones (Jemmali et al., 2013):

- Mineralizaciones lenticulares en las alternancias del Cenomaniense, que impregnan y reemplazan la matriz de brechas dolomíticas, y están constituidas por pirita (muy abundante), marcasita, esfalerita, galena y celestina.
- Mineralizaciones estratiformes en la Fm. Bahloul, con pirita, esfalerita y galena
- Filones, diseminaciones y stockworks en calizas del Cenomaniense-Turonense, con pirita, galena y esfalerita.

Los minerales de ganga incluyen barita, celestina, dolomita, calcita y cuarzo. Además de estudiar los depósitos de Guen Halfaya, Jemmali et al. (2013) realizan una comparación con Bou Grine, aportando datos propios. En base los resultados isotópicos en el plomo de la galena, así como criterios texturales, concluyen que las mineralizaciones encajadas en la Fm. Bahloul tanto de Guen Halfaya como de Bou Grine son de tipo Sedex, de acuerdo con Charef y Sheppard (1991) y Orgeval (1994), contradiciendo así los trabajos de Bouhleb et al. (2009) y Bejaoui et al. (2013b).

1.4.2.2.7. El depósito de Oued Jebb

El depósito de Oued Jebb fue descubierto entre los años 2006-2008 (Bejaoui et al., 2013b), y es similar al depósito de Bou Grine en muchos aspectos. Se localiza en el flanco sur del diapiro de Mourra, situado a 65 km al SO de la ciudad de Túnez (figura 1.6). Se trata de una estructura elongada, parecida a un anticlinal con orientación NE-SO. El núcleo está compuesto de evaporitas del Triásico, y está coronado por un *cap rock*, que es de yeso en su parte inferior, y dolomítico en la zona superior. Este *cap rock* dolomítico tiene una potencia irregular, de 5 a 30 m, y se divide en tres unidades: una unidad inferior compuesta de lutitas verdosas y amarillentas; una unidad media formada por brechas dolomíticas, y una unidad superior compuesta por dolomías negras finamente laminadas y brechificadas. Sobre el *cap rock* dolomítico descansan margas y calizas del Albiense Superior – Cenomaniense Inferior, calizas negras del Cenomaniense Superior – Turoniense Inferior (Fm. Bahloul), y calizas masivas del

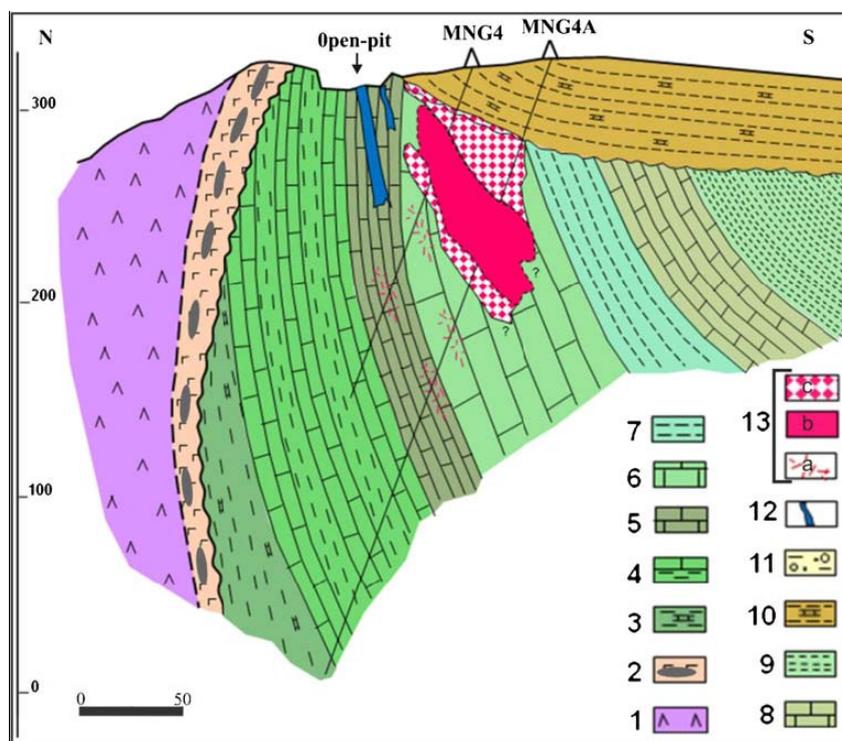


Figura 1.9. Corte esquemático del depósito de Oued Jebb. 1: *Cap rock* de yeso Triásico. 2: *Cap rock* de dolomita con mineralizaciones lenticulares de celestina. 3: Albiense superior (margas). 4: Cenomaniense inferior (calizas). 5: Tránsito Cenomaniense-Turoniense (calizas laminadas ricas en materia orgánica, Fm. Bahloul). 6: Turoniense superior (calizas). 7: Coniaciense-Santonense (margas). 8: Campaniense-Maastrichtiense (calizas). 9: Paleoceno (margas). 10: Eoceno (margas). 11: Oligoceno (areniscas). 12: Galerías. 13: Mineralización de Zn-Pb (a: filones diseminados, b: *stockwork*, c: sulfuros masivos). MNG4 y MNG4A: sondeos. (Bejaoui et al., 2013)

Turonense Medio a Final. Sobre estos materiales se depositan materiales margosos y carbonatados que van del Santoniense al Eoceno final, que cambian a secuencias continentales entre el Oligoceno y finales del Mioceno.

Bejaoui et al. (2003b) diferencian dos tipos de mineralización, en base a criterios morfológicos y mineralógicos, pero que para su mejor explicación hemos dividido aquí en tres:

- Mineralización de Sr en el contacto Triásico-Cretácico, encajada en el *cap rock* dolomítico. La celestina es el mineral más abundante, y los sulfuros, aunque presentes, son raros. Forma numerosos cuerpos lenticulares con una potencia de 5 a 30 m y una longitud de 40 a 80 m. Se caracteriza por texturas bandeadas tipo cebra, alternando bandas claras (celestina de grano grueso, con un tamaño cristalino entre milimétrico y centimétrico) y oscuras (dolmicrita). La escasa galena y esfalerita son posteriores a la celestina, y rellenan cavidades intercristalinas.
- Mineralización de Pb-Zn constituida por filones. Encajan en calizas laminadas del tránsito Cenomaniense-Turonense (Fm. Bahloul) y en las calizas del Turonense medio-final, y equivalen al tipo 5 de Bou Grine (Orgeval, 1994; Bouhlel et al. (2009). El contenido en Pb-Zn está entre el 10 y el 20%. Con frecuencia, existe un tránsito entre filones aislados que pasan progresivamente a un *stockwork*. Están constituidos por estructuras bandeadas de esfalerita, galena y calcita, y raramente barita. La mineralización de sulfuros es cortada con frecuencia por filones de caolinita de 10 a 30 cm de potencia.
- Mineralización de Pb-Zn en cuerpos masivos, encajada en la Fm. Bahloul. Equivale al tipo 2 definido por Orgeval (1994) en Bou Grine. Se caracteriza por una textura brechificada, con clastos angulares, entre milimétricos y centimétricos, de calizas laminadas, y una matriz de galena y/o esfalerita masivas, junto a pirita, marcasita y calcita en cantidades menores. La mineralización reemplaza a los clastos y rellena fracturas, y a menudo presenta texturas bandeadas. Según esta interpretación de Bejaoui et al. (2013b), se trata de una mineralización epigenética, contradiciendo la interpretación singenética (Sedex) que para esta mineralización (Fm. Bahloul) hacen Orgeval (1994) o Jemmali et al. (2013).

En todas las mineralizaciones se ha observado la presencia de betunes.

Una campaña de sondeos llevada a cabo por Manager Company entre los años 2006 y 2008 descubrió un cuerpo masivo localizado en las calizas Turonense, y que se extiende hasta la base de las margas del Eoceno final. Las dimensiones confirmadas son de 30 m de grosor, 40 m de extensión vertical y 150 m de desarrollo lateral, con un volumen estimado de 180 000 m³. Las reservas totales estimadas son de unas 500 000 toneladas, con una ley media del 15% Pb+Zn, y una ley en el núcleo del 25% Pb+Zn. Estos prometedores resultados han motivado que la Tunisian Minino Services Company iniciara una nueva campaña de sondeos en 2011, para comprobar la extensión máxima del cuerpo masivo y su potencial económico (Bejaoui et al., 2013b).

1.4.2.2.8. Los depósitos peridiapíricos de Jebel Mesloula

El diapiro de Jebel Mesloula está situado en el E de Argelia, próximo a la frontera con Túnez (figura 1.6). Tiene una sección alargada con 8 km de longitud y 3 km de anchura, y su orientación NE-SO sigue la tendencia general de la zona diapírica. Es una estructura anticlinal compleja, con un núcleo perforante triásico, constituido por un complejo caótico de arcillas, yeso, areniscas, carbonatos y bloques de ofitas, que intruye en los sedimentos predominantemente margo-calcáreos del Cretácico, con edades entre Aptiense y Senoniense (Sami y Kolli, 2003). Existe un buen número de indicios peridiapíricos, consistentes en filones, cuerpos masivos y disseminaciones encajados en las calizas dolomitizadas del Aptiense. El depósito fue descubierto en 1870, pero la explotación de la galena no comenzó hasta 1903. En la mina principal (Gîte Principal) la extracción de Pb inicial era de 10.000 toneladas al año y alcanzó las 15.000 toneladas al año en 1913. En 1958 la extracción de galena al 65% fue de 2500 toneladas. Con el tiempo, esta cifra bajó a menos de 2,8%. Cuando la mina cerró en 1961, había producido 300.000 de concentrado. Las texturas bandeadas (zebra) son comunes, aunque son más frecuentes la brechoide y la disseminada. La paragénesis mineral está constituida por galena (principalmente), esfalerita, tetraedrita y pirita, con calcopirita como accesorio, acompañados por barita, fluorita, celestina, calcita, dolomita y cuarzo, así como por trazas de hidrocarburos. Con frecuencia, en las paredes de los filones se observan alteraciones hidrotermales, caracterizadas por la presencia de nacrita (Diane y Perthuisot, 1996; Sami y Kolli, 2003; Laouar et al., 2016).

1.4.2.2.9. Los depósitos de Sakiet Koucha y Ouasta

Los depósitos de Sakiet Koucha y de Ouasta están asociados a una misma estructura diapírica, localizada a lado y lado de la frontera entre Túnez y Argelia. La zona tunecina se conoce como Sakiet Sidi Youssef, mientras que la parte argelina recibe el nombre de Jebel Ouasta (Hatira et al, 1990). El diapiro, situado a 40 km al NO de la población de El Kef (figura 1.6), consiste en una estructura anticlinal orientada NE-SO, cuyo núcleo está constituido por materiales triásicos, principalmente arcillas y yesos, con algunos niveles dolomíticos. En el contacto con las rocas encajantes (de edad Senoniense) existen unas formaciones predominantemente carbonatadas, a menudo brechificadas, que por sus características recuerdan al *cap rock* de los domos de la Costa del Golfo (Hatira et al., 1990). Mediante sondeos se ha podido constatar la existencia de 30 m de brechas poligénicas, con clastos dolomíticos y matriz predominantemente anhidrítica, equiparables al *cap rock* de anhidrita (Sheppard et al., 1996). La mineralización del depósito de Sakiet Koucha, localizado en el margen tunecino del diapiro, encaja en esta litología (Hatira et al., 1990), y está constituida esencialmente por pirita y cobres grises (con composiciones muy variables comprendidas entre los términos extremos tetraedrita y freibergita). Asociados a éstos, aparecen calcopirita, bournonita, galena, esfalerita y una amalgama Ag-Hg. Estos minerales constituyen disseminaciones encajadas en una ganga constituida por anhidrita, celestina y dolomita férrica. La presencia de Ag, Hg y Sb hace que la asociación paragenética de Sakiet Koucha sea diferente de la mayoría de los yacimientos asociados a diapiros del Norte de África, en que predominan las especies de Pb-Zn. En el diapiro de Hockley (EE.UU) también se han descrito especies con Ag y Sb (acantita, cobres grises argentíferos), y también asociados al *cap rock* de anhidrita. Sin embargo, Hatira et al. (1990) observan que la mayoría de concentraciones de Hg-Sb del Norte de Túnez y Argelia Nororiental están estrechamente asociadas a fenómenos y estructuras volcánicas neógenas, y sugieren la

existencia de dos eventos mineralizantes en el Sakiet Koucha, uno de las cuales correspondería al habitual de Pb-Zn, y otro relacionado con un episodio magmático. En cuanto al depósito de Ouasta, en el sector argelino del diapiro, la mineralización es de Pb/Zn, y consiste en cuerpos lenticulares, diseminaciones y relleno de fracturas en calizas y margas del Cretácico superior (Prochaska et al., 2007).

1.4.2.2.10. El depósito de Bou Jaber

Se trata de un depósito de Ba-F-Pb-Zn, localizado en el margen del diapiro salino Triásico de Bou Jaber, en la zona central-occidental de Túnez, dividido por la frontera con Argelia (figura 1.6). Es una estructura elongada, orientada NE-SO, de 10 km de longitud y de 1 a 2 km de amplitud, que intruye en carbonatos del Aptiense, con buzamiento subvertical, y en ocasiones, invertido. Forma varias mineralizaciones, que encajan en carbonatos del Aptiense Superior. La paragénesis está constituida por barita, fluorita, esfalerita y galena. Destaca la presencia de betunes asociados a la mineralización. La localización de las mineralizados está controlada por discontinuidades sedimentarias y fallas, y aparecen como cuerpos en forma de columna subvertical de brechas de disolución-colapso y en como relleno de cavidades en los carbonatos del Aptiense (Bouhleb et al., 2016).

1.4.3. La Cuenca Vocontiense (SE de Francia)

Los diapiros de la Cuenca Vocontiense comparten muchas características con los del Norte de África. A grandes rasgos, pertenecen al mismo contexto geodinámico (Tethys, Atlántico Norte), están constituidos por evaporitas del Triásico, afloran en superficie, y también fueron deformados por la Orogenia Alpina. Sin embargo, la región del SE de Francia tiene una entidad mucho menor, con apenas una decena de diapiros, y sus mineralizaciones asociadas son pequeñas y escasas. Además, la relación entre mineralizaciones y diapiros no es tan evidente.

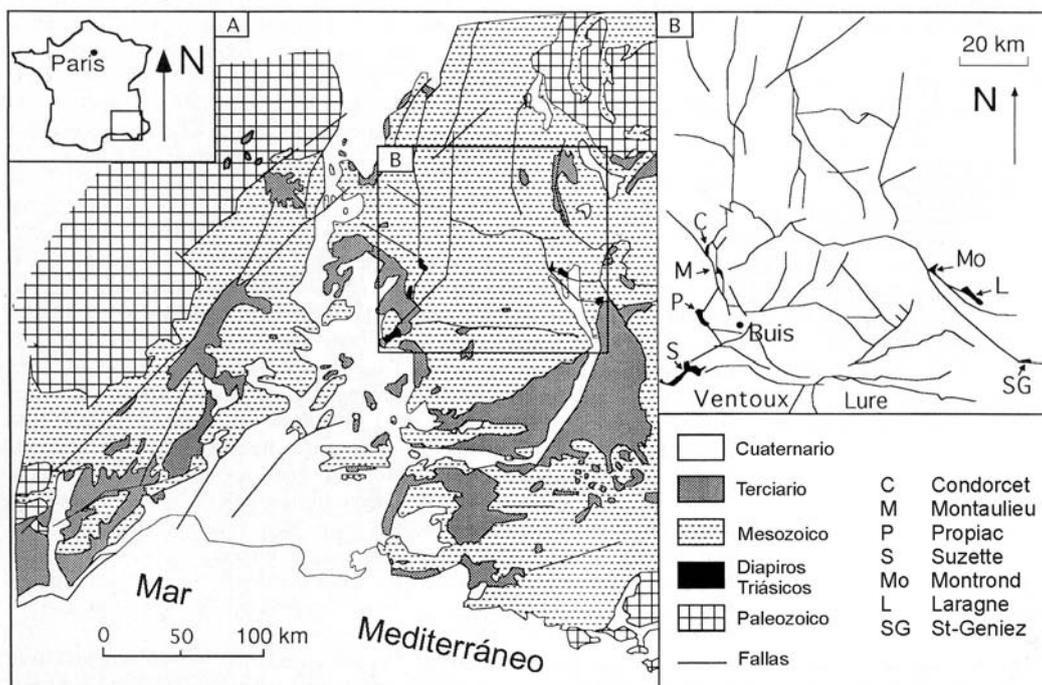


Figura 1.10. Mapa geológico esquemático de la Cuenca Vocontiense, mostrando la localización de los diapiros Triásicos (Edon et al., 1994).

El único estudio sobre las mineralizaciones peridiapíricas de la Cuenca Vocontiense conocido por el momento es el de Perthuisot et al. (1983). Sin embargo, existen varios trabajos sobre la naturaleza y origen de los fluidos atrapados en los minerales diagenéticos y neoformados en las evaporitas diapíricas (Perthuisot y Guilhaumou, 1983; Edon, 1993; Edon et al., 1994). Edon (1993) sugiere que pudo existir una relación indirecta entre dichos fluidos y las mineralizaciones.

1.4.3.1. Contexto geológico

La Cuenca Vocontiense está situada entre el Este del Macizo Central y el Oeste de los Alpes (figura 1.10). Durante el Mesozoico, esta región fue ocupada por una plataforma estable, que hacia el oeste se prolongaba en el área emergida del Macizo Central. La secuencia estratigráfica es muy similar a la de la CVC y tuvo su máximo desarrollo sedimentario durante el Mesozoico (Perthuisot et al., 1983).

Durante el Triásico tuvo lugar el inicio del *rifting* que afecta a Europa Occidental. Sobre el zócalo paleozoico se depositó un tramo basal detrítico (Triásico Inferior), un tramo medio constituido por niveles arcillosos y carbonatados marinos (Triásico Medio) y un tramo superior constituido por arcillas, evaporitas y halita masiva (Triásico Superior). En el centro de la cuenca, las evaporitas alcanzan más de 1000 m de potencia. Durante el Triásico Superior, los movimientos extensivos *pre-rift* en la región provocaron pequeñas diferencias laterales de subsidencia. Con posterioridad, durante el Lias-Dogger, el *rifting* del Tethys provocó un cambio en el contexto dinámico de la región, con el desarrollo de una importante subsidencia que alcanza sus máximas cotas durante el Lias Superior, siendo la sedimentación controlada por la reactivación de fallas N 50° y fracturas estefanienses E-O. Estas fallas coinciden con niveles de despegue que afectan a las evaporitas Triásicas. Hacia el E, la profundización general de la región aumentó desde el Malm hasta el Cretácico Inferior. Durante el Calloviense-Oxfordiense, más de 2500 m de margas negras se depositaron con una amplia distribución en toda la cuenca. A lo largo del Cretácico Inferior, se produjo una somerización de los medios deposicionales, que culminaron con el brusco cambio del Aptiense, desapareciendo las facies Urgonianas y siendo reemplazadas por margas negras ricas en materia orgánica. Durante el Cretácico Superior, la cuenca se vio involucrada en la colisión Alpina, lo que se tradujo en la formación de pliegues de dirección E-O y la reactivación de fallas N-S. A finales del Cretácico, se produjo la emersión definitiva de la cuenca.

Todos los diapiros Triásicos en la Cuenca Vocontiense afloran en las Cadenas Subalpinas (zona oriental de la cuenca), y están relacionados con la reactivación de las fallas de zócalo de dirección NS a NO-SE. Algunos de estos diapiros, como el de Montalieu y Condorcet, se localizan precisamente en la intersección de dos grandes accidentes NE-SO y NO-SE (Edon, 1993). Se pueden diferenciar dos grupos: los diapiros orientales, que siguen una alineación NO-SE; y los diapiros occidentales, que siguen la falla de Nîmes (NE-SO), y direcciones N-S relacionadas (figura 1.10). El ascenso diapírico tuvo lugar en tres fases principales (Edon et al., 1994). La primera de ellas se inició en el Lias y finaliza en el Calloviense, en relación al desarrollo del *rifting* del Tethys. En el Oxfordiense se produjo una reactivación, coincidiendo esta vez con el *rifting* del Atlántico Norte, y finalizó en el Albiense o antes, en función del diapiro. La tercera etapa corresponde a la reactivación asociada a la Orogenia Alpina. Sin embargo, esta vez el ascenso tuvo lugar en un ambiente compresivo, formándose cabalgamientos a favor de los diapiros, que son intensamente deformados.

1.4.3.2. Principales depósitos asociados a diapiros de la Cuenca Vocontiense

En la cuenca Vocontiense, los depósitos peridiapíricos son escasos. La región es rica en depósitos minerales, pero no hay una relación sistemática de los depósitos de Pb-Zn con los diapiros Triásicos. Cuando esta relación existe, generalmente el depósito no está situado en las inmediaciones del diapiro (Perthuisot et al., 1983; Edon, 1993).

1.4.3.2.1. Diapiros occidentales

Los diapiros de Propiac, Montaulieu, Condorcet y Suzette (ver figura 1.10) constituyen los principales ejemplos. Están alineados sobre una falla N-S, que es satélite de la de Nîmes (NE-SO), e intruyen en materiales sinsedimentarios fuertemente deformados.

En el diapiro de Condorcet, el Triásico aflora, pero pinzado en un cabalgamiento formado a favor de la estructura diapírica. La mineralización de sulfatos (celestina y barita) y sulfuros (esfalerita, galena) aparece en el contacto Triásico-encajante, y va acompañada de calcita y ankerita. Forma filones y diseminaciones en carbonatos dolomitizados del Calloviense (Edon, 1993).

En el diapiro de Propiac no existen mineralizaciones directamente asociadas, pero en el flanco oriental, siguiendo un accidente E-O, hay unos filones de barita, celestina, estroncianita, galena, esfalerita y estibina. La ganga es de carbonatos de Ca y Sr, calcita-ankerita y dolomita barroca, y el encajante son carbonatos del Calloviense (Edon, 1993)

1.4.3.2.2. Diapiros orientales

Se sitúan sobre el antepaís del cabalgamiento alpino (ver figura 1.10). Los afloramientos triásicos orientales se alinean siguiendo los accidentes de zócalo NO-SE, y los ejemplos principales son los diapiros de Laragne, Montrond y St-Geniez.

El sector de Orpierre está situado varios kilómetros al Oeste del diapiro de Montrond, y se alinea siguiendo un accidente NE-SW, en el que se localiza un entramado de filones de calcita, galena, esfalerita y cantidades variables de estibina. La esfalerita presenta textura botrioidal y se dispone en bandas alternantes con calcita. La mineralización ha podido ser relacionado con el diapiro de Montrond, a pesar de la distancia existente entre ambos, porque los filones se distribuyen de manera convergente hacia el diapiro (Perthuisot et al., 1983; Edon, 1993).

Los filones del diapiro de St-Geniez tienen una dirección NE-SO, y afloran en las proximidades del diapiro. Están constituidos por calcita, barita, y trazas de galena.

Aunque los depósitos peridiapíricos de la Cuenca Vocontiense son predominantemente filones encajados en las rocas sedimentarias alrededor de los diapiros, también se han descrito diseminaciones. Además, en muchos diapiros occidentales se ha reconocido la presencia de dickita (Edon, 1993), un mineral de la familia de la caolinita-nacrita, lo que se ha interpretado como el resultado de la interacción de fluidos ácidos con el encajante margoso.

1.5. Origen y circulación de fluidos en el sistema diapírico

Las estructuras diapíricas representan zonas de circulación preferente de fluidos, especialmente la zona periférica, muy fracturada (Kyle y Posey 1991). Las evaporitas que constituyen el núcleo de la estructura también pueden canalizar fluidos (Posey et al., 1994), aunque de manera limitada debido a la menor permeabilidad de los materiales.

Los fluidos implicados en la génesis de las mineralizaciones peridiapíricas han sido caracterizados gracias al estudio combinado de las inclusiones fluidas y los isótopos estables (H, C, O) en los minerales de mena y ganga de distintas localidades. En la tabla 1.1 se recogen los resultados de las temperaturas de homogenización y las salinidades estimadas a partir de las temperaturas de fusión de hielo obtenidos por diferentes autores.

Los datos disponibles indican la presencia de fluidos que pertenecen al sistema H₂O-NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂, con contenidos variables de CO₂, N₂ e hidrocarburos. Las salinidades están entre el 9 y el 23% eq peso NaCl, mientras que las temperaturas de homogenización varían entre 40°C (*cap rock* de Hazlehurst) y 195°C (Fedj-el-Adoum). Se trataría de fluidos de origen diverso, como salmueras de cuenca y fluidos de origen profundo, mezclados en proporciones variables (Posey et al., 1994, Sheppard et al., 1996). También habrían participado fluidos de origen superficial (meteóricos o marinos) y temperaturas inferiores a 80°C, compatibles con la actividad bacteriana (Charef y Sheppard, 1987, Posey y Kyle, 1988), especialmente en las mineralizaciones ligadas al *cap rock*.

Localidad	Th (°C)	Salinidad (% eq. Peso NaCl)	Mineral	Fuente
Mineralizaciones encajadas en el <i>cap rock</i> - zona de transición				
Bandeadas				
Fedj-el-Adoum	80-150	~22,3	cc, qtz, sph	Charef y Sheppard, 1987
Fedj-el-Adoum	90-195	14-23	cc, dol	Marques de Sá, 2008
Bou Grine	75-85	14-17	sph	Orgeval, 1994
Jebel Doghra	171-177	19-22	cel	Souissi et al., 2007
Ain Allega	136-208	11-22	cel	Abidi et al., 2010
Oued Jebes	68-118	12-19	cel	Bejaoui et al., 2013b
Diseminadas, en filones, <i>stockworks</i> y semimasivas				
Fedj-el-Adoum	60-180	~21,5	cc, qtz	Charef y Sheppard, 1987
Hazlehurst	40-75	16-20	cel, bar	Saunders y Swann, 1994
Mineralizaciones encajadas en las rocas sedimentarias peridiapíricas				
Fedj-el-Adoum	50-130	13-23	cc	Charef y Sheppard, 1987
Bou Grine	70-110	9-15	sph	Orgeval, 1994
Bou Grine	70-100	16-20	sph, cc	Charef et al., 2009
Oued Jebes	125-130	12-16	sph	Bejaoui et al., 2013b
E de Argelia (varios)	90-190	12,5-17	qtz	Prochaska et al., 2007
Jebel Mesloul	95-145	9-15	cc	Diane y Perthuisot, 1996
Jebel Mesloul	~150	~27	flu, cc, bar, qtz	Laouar et al. 2016
Bou Jaber	100-165	11-22	sph, bar, flu, cc	Bouhlel et al., 2016
Cuenca SE Francia	80-140	10-25	bar, cc	Edon, 1993

Tabla 1.1. Temperaturas de homogenización y salinidades en diferentes depósitos peridiapíricos.

Sheppard et al. (1996) remarcan la existencia de fluidos que han circulado a través de las evaporitas, y que han sido estudiados gracias a las inclusiones fluidas en minerales diagenéticos (magnesita, dolomita y cuarzo) englobados en dichas evaporitas. Estas inclusiones han sido estudiadas en los diapiros de Túnez (p. ej. Bellon y Perthuisot, 1980; Guilhaumou et al., 1981; Charef y Sheppard, 1987) y en los de la región diapírica de la Cuenca Vocontiense (Perthuisot y Guilhaumou, 1983; Edon, 1993; Edon et al., 1993; Edon et al., 1994). Los resultados obtenidos en los diapiros de Túnez, resumidos en Sheppard et al. (1996), revelan la existencia de inclusiones primarias y secundarias. Las primarias contienen fluidos pertenecientes al sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ en las que destaca una elevada relación $\text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{CO}_2)$ y la ausencia de CH_4 . Las salinidades pueden superar el 38% en peso eq NaCl, las temperaturas de homogenización varían entre 150°C y 250°C, y las P de atrape estimadas están por encima de 1,7 kbar. Las inclusiones secundarias contienen salmueras con salinidades entre 18-23% en peso eq NaCl acompañadas o no de hidrocarburos, o bien por inclusiones monofásicas de hidrocarburos. Los resultados obtenidos en los minerales neoformados en el Triásico de los diapiros de la Cuenca Vocontiense sugieren la existencia de tres poblaciones de inclusiones, correspondientes a tres etapas distintas, caracterizadas por el atrape de fluidos saturados en halita y presencia de CO_2 (Perthuisot y Guilhaumou, 1983; Edon et al., 1994). En todas ellas, las salmueras atrapadas pertenecen al sistema complejo $\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-(\pm\text{SO}_4)$. Se observa que los rangos de salinidades, contenidos en CO_2 y de temperatura de homogenización son sucesivamente decrecientes, de 250 a 400°C en la primera etapa, de 150-250°C en la segunda y de 150-190°C en la tercera. Cada una de las poblaciones habría circulado durante el Oxfordiense, Cretácico Superior-Eoceno y Mioceno Superior, tal como sugieren los datos estratigráficos, tectónicos y radiométricos disponibles en la zona. La presión de fluidos estimada se encuentra alrededor de 2 kbar en las tres poblaciones, lo que sugiere que todas corresponden a fluidos de cuenca de origen profundo (Edon et al., 1994). La existencia de inclusiones sólidas de galena y sulfuros de hierro en los minerales diagenéticos de Túnez, junto al hecho de que un 10% de las inclusiones contienen H_2S y/o CH_4 (Sheppard et al., 1996), parece sugerir que estos fluidos profundos podrían tener algún tipo de relación con las mineralizaciones metálicas asociadas a los diapiros. Sin embargo, no se trata de evidencias indiscutibles, y podría ser que los fluidos registrados en los minerales diagenéticos en las evaporitas no tuvieran ninguna relación con las mineralizaciones.

1.6. Origen del azufre

Existe consenso en que la fuente predominante de azufre está en el sulfato evaporítico de los propios diapiros. Se ha asumido que los datos de $\delta^{34}\text{S}$ en las mineralizaciones en diapiros del N de África y en la Costa del Golfo son comparables entre sí, ya que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato en agua marina del Triásico y del Jurásico Medio son similares (Claypool *et al.* 1980).

A grandes rasgos, se distinguen dos grupos de valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros: uno por debajo de +10‰, y otro por encima de este valor. El primero estaría relacionado con procesos de sulfatorreducción bacteriana (SRB) mientras que el segundo grupo estaría asociado a reacciones de sulfatorreducción termoquímica (SRT), a temperaturas incompatibles con la actividad bacteriana (Sheppard et al., 1996). En ambos casos, se requiere la presencia de hidrocarburos como agente reductor. Los valores

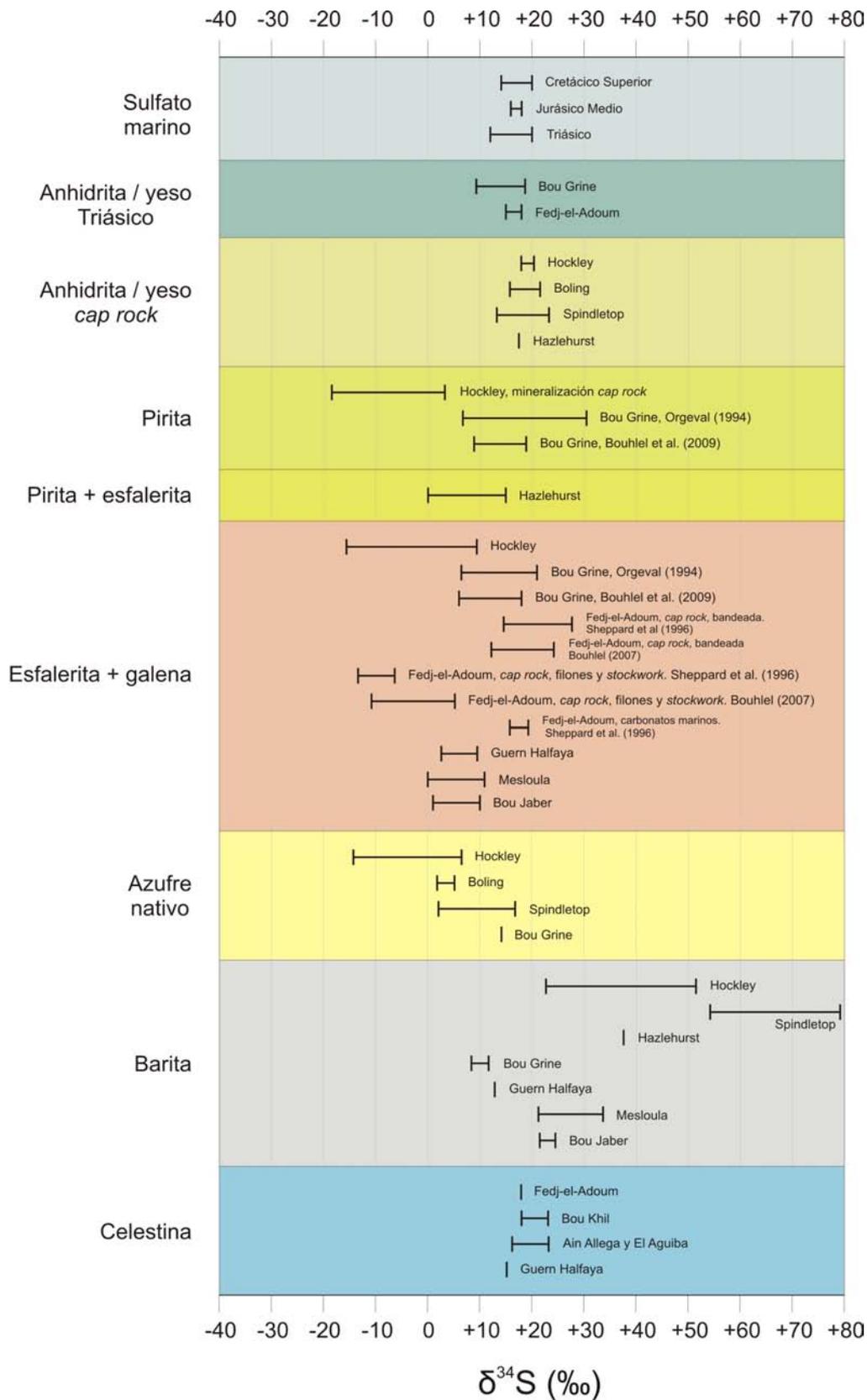


Figura 1.11. Comparación esquemática de los datos de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros y sulfatos de mineralizaciones asociadas a diapiros. Datos de Claypool et al. (1980); Kyle y Price (1986); Kyle y Posey (1991); Orgeval (1994); Saunders y Swann (1994); Sheppard et al. (1996), Bouhlef et al. (2007, 2009, 2016); Abidi et al. (2012); Jemmali et al. (2013); Laouar et al. (2013) y datos propios (Celestina de Bou Khil).

extremadamente elevados de $\delta^{34}\text{S}$ en la barita de los domos de la Costa del Golfo, de hasta +78‰ (Kyle y Posey, 1991), serían el resultado del sulfato residual tras el proceso de SRB. En cambio, los sulfatos de la mineralización bandeada de los diarios tunecinos muestran valores similares a la anhidrita, y está en consonancia con el predominio en esta región de los procesos de sulfatorreducción termoquímica, que producen un fraccionamiento menor.

En general, se acepta un origen epigenético para la mayoría de mineralizaciones asociadas a diapiros. Sin embargo, existe cierta controversia sobre el origen de las mineralizaciones encajadas en la Fm. Bahloul. Se conocen mineralizaciones de este tipo en tres localidades distintas (Bou Grine, Guern Halfaya y Oued Jebbs), y algunos autores interpretan su origen como exhalativo de fondo marino (p.e. Orgeval, 1994), como ya se ha señalado en páginas anteriores. De ser así, el azufre podría proceder, al menos en parte, de la reducción del sulfato en el agua marina del Cretácico. No obstante, resulta imposible distinguir mediante la isotopía del azufre estas dos fuentes, ya que valores de $\delta^{34}\text{S}$ en el sulfato marino del Triásico y del Cretácico son muy similares (figura 1.11).

Los depósitos de azufre nativo de la Costa del Golfo tienen un amplio rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$, entre -15 y +15‰ (Kyle y Posey, 1991), y los datos disponibles en Bou Grine están alrededor de +14‰ (Orgeval, 1994). Los distintos autores están de acuerdo en que las mineralizaciones de azufre nativo se formaron como consecuencia de la oxidación parcial del H_2S . A su vez, este es el producto de la SRB o SRT de la anhidrita. La génesis de los depósitos de azufre nativo asociados a sulfatos evaporíticos en Polonia, Ucrania y Oriente Próximo han sido explicados mediante el mismo mecanismo (p. e. Pawlowski et al., 1979; Jassim et al., 1999; Andrejchuk y Klimchouk, 2001).

1.7. Origen de los metales

La discusión sobre el origen de los metales en los depósitos peridiapíricos es similar a la existente en los depósitos MVT, y representa uno de los aspectos menos conocidos y más controvertidos en la génesis de los depósitos minerales en ambientes sedimentarios. Se ha comprobado que las salmueras de cuenca altamente salinas presentan con frecuencia, aunque no siempre, unas concentraciones en Pb, Zn y Cu elevadas, de hasta 500 mg/l (Hanor, 1994). Este tipo de salmueras han sido bien documentadas en la Costa del Golfo (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987), y han sido consideradas la fuente de metales en los depósitos asociados a diapiros de esta región (Kyle y Posey, 1991; Posey et al., 1994). La idea más extendida para explicar el enriquecimiento de metales en las aguas de formación es la interacción agua-roca que tiene lugar durante la diagénesis, de manera que la alteración de los feldespatos y arcillas podrían proporcionar Fe, Pb, Ba y Sr, y la alteración de los carbonatos, Zn (Posey et al., 1994). Sin embargo, otras explicaciones consideran que los óxidos e hidróxidos de Fe de *red beds* son la fuente más verosímil de Zn y Pb (Carpenter et al., 1974). Sea cual sea el origen de los metales, éstos son transportados probablemente mediante complejos metálicos clorurados (p.e. Hanor, 1994). La presencia de aniones orgánicos (p. ej. acetato) es poco frecuente en las salmueras hipersalinas, por lo que es poco probable que el transporte de metales se lleve a cabo mediante la complejación con especies orgánicas.

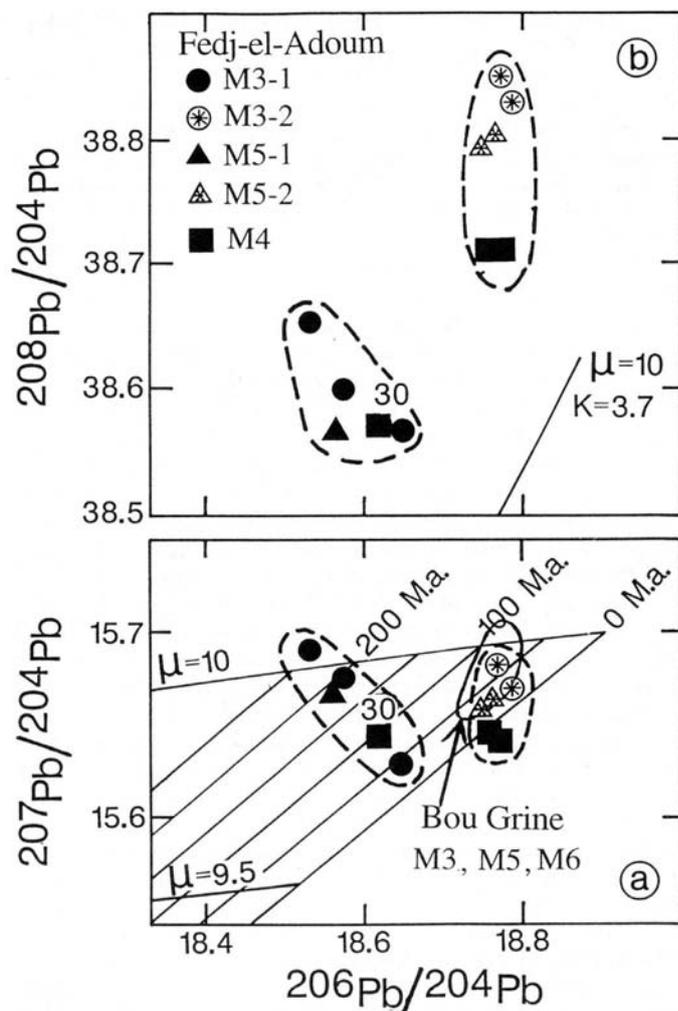


Figura 1.12. Composición isotópica del Pb en las mineralizaciones de Fedj-el-Adoum y Bou Grine. Gráfico de Sheppard et al. (1996), elaborado con datos de Charef (1986); Sheppard y Charef (1990) y Orgeval (1994).

Aunque el origen último de los metales es difícil de identificar, la composición isotópica del Pb puede ser útil para determinar las potenciales áreas fuente, siempre y cuando se disponga de datos isotópicos de los materiales de dichas áreas. El origen del resto de los metales podría ser inferido por analogía con el Pb.

Los datos de isotopía de Pb en galenas de Fedj-el-Adoum muestran la existencia de dos grupos (figura 1.12). Se atribuyen a dos fuentes distintas, ya que la diferencia entre ambos es demasiado grande para explicarse mediante una fuente única con extracciones en épocas diferentes (Sheppard et al, 1996). Por el contrario, la composición isotópica del Pb en Bou Grine es homogénea, lo que sugiere la extracción a partir de una sola fuente de Pb (Orgeval, 1994), que además coincide con uno de los grupos composicionales de Fedj-el-Adoum. Datos recientes en galena de los depósitos de Guern Halfaya y Bou Jaber se solapan con los de Bou Grine (Jemmali et al., 2013; Bouhlel et al., 2016). Es más, otros depósitos de Pb-Zn de Túnez, no asociados directamente con diapiros, también muestran valores equivalentes, como por ejemplo el depósito de Jalta (Jemmali et al., 2014). Todo parece implicar una fuente de Pb isotópicamente homogénea a nivel regional, aunque plantea incógnitas sobre la segunda

fuelle de Fedj-el-Adoum. Llama la atención que en un solo depósito se den dos fuentes de Pb, pero que la mayoría de los depósitos Zn-Pb de Túnez, asociados o no a diapiros, coincidan en un mismo campo, sin que en ningún otro lugar aparezcan indicios de la segunda fuente de Fedj-el-Adoum. Los resultados de Bou Grine, Guern Halfaya o Bou Jaber indican que el Pb fue extraído de una fuente crustal superior, que tal vez podría ser también el origen del Zn y el Ba. En la región existe un zócalo Precámbrico-Paleozoico similar. Estas rocas, o bien sedimentos derivados de ellas, parecen la fuente más probable de los metales (Bouhleb et al., 2016).

Los datos disponibles de galena del domo de Hockley son equivalentes a los de Bou Grine, con relaciones de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 18,73 y 18,79 (Price et al., 1983, en Kyle y Posey, 1991). La composición isotópica del plomo en salmueras metalíferas modernas en la Cuenca de Texas es similar (Kyle y Posey, 1991), lo que podría indicar que adquirieron el Pb a partir de las mismas litologías. Además, y dada la similitud con los valores isotópicos de Túnez, podría ser que la fuente estuviera en las rocas del zócalo (o sedimentos derivados) con una composición parecida.

1.8. Papel de la materia orgánica

La presencia de materia bituminosa en el *cap rock* y en las mineralizaciones peridiapíricas ha sido observada con frecuencia (p.e. Montacer et al., 1987; Sassen et al., 1988; Orgeval, 1994; Bouhleb et al., 2016). También se ha constatado que dichos betunes presentan evidencias de biodegradación (p.e. Bechtel et al., 1996). Esta materia orgánica sería imprescindible para la formación del *cap rock* de calcita mediante reacciones de sulfatoreducción, y los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en la calcita de los *cap rock* de la Costa del Golfo, entre -10 y -55‰, parecen confirmar esta relación (Posey y Kyle, 1988; Posey et al., 1994). La presencia de hidrocarburos también habría jugado un papel clave en la precipitación de los sulfuros de las mineralizaciones. En general, se considera que las reacciones del *cap rock* son biogénicas, pero también se ha confirmado que en ocasiones son termoquímicas (p.e. Posey y Kyle, 1988; Sheppard et al., 1996).

1.9. Edad de las mineralizaciones

En la región de la Costa del Golfo, se realizó una datación aproximada de la edad de la mineralización en el domo de Winnfield. A partir de evidencias texturales, se dedujo que los sulfuros empezaron a precipitar durante la formación del *cap rock* (cristales idiomórficos de anhidrita con un sobrecrecimiento de pirrotina, niveles de pirrotina paralelos al bandeado...). La datación paleomagnética de la pirrotina proporcionó edades entre el Jurásico Superior y el Cretácico Inferior. En consecuencia, parece que el *cap rock* empezó a formarse desde los primeros estadios del diapirismo, y junto a este, comenzó también el desarrollo de la mineralización (Posey y Kyle, 1988; Posey et al., 1994).

En la región del Norte de África no existen dataciones absolutas de los depósitos. Sin embargo, si se acepta un carácter exhalativo para las mineralizaciones encajadas en la Fm. Bahloul (Bou Grine, Guern Halfaya, Oued Jebb), estas podrían haberse formado al menos a partir de finales del Cenomaniense. Sin embargo, ya se ha señalado que no todos los autores están de acuerdo con un origen singenético de estos depósitos.

En la Cuenca del SE de Francia, Edon (1993) comparó los datos microtermométricos de los filones peridiapíricos con los de los minerales diagenéticos en el Triásico. Los filones presentan dos generaciones de fluidos, con temperaturas de 90-130°C y <80°C respectivamente. Por otro lado, los minerales diagenéticos en el Triásico diapírico presentan tres generaciones de fluidos. Edon (1993) sugiere que la primera generación de fluidos en los filones podría estar relacionada con la última generación de fluidos en los minerales neoformados. A su vez, esta última generación de fluidos se asocia con la última fase halocinética principal. Esta fase fue datada de manera absoluta mediante el método del K/Ar como tardi-Miocena (Bellon y Perthuisot, 1980, en Edon, 1993). La segunda generación de fluidos en los filones, de menor temperatura, estaría relacionada con reactivaciones menores del diapirismo y/o movimientos tectónicos, y tendría un carácter secundario. Por lo tanto, las mineralizaciones corresponderían al Terciario.

Se puede concluir que las edades de formación interpretadas para los depósitos de sulfuros asociados a diapiros discrepan notablemente. Abarcan desde el mismo inicio del diapirismo (Jurásico) hasta etapas finales de la halocinesis (Terciario). Es de esperar que en el futuro, nuevos estudios ayuden a aclarar de manera concluyente la cuestión.

1.10. Mecanismo de flujo

La circulación de los fluidos en las cuencas sedimentarias puede tener lugar según varios mecanismos. Según Posey et al. (1994), los tres mecanismos principales en la génesis de los depósitos peridiapíricos de la Costa del Golfo son: a) circulación convectiva, b) circulación gravitacional y c) circulación geopresurizada.

Alrededor de los diapiros existen anomalías térmicas positivas, lo que puede favorecer la existencia de flujos por convección. Sin embargo, parece ser que no se trata de un mecanismo de flujo importante en la zona de la Costa del Golfo.

El flujo gravitacional se inicia cuando las aguas meteóricas infiltradas en una zona de recarga ejercen presión y desalojan los fluidos localizados inmediatamente por debajo. Este flujo puede canalizarse a través de unidades confinantes, estableciéndose una circulación que inyecta los fluidos a grandes profundidades. Posteriormente, los fluidos pueden ascender a través de fallas y márgenes de diapiros. Este es el tipo de flujo sugerido por algunos autores para los depósitos del N de África, asociados o no a los diapiros (Bouhlef, 2005; Bejaoui et al., 2013a, 2013b). Sin embargo, en la Costa del Golfo parece haber compartido protagonismo con el flujo por geopresurización (Kyle y Posey, 1991).

La geopresurización tiene lugar cuando un sedimento es enterrado a una velocidad demasiado elevada. Esto impide la expulsión de los fluidos a través de la porosidad y/o alcanzar el equilibrio hidrológico con los fluidos en los niveles superiores de la columna litostática. Si la unidad queda sellada por una capa impermeable, se produce una situación de sobrepresión. Si la capa confinante se rompe, los fluidos pueden migrar hacia arriba, siguiendo las principales rutas de escape disponibles: fallas y márgenes de diapiros. La geopresurización es un fenómeno común en la Costa del Golfo, particularmente en la Cuenca de la Costa del Golfo *sensu stricto*, en la que existe una zona geopresurizada por debajo de los 2-3 km de profundidad. Sin embargo, y por motivos desconocidos, no existen zonas con sobrepresión en las cuencas interiores (Este

de Texas, Norte de Louisiana y Mississippi), aunque tal vez existieron en el pasado (Kyle y Posey, 1991; Posey et al., 1994).

1.11. Modelo de mineralización peridiapírica

El modelo para las mineralizaciones asociadas a diapiros que han propuesto los distintos autores (p.e. Perthuisot et al., 1983; Posey et al., 1994; Sheppard et al., 1996) es básicamente el mismo. La secuencia de eventos necesarios para la formación de depósitos peridiapíricos comenzaría durante los primeros estadios de evolución de una cuenca sedimentaria extensiva, en la que tendría lugar la deposición de potentes formaciones evaporíticas, predominantemente salinas. El inicio y posterior desarrollo del diapirismo estaría relacionado con los procesos de subsidencia de la cuenca, la reactivación de accidentes del zócalo, y/o la inyección de fluidos en las evaporitas, tal como parecen evidenciar los siguientes hechos:

- En la Costa del Golfo, los episodios de mayor actividad diapírica coinciden con épocas de fuerte subsidencia y acumulación sedimentaria.
- Los diapiros del entorno Mediterráneo (Norte de África y el Sureste de Francia, pero también la CVC, como se verá más adelante) se distribuyen en alineaciones paralelas a la orientación de fallas de zócalo.
- En los diapiros del Norte de África y el Sureste de Francia, se han identificado entre tres y cuatro episodios de inyección de fluidos (atrapados en los minerales diagenéticos -cuarzo y dolomita- englobados en el Triásico), que han sido asociados con las principales etapas de actividad diapírica. Los principales gases asociados a estos fluidos parecen ser CO₂ y N₂.

Durante su ascenso, la masa salina arrastraría e incorporaría fragmentos de rocas del zócalo (lo que podría evidenciar un posible influjo profundo en el proceso) y de las paredes encajantes del diapiro. Los márgenes del diapiro constituyen unos excelentes conductos de fluidos, gracias a la brechificación causada en las rocas encajantes por el ascenso de la masa diapírica. Dichos fluidos tendrían un origen variado (figura 1.13):

- 1) Aguas subterráneas someras o marinas, que podrían penetrar en el entorno del diapiro a través de fracturas en las rocas de la cúpula del diapiro.
- 2) Fluidos de baja densidad (hidrocarburos, H₂S), que ascenderían primero siguiendo el buzamiento de las formaciones sedimentarias deformadas alrededor de los domos, y posteriormente canalizados por los márgenes diapíricos, acompañados por sus salmueras de formación asociadas o por otros fluidos de cuenca.
- 3) Salmueras de cuenca, de origen profundo, con salinidades y temperaturas elevadas, y ricas en metales.

El *cap rock* se formaría poco después de la deposición de la sal, y de manera casi simultánea al inicio del diapirismo (Kyle y Posey, 1991; Posey et al., 1994), cerca de la superficie (en tierra firme o bajo el fondo marino) e incluso en la propia superficie (subaérea o en el fondo marino). En este ambiente, la halita interaccionaría con aguas subterráneas someras, subsaturadas en halita. La formación del *cap rock* de anhidrita tendría lugar por disolución de la sal y la acumulación residual de los minerales menos solubles, siguiendo una secuencia estratigráfica invertida. Simultáneamente, se produciría la interacción con salmueras metalíferas de origen profundo, lo que daría lugar a las primeras mineralizaciones bandeadas encajadas en la anhidrita. Posey et al.

(1994) no han encontrado ninguna evidencia que demuestre la participación de hidrocarburos en la precipitación de estas mineralizaciones, de manera que el H₂S necesario para la mineralización tuvo que ser transportado hasta el *cap rock* de anhidrita, pero no formado en él (Kyle y Agee, 1988).

Posteriormente, y en la zona superior del *cap rock* de anhidrita, podría desarrollarse un *cap rock* de calcita. Para ello, sería necesaria la interacción con hidrocarburos (petróleos y metano termogénico), que al llegar al ambiente poco profundo del *cap rock*, se mezclarían con las aguas subterráneas someras (figura 1.13), dando lugar a la reducción del sulfato. La mayoría de autores consideran procesos de SRB, dado que las temperaturas de atrape de las inclusiones fluidas en la calcita del *cap rock* son demasiado bajas (entre 60 y 70°C en el domo de Damon Mound, Prikryl et al., 1988) como para justificar una SRT, aunque esta no pueda descartarse en casos particulares. Independientemente del tipo de sulfatorreducción, este proceso daría lugar a betunes residuales y proporcionaría CO₂ y H₂S. El CO₂ daría lugar a la calcita del *cap rock*, mientras que el H₂S podría escapar del sistema, o bien generar azufre nativo o sulfuros, en función de la disponibilidad de metales. Esta disponibilidad dependería del la inyección de salmueras metalíferas en el ambiente del *cap rock*. En estos casos, las temperaturas elevadas de las salmueras podrían haber hecho posible la reducción termoquímica del sulfato. Las mineralizaciones bandeadas del *cap rock* de calcita serían el resultado de la mezcla entre estas salmueras y las aguas subterráneas someras. En cuanto a las mineralizaciones de tipo semimasivo y filoniano, parecen presentar temperaturas menores que las bandeadas (por debajo de 100°C, ver tabla 1), tal vez en relación con una mayor proporción de aguas superficiales en la mezcla de fluidos.

Además de ascender por los márgenes diapíricos, los fluidos profundos podrían dispersarse a través de la porosidad de los sedimentos o bien ser canalizados por las fallas peridiapíricas. En este caso, se podrían generar mineralizaciones epigenéticas en los sedimentos peridiapíricos, en forma de diseminaciones, filones y cuerpos masivos o bien de tipo exhalativo (p. ej. Fm Bahloul). En ambos casos, el aporte de metales correspondería a las salmueras metalíferas, mientras que el azufre podría proceder de la reducción termoquímica del sulfato diapírico, o bien ser aportado por salmueras de cuenca ricas en H₂S. En el caso de la mineralización encajada en la Fm Bahloul, y aceptando su carácter exhalativo, el azufre también podría proceder de la reducción bacteriana *in situ* del sulfato marino Cretácico.

Para explicar las mineralizaciones de azufre nativo, formadas después que el *cap rock* de calcita, Posey y Kyle (1988) proponen la oxidación del H₂S tras la entrada en el *cap rock* de aguas meteóricas. Este mecanismo coincide con el propuesto para los depósitos de azufre asociados a yesos en Ucrania, Polonia y Oriente Próximo.

Durante el proceso de reducción (biogénica o termogénica) de los sulfatos en el *cap rock*, se produciría la extracción preferente del ³²S, y un enriquecimiento del isótopo pesado en la porción de sulfatos no reducidos. Estos sulfatos podrían formar barita o celestina, lo que explicaría los valores extremadamente altos de δ³⁴S obtenidos en estos minerales en algunas localidades tanto de la Costa del Golfo como en el Norte de África.

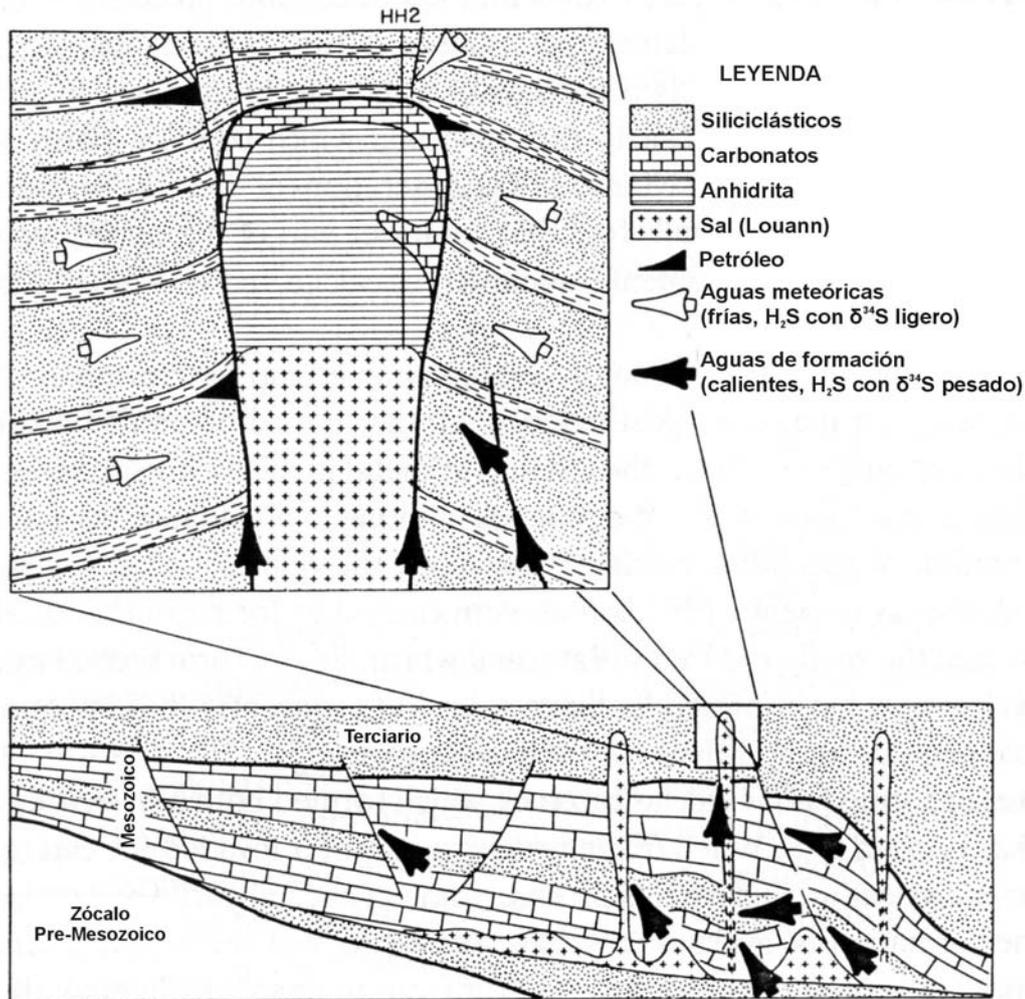


Figura 1.11. Modelo hidrodinámico esquemático en el que se representa la interacción de fluidos en el entorno diapírico: aguas meteóricas frías y varios tipos de salmueras de cuenca de origen profundo, relativamente calientes, salinas y ricas en metales. Kyle y Agee (1988).

Hasta la fecha, no se conocen depósitos de metales base asociados a diapiros comparables en tamaño con los clásicos depósitos MVT, con los que muestran una estrecha relación, tanto mineralógica como genética. No se conoce ningún depósito asociado a diapiros con más de 15 Mt de sulfuros, cantidad muy por debajo de los tonelajes típicos en depósitos MVT. No obstante, el hecho de no haberse descubierto grandes depósitos metálicos asociados a diapiros salinos no significa que su existencia sea imposible. En la Costa del Golfo existen *cap rocks* con enormes depósitos de azufre nativo, como el domo de Boling, (unos 87 Mt de azufre), que si se hubieran combinado con metales, sería un depósito de sulfuros de un tamaño considerable. Sin embargo, y centrándose exclusivamente en el ambiente del *cap rock*, Posey et al. (1994) argumentan que el número de factores restrictivos para el desarrollo de una mineralización peridiapírica importante es mayor si se comparan con los sistemas MVT. En primer lugar, y suponiendo que la fuente principal de H₂S consiste en la reducción del sulfato diapírico, se necesita la presencia de materia orgánica como agente reductor, tanto si la reducción es biogénica como termoquímica. En consecuencia, el H₂S disponible está limitado por la cantidad de materia orgánica (por ejemplo hidrocarburos)

presentes en el sistema. En segundo lugar, para el desarrollo de un gran depósito, se requiere un mecanismo de conducción que garantice un flujo sostenido. En la Costa del Golfo, parece que el flujo por sobrepresión ha tenido un papel relativamente importante en los sistemas diapíricos. Sin embargo, se trata de un flujo de duración limitada, ya que los fluidos pueden ascender sólo mientras se mantengan las presiones de confinamiento. Si el mecanismo de conducción de fluidos fuese por gravedad (topográfico), la posibilidad de generar un flujo de larga duración sería mayor. Kyle y Posey (1991) no descartan la participación de flujos por gravedad en la Costa del Golfo, y de hecho sugieren que podría haber sido el principal mecanismo en el entorno Mediterráneo. Sin embargo, e independientemente del sistema de flujo, existe una última e importante limitación, ya que los sistemas diapíricos podrían ser autosellantes. Es posible que a partir de cierto momento, el *cap rock* de calcita actúe como sello, inhibiendo el flujo e incluso llegando a bloquearlo. Esto impediría el posterior desarrollo del *cap rock* y la mineralización.

Otra cuestión es la existencia limitada de mineralizaciones epigenéticas en los sedimentos peridiapíricos de la Costa del Golfo (Posey et al., 1994) y la aparente inexistencia de mineralizaciones exhalativas, a pesar de que en los fondos submarinos del Golfo de México existen focos de emisión de salmueras relacionados con el diapirismo (p.e. Roberts y Carney, 1997). En los diapiros norteafricanos, en los del SE de Francia y en los de la CVC, las mineralizaciones epigenéticas en sedimentos peridiapíricos son, aparentemente, las mejor desarrolladas. Sheppard et al. (1996) sugieren que la ausencia o presencia de este tipo de mineralizaciones podría estar en relación con la naturaleza de los sedimentos, principalmente siliciclásticos en la Costa del Golfo y ricos en carbonatos en el Norte de África, Sureste de Francia y CVC. Sin embargo, no parece que una explicación verosímil, dada la existencia de otras mineralizaciones de Zn-Pb encajadas en sedimentos detríticos, tales como Jinding, en Yunnan, China (alrededor de 220 Mt, Kyle y Li, 2002) o Laisvall, en Suecia (64 Mt, Richard et al., 1979). Por otro lado, los diapiros de la Costa del Golfo no afloran, mientras que la erosión ha desmantelado una importante sección de materiales en los diapiros Africanos y Europeos, dejando al descubierto unas mineralizaciones peridiapíricas que tal vez también podrían existir en la Costa del Golfo, pero a profundidades desconocidas (Perthuisot et al., 1983).

Resulta cuestionable la conveniencia de crear una categoría propia para los depósitos asociados a diapiros, en lugar de clasificarlos como un subtipo dentro de los MVT. Existen grandes similitudes (asociación mineral, texturas, tipo de fluidos, tipo de encajante, contexto geodinámico...) entre los depósitos peridiapíricos y los MVT “clásicos”. Warren (1997, 1999, 2000) destaca la relación genética que existe entre las evaporitas y algunos depósitos MVT, de manera que la clave para explicar determinadas mineralizaciones está en la disponibilidad de evaporitas, independientemente de su localización en diapiros (evaporitas alóctonas) o en su posición estratigráfica original (evaporitas autóctonas). Por otro lado, algunas de las características exclusivas de los depósitos asociados a diapiros (presencia de un *cap rock*, mineralizaciones bandeadas de celestina y azufre nativo encajadas en aquel, Kyle y Posey, 1991) se observan también en otros tipos de depósito:

- Existen mineralizaciones de celestina bandeadas asociadas a evaporitas no diapíricas (Dill et al, 2009)

- Se han descrito depósitos de azufre nativo en yesos no relacionados con diapiros, en los que además, se dan procesos de carbonatación, mediante el mismo mecanismo que da lugar a los *cap rock* de calcita (Pawłowski et al., 1979; Jassim et al., 1999; Andrejchuk y Klimchouk, 2001)

De manera consecuente con todas estas observaciones, actualmente existe consenso en incluir los depósitos asociados a diapiros dentro de la familia MVT (p.ej. Marques de Sá, 2008; Abidi et al. 2010; Bouhlef et al., 2016).

Capítulo 2. La Cuenca Vasco-Cantábrica

2.1. Introducción

La CVC está situada al N de la Península Ibérica (figura 2.1), y desde el punto de vista geográfico incluye prácticamente todo el País Vasco, gran parte de Navarra, parte de Cantabria y el norte de las provincias septentrionales de Castilla. Representa la continuación occidental de los Pirineos y consiste en un complejo deformado de edad Mesozoico-Cenozoico inferior, cuya evolución está relacionada con la apertura del Atlántico Norte y el Golfo de Vizcaya (ej: Ziegler 1988; Rat, 1988; García-Mondéjar, 1989; García-Mondéjar et al., 1996; Cámara, 1997; Vergés y García-Senz, 2001). Sus límites son:

- Por el Norte, la costa delimita los afloramientos, pero la plataforma y el talud continental del norte de la Península Ibérica también forman parte de la misma unidad geológica (Rat, 1988, García-Mondéjar, 1989).
- Al Sur, el límite coincide con el Cabalgamiento Cantábrico, que representa la prolongación del Cabalgamiento Sur-Pirenaico y que pone a la CVC sobre las Cuencas del Duero y del Ebro (*foreland* Terciario) (Rat, 1988; García-Mondéjar, 1989).
- Al Este, el límite varía según los autores. Para García-Mondéjar (1989), los Macizos de Cinco Villas y Quinto Real, que corresponden a los Pirineos Occidentales, representarían el límite oriental. Sin embargo, según Rat (1988), estos macizos también formarían parte de la CVC.
- Al Oeste, la CVC limita con el Macizo Asturiano (García-Mondéjar, 1989), si bien estuvo conectada a la Cuenca Asturiana antes de la elevación de este macizo (Rat, 1988).

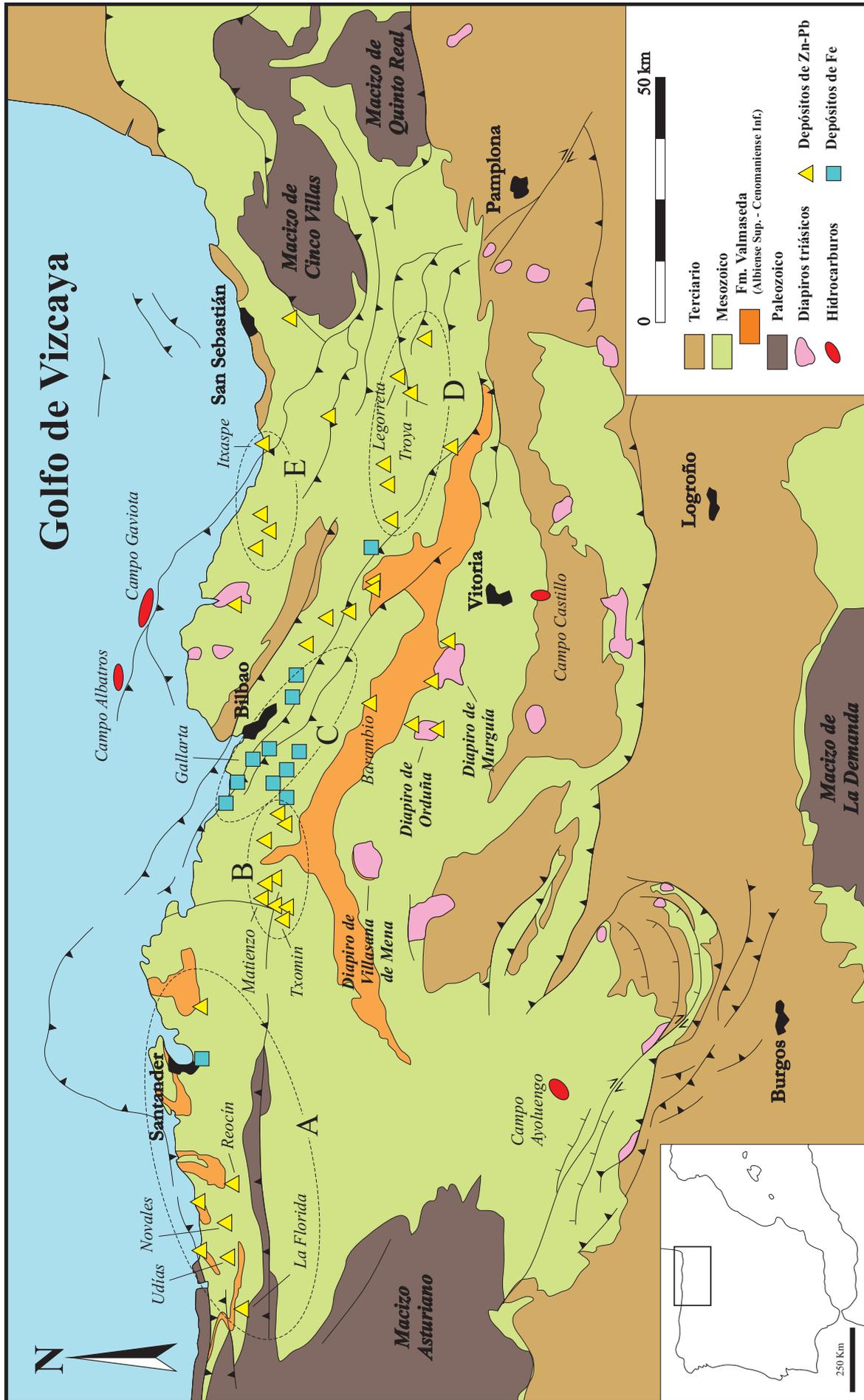


Figura 2.1: Mapa geológico de la Cuenca Vasco-Cantábrica, mostrando la localización de los campos de hidrocarburos y los principales depósitos e indicios de Zn-Pb y de Fe. A: Distrito de Santander; B: Distrito de Vizcaya Occidental; C: Distrito de Bilbao; D: Distrito de Guipúzcoa; E: Distrito del Norte de Vizcaya. Elaborado a partir de EVE (1994); Pérez García et al. (1997); Velasco et al. (1996); Serrano et al. (1989); García-Mondejar et al. (1996); Gómez et al. (2002) y Cámara (1997).

2.2. Evolución tectono-sedimentaria de la Cuenca Vasco-Cantábrica

El relleno de la CVC representa una importante acumulación sedimentaria, con un promedio regional de 15000 m en el depocentro del Mesozoico-Terciario inferior (García-Mondéjar, 1989). Dentro de esta secuencia sedimentaria, los materiales del Jurásico Superior-Cretácico constituyen la mayor parte del relleno (ej: Rat, 1988; Ziegler, 1988; García-Mondéjar, 1989; García-Mondéjar et al., 1996).

En la historia de la CVC se pueden distinguir tres etapas principales: a) una primera etapa de *rifting*, en la cual se desarrolla una cuenca marina somera intracratónica, b) una segunda etapa de separación crustal en que la cuenca evoluciona a un ambiente marino pericratónico, con creación de un margen continental relacionado con la apertura del Golfo de Vizcaya, y c) una última etapa de inversión tectónica en que la cuenca se cierra progresivamente en un contexto compresivo (ej: Rat, 1988; García-Mondéjar, 1989; García-Mondéjar et al., 1996; Hernaiz et al., 1994; Cámara, 1997; Vergés y García-Senz, 2001; Gómez et al, 2002).

2.2.1. Cuenca intracratónica (etapa de *rifting*)

Todos los autores coinciden en que esta etapa se inició en el Triásico. Sin embargo, hay discrepancia en cuanto al momento en que finalizó, siendo para Vergés y García-Senz (2001) el Jurásico Inferior, el Jurásico Medio para Hernaiz et al. (1994) y el Jurásico Superior para Rat (1988). Durante esta etapa, la CVC era una **cuenca de intraplaca** desarrollada sobre un zócalo hercínico estable, formada como consecuencia de la fracturación post-hercínica que afectó a Europa occidental a partir del Pérmico. Este proceso se encuadra en la apertura de Pangea, el supercontinente creado a finales del Paleozoico. A lo largo de la etapa de *rifting*, la CVC tuvo una evolución en paralelo con las otras cuencas de Europa Occidental, como por ejemplo la Cuenca Anglo-Parisiense, la de Aquitania, o la de Lusitania (Rat, 1988).

El proceso de *rifting* dio lugar a un gran ciclo de transgresión-regresión marina, en el que se distinguen las secuencias del Triásico, el Liásico inferior y el Liásico medio-Dogger.

2.2.1.1. Secuencia del Triásico

De base a techo, consta de materiales en facies Buntsandstein (areniscas y conglomerados rojos, correspondientes a sedimentos continentales), Muschelkalk (calizas) y Keuper (lutitas y evaporitas). Estos materiales se depositaron en cuencas locales limitadas por fallas (Rat, 1988; García-Mondéjar, 1989), y actualmente sólo afloran de manera discontinua, tanto los en diapiros como en la base de los mantos de cabalgamiento (Cámara 1997). A pesar de ello, se ha podido establecer que la potencia de sal fue inicialmente mayor hacia el norte de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Serrano et al., 1989; Serrano y Martínez del Olmo, 1990).

2.2.1.2. Secuencia del Liásico inferior

Se desarrollan plataformas marinas carbonatadas, como consecuencia de una expansión de los ambientes marinos (Rat, 1988).

2.2.1.3. Secuencia del Liásico medio – Dogger

Representada por una megasecuencia iniciada con formaciones lutíticas y margas calcáreas, que pasaron progresivamente a las calizas del Dogger, depositadas en plataformas carbonatadas someras (Rat, 1988). Durante el Lias y el Dogger la subsidencia fue escasa y uniforme (García-Mondéjar 1989), con poca profundización del mar (Rat, 1988), dando lugar a series muy continuas (Cámara, 1997).

2.2.2. Cuenca pericratónica (apertura el Golfo de Vizcaya y del Atlántico Norte)

En esta nueva etapa, y como consecuencia de la apertura del Golfo de Vizcaya, Iberia se separó de la placa Europea. Esto comporta la evolución del *rifting* hacia un contexto de extensión cortical y creación de corteza oceánica. Como consecuencia, se desarrolló un margen continental pasivo, así como la creación de un talud continental en la plataforma Ibérica.

Aunque algunos autores propusieron modelos cinéticos simples para este suceso, como extensión crustal pura o desplazamiento lateral, García Mondéjar et al., (1996) proponen una componente lateral y una distensión tectónica simultáneas, de manera que la sedimentación de este periodo habría tenido lugar bajo un régimen transtensional. Según este modelo, la Península Ibérica se desplaza hacia el Sureste a la vez que tiene lugar un movimiento de rotación antihorario de entre 35° y 37°, especialmente durante el Albiense y el Cenomaniense, tal como demuestra el estudio de las anomalías magnéticas del fondo marino, los datos paleomagnéticos y la reconstrucción geológica basándose en estructuras *sint-rift*. También se produce la diferenciación del resto de cuencas de Europa Occidental, con las que la CVC había compartido la misma configuración tectono-sedimentaria hasta entonces (Rat, 1988; Hernaiz 1994; García-Mondéjar, 1996; García-Mondéjar et al., 1996). Así la CVC es de una gran complejidad, pues en ella se superponen las características de una cuenca de margen continental, producida por la apertura oceánica del Jurásico-Cretácico, a las de una cuenca en una zona transformante -cuenca de *strike-slip*- (Ej: Rat, 1988; Hernaiz 1994; García-Mondéjar, 1989, 1996; Vergés y García-Senz 2001). Estos movimientos fueron particularmente intensos durante el Aptiense-Albiense, y afectaron especialmente a la zona del Anticlinal de Vizcaya, donde se situaría el centro del rift y el depocentro de la cuenca durante el Aptiense-Albiense y donde confluyen los sistemas clásticos del N y del S (García-Mondéjar, 1996; García-Mondéjar et al., 1996). En este contexto, se ha documentado también la formación de subcuencas de *pull-apart* (García-Mondéjar et al., 1996; Gómez et al., 2002).

La extensión cortical asociada al nuevo régimen transtensional produjo una importante deformación en el zócalo. En efecto, los perfiles ECORS realizados en diferentes ámbitos de la zona Pirenaica ponen de manifiesto el desarrollo de superficies de despegue intracrustales (Vergés y García-Senz, 2001). La deformación del zócalo se vio condicionada por fallas de orientación NO-SE y NE-SO, consideradas estructuras tectónicas tardo-Hercínicas por muchos autores (ej.: Rat, 1988; García-Mondéjar 1996;

Cámara, 1977; Vergés y García-Senz, 2001), que habrían sido reactivadas durante el régimen transtensional del Aptiense-Albiense. Estos accidentes tectónicos se reproducirían en los sedimentos sin-tectónicos de la cobertera, dando lugar al desarrollo de fallas normales de geometría listrica enraizadas en el Keuper (ej: Hernaiz, 1994; Cámara, 1997; Vergés y García-Senz, 2001). A gran escala, estas fallas confieren a la CVC una geometría en *semi-graben* de orientación NO-SE, con pequeñas cuencas que generalmente tienen poca continuidad lateral en el margen sur, y el desarrollo de surcos subsidentes de mayor extensión en el margen norte (Hernaiz, 1994; Cámara, 1997).

Durante esta etapa, el principal control en el relleno sedimentario fue tectónico, y los cambios eustáticos y la climatología fueron controles tan sólo secundarios. La importante subsidencia asociada a esta etapa da lugar a una secuencia que representa ella sola más de la mitad del grosor de la columna estratigráfica Mesozoico-Terciario (ej: Rat 1988, García-Mondéjar, 1996), y que está constituida por los siguientes materiales:

- Facies Purbeck-Wealden (Jurásico superior - Barremiense): se trata de sedimentos predominantemente clásticos continentales, correspondientes a abanicos aluviales que colmataron una cuenca fuertemente compartimentada en fosas y cubetas. Esta compartimentación se tradujo en unas marcadas diferencias de facies y grosor, con depósitos de distribución irregular y localmente muy potentes. Hacia el depocentro de la cuenca (Fosa de Bilbao) se depositaron materiales detríticos y lutitas negras en un ambiente lacustre, que evolucionaron hacia marino a medida que la cuenca gana profundidad (Rat, 1988; García-Mondéjar, 1989; Cámara 1997).
- Complejo Urgoniano (Aptiense - Albiense Medio): se caracteriza por un cambio radical respecto a las facies Wealden. Este cambio está ligado a la separación de Iberia respecto Europa, con adelgazamiento de la corteza. El margen Ibérico comenzó a subsidir notablemente, y se segmentó en diferentes bloques basculantes. Se implantó un modelo deposicional dominado por plataformas carbonatadas, en las que se depositaron calizas con rudistas, margas y *mudstones*, que compitieron con la sedimentación terrígena procedente de los bloques elevados, formada por sedimentos siliciclásticos fluviales y marinos someros (Rat, 1988; García-Mondéjar, 1989). El patrón de relleno durante el Aptiense - Albiense, con importantes diferencias de grosor en distancias muy cortas, estuvo condicionado por a) bloques basculados, limitados por fallas de zócalo de orientación NO-SE y que dividieron la cuenca en distintas subcuencas con subsidencia diferencial, y b) la intensa actividad diapírica desarrollada en el Aptiense - Albiense (Serrano et al., 1994; García-Mondéjar, 1989; García-Mondéjar et al., 1996; Cámara, 1997). En algunos de los diapiros tuvo lugar la implantación de plataformas coralinas de tipo atolón (Reitner, 1982, 1986; Fernández-Mendiola y García-Mondéjar, 1997).
- Complejo Supraurgoniano (Albiense Superior - Cenomaniense Inferior): esta nueva etapa coincidió con el fin de la divergencia y el adelgazamiento de la litosfera, lo que dio lugar a una subsidencia térmica generalizada de la cuenca (Hernaiz et al., 1994; Vergés y García-Senz, 2001). Esto se tradujo en la expansión de la sedimentación hacia la Meseta Ibérica, con las cuencas *post-rift* solapándose ampliamente sobre las cuencas de *rift* (Vergés y García-Senz 2001). Los sedimentos acumulados durante este ciclo muestran una enorme variación de potencia y de facies (Cámara, 1997), y su naturaleza varía de fluvial a turbidítica (García-

Mondéjar, 1989), con acumulación de secuencias terrígenas en el talud (Fm. Utrillas), y de potentes secuencias predominantemente detríticas frente al mismo (Fm. Valmaseda), de carácter fluvial según Rat (1988), pero de naturaleza turbidítica para García-Mondéjar (1989). En las partes alejadas del talud se acumularon potentes secuencias turbidíticas, volcánicas y vulcanosedimentarias, que rellenaron las profundas fosas de flysch alrededor del sinclinorio de Vizcaya. La gran potencia de estas facies *flysch* está en relación con la rápida subsidencia de la cuenca (Rat, 1988; Cámara, 1997).

Los movimientos transformantes en el límite interplaca y el adelgazamiento litosférico dieron lugar a la aparición de actividad magmática en la franja del sinclinorio de Vizcaya (ej: Rat, 1988; García-Mondéjar et al., 1996; Cámara 1997; Vergés y García-Senz, 2001). A partir del Aptiense se desarrolló un intenso vulcanismo submarino, coincidiendo con el inicio de la generación de corteza oceánica (García-Mondéjar, 1996; Cámara, 1997; Vergés y García-Senz, 2001), y alcanzó su máxima intensidad en el Coniaciense. Esta actividad volcánica generó intercalaciones vulcanoclásticas, *sills* y *pillow lavas* de naturaleza basáltica alcalina de hasta 2500 m de potencia (Cámara, 1997, Carracedo et al., 1999).

2.2.3. Inversión de la cuenca (Compresión Alpina)

Durante esta etapa, las placas Africana y Arábica comenzaron a converger con Europa, dando inicio a la compresión Alpina. Como consecuencia, se produjo un acortamiento crustal entre las placas Europea e Ibérica, lo que a su vez implicó la inversión del régimen tectónico en la CVC, que cambió de transtensional a transpresional (Choukroune et al., 1973). Durante esta etapa tuvo lugar el desarrollo de un importante plegamiento, acompañado de fallas inversas y cabalgamientos. La componente de desgarre de este nuevo régimen transpresional se pone de manifiesto en las estrías horizontales y bandas de cizalla presentes en numerosos cabalgamientos, así como en existencia de fallas direccionales diestras (Cámara, 1997). El acortamiento habría sido al menos de 25 km. Se trata de una estimación a la baja, ya que para simplificar los cálculos sólo se consideraron las grandes estructuras, y se ignoraron los pliegues y la foliación axial, que también absorbieron parte del acortamiento (Gómez et al 2002).

A nivel litosférico, otra consecuencia de la inversión tectónica fue el inicio de un proceso de subducción. El modelo de esta subducción ha sido controvertido. En la parte oriental de los Pirineos se ha sugerido un límite vertical entre las dos placas, como resultado de una colisión principalmente direccional transpresiva (Mattauer, 1990) o una subducción de la placa Ibérica bajo la Europea (Muñoz, 1992), mientras que en las áreas más occidentales del Golfo de Vizcaya, en el Mar Cantábrico, se ha propuesto una subducción hacia el sur de la placa Europea bajo la Ibérica (Boillot et al., 1985, Grimaud et al., 1982). Sin embargo, estudios posteriores sugieren subducción continental hacia el N (Vergés y García-Senz, 2001), siguiendo el modelo de Muñoz (1992) para los Pirineos Orientales.

Es difícil determinar con exactitud la edad del inicio de compresión, porque aunque el relleno sedimentario comenzó a levantarse y plegarse a partir del Maastrichtiense, la “inercia” de la subsidencia térmica *post-rift* continuó hasta el Terciario Inferior (García-Mondéjar, 1989, Hernaiz et al., 1994, Vergés y García-Senz, 2001). Esta subsidencia dio lugar al desarrollo de profundos surcos de flysch rellenos por secuencias turbidíticas

(Gómez et al., 2002), que se desarrollaron al mismo tiempo que la compresión. Sin embargo, la mayoría de los autores fijan el inicio de la inversión en el Cretácico Superior (ej: Cámara, 1997; Vergés y García-Senz, 2001; Gómez et al., 2002), y continuó con mayor intensidad en el Eoceno y Oligoceno.

Se han distinguido cuatro formaciones sucesivas durante la primera fase de la inversión tectónica (Rat, 1988; García-Mondéjar, 1989):

- Entre el Cenomaniense y el Santiense, se acumularon turbiditas bioclásticas (unidad de Flysch Calcáreo) en dos surcos distintos, situados al norte de los macizos de Cinco Villas y Quinto Real, y en el sinclinorio de Vizcaya. Fuera de estos surcos, se depositaron margas con muy poca potencia (Rat, 1988).
- En el Campaniense-Maastrichtiense, se desarrolló un potente flysch siliciclástico, en un único surco a lo largo del sinclinorio de Vizcaya (Rat, 1988), mientras que en las áreas de plataforma se acumularon carbonatos (Cámara, 1997).
- Entre el Maastrichtiense y el Eoceno tuvo lugar un periodo de estabilidad sedimentaria, en el que se acumuló una alternancia de margas y calizas hemipelágicas correspondientes a la aparición de un escudo continental alrededor de una cuenca profunda (Rat, 1988).
- Finalmente, en el Eoceno se volvió a instalar un flysch siliciclástico en un surco único, siguiendo un patrón muy similar al del flysch Campaniense (Rat, 1988).

La segunda fase consistió en el cierre de la cuenca, que se desarrolló de la siguiente manera:

- A finales del Eoceno y hasta el Oligoceno tuvo lugar el clímax orogénico, que implicó la compresión, el plegamiento y el cabalgamiento de los materiales que rellenaban la cuenca, como en el resto de los Pirineos (Rat, 1988). Las fosas de flysch fueron ensanchadas y profundizadas en el depocentro de la cuenca debido a la subsidencia regional uniforme (García-Mondéjar, 1989). Sin embargo, y de manera simultánea, la compresión provocó que las antiguas fallas normales de geometría lítrica inviertan su sentido y se convirtieran en cabalgamientos (Malagón et al., 1994, Vergés y García-Senz, 2001). La deformación se concentró alrededor de las zonas de falla, quedando relativamente intactas las áreas alejadas de las zonas de fractura (Malagón et al., 1994). La compresión de los diapiros y domos salinos se tradujo en la formación de cabalgamientos de nueva generación, así como la reactivación del diapirismo (Serrano et al., 1994).
- Durante el Oligoceno se cerró la cuenca y finalizó la sedimentación tipo *flysch*, de manera que desde este momento y hasta el Neógeno sólo hubo depósitos molásicos restringidos a las Cuenca del Ebro y la del Duero, que actuaron como cuencas de antepaís de la Cordillera Cantábrica, y que acumularon una gran parte de los depósitos producidos durante el desplazamiento de ésta hacia el sur. Además, se formaron cuencas de *piggy-back* sobre la cobertera alóctona (Hernaiz et al., 1994; Cámara, 1997).

El actual margen Cantábrico y relieve de la Cordillera han sido finalmente configurados por dislocaciones y movimientos tardíos pirenaicos, que tuvieron lugar durante el Oligoceno y hasta el Neógeno. La erosión ha acabado de perfilar el relieve actual, y ha

supuesto la pérdida de un importante espesor de materiales. (García-Mondéjar, 1996; Vergés y García-Senz, 2001; Gómez et al., 2002).

2.3. Diapirismo en la Cuenca Vasco-Cantábrica

En la CVC existen del orden de una veintena de estructuras diapíricas aflorantes, cuya distribución tiende a seguir alineaciones NO-SE y NE-SO (fig. 2.1). En los años 50 y 60, fueron objeto de numerosos estudios, recibiendo especial atención por parte de la escuela alemana (ej: Lotze, 1953; von Stackelberg, 1967; Brinkmann y Lögters, 1967, 1968), con el objeto de averiguar su potencial petrolífero.

Los diapiros de la CVC están constituidos por materiales evaporíticos pertenecientes al Triásico superior, en particular a las facies Keuper. Consisten en series fundamentalmente salinas, tal como confirman los sondeos realizados y la existencia de fuentes cloruradas sódicas en la mayoría de los diapiros (Brinkmann y Lögters, 1968; Serrano et al., 1989; Serrano y Martínez del Olmo, 1990). Acompañando a la halita, existen intercalaciones arcillosas, de anhidrita, de dolomita y de ofitas. También es habitual la presencia de bloques de dolomías del Muschelkalk, areniscas rojas del Buntsandstein, así como rocas paleozoicas, y algunos bloques Jurásicos y del Cretácico Inferior, englobados y transportados por el ascenso diapírico (Brinkmann y Lögters, 1968). En superficie, es posible reconocer lutitas rojas, yesos y ofitas, pero no halita, puesto que ha sido disuelta bajo las condiciones superficiales.

La mayoría de los autores consideran que los materiales que han participado en la formación de las estructuras halocinéticas pertenecen exclusivamente a las facies Keuper (ej: Brinkmann y Lögters, 1968). No obstante, Serrano et al. (1989) y Serrano y Martínez del Olmo (1990) afirman que el Muschelkalk (facies M2), constituido por materiales menos salinos que el Keuper y con intercalaciones arcillosas, anhidríticas y dolomíticas más abundantes, también podría haber participado en dichos movimientos.

Tanto la alineación de las estructuras diapíricas de la CVC como la distribución de los depocentros del Urganiano coinciden con la orientación de las fallas del zócalo hercínico. Esto es debido a la interconexión existente entre a) las fallas del zócalo, b) la distribución de cargas y compactaciones diferenciales del relleno sedimentario y c) el diapirismo, tal como sugieren los modelos experimentales de Koyi (1991) y Koyi et al. (1993). En éstos, las fallas de zócalo reactivadas pueden dar origen a una semifosa (figura 2.2), lo cual provoca una carga diferencial sobre la capa plástica (salina), que fluye a lo largo del muro de falla. Además, la fracturación de las capas localizadas en la vertical del accidente proporciona un canal de ascenso para el material plástico. Las cargas diferenciales asociadas a la formación de un talud y la desigual acumulación de sedimentos proporcionan la energía potencial necesaria para perpetuar el incipiente diapirismo (figura 2.2). Este modelo que asocia los diapiros con las fallas del zócalo se confirma en numerosos ejemplos, como la Cuenca Danesa y el Graben Central Holandés, el Golfo de México y el Mar del Norte (Trusheim, 1960; Koyi et al., 1993), o la misma CVC.

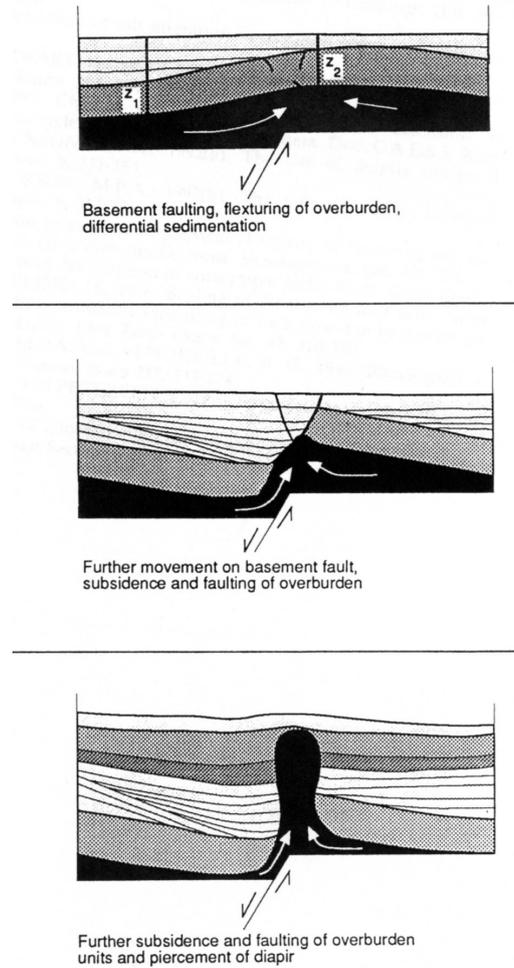


Figura 2.2: Diagrama esquemático que muestra la relación existente entre el desarrollo de diapiros, las fallas de zócalo y las cargas y compactaciones diferenciales asociadas a dichas fallas. Figura de Koyi et al. (1993)

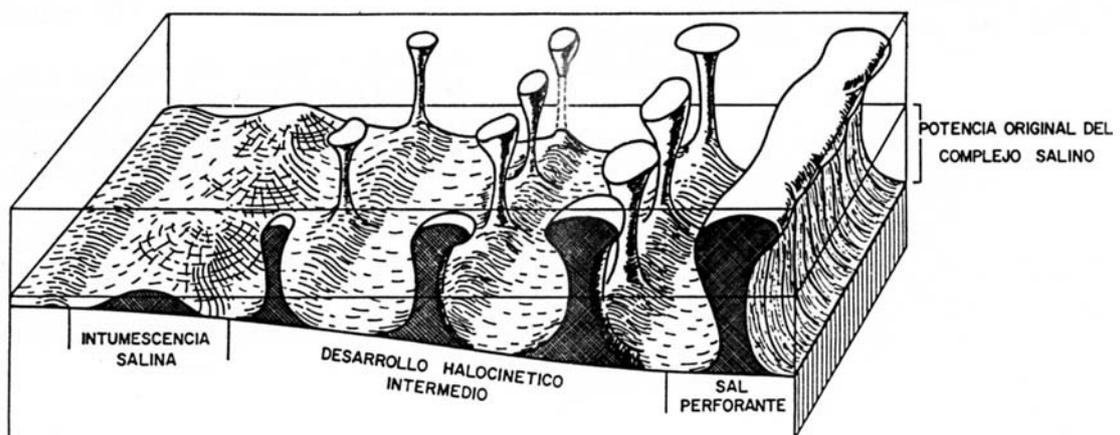


Figura 2.3: Evolución de las estructuras salinas en relación con la potencia original de las evaporitas. Trusheim, (1960), modificado por Serrano et al. (1989).

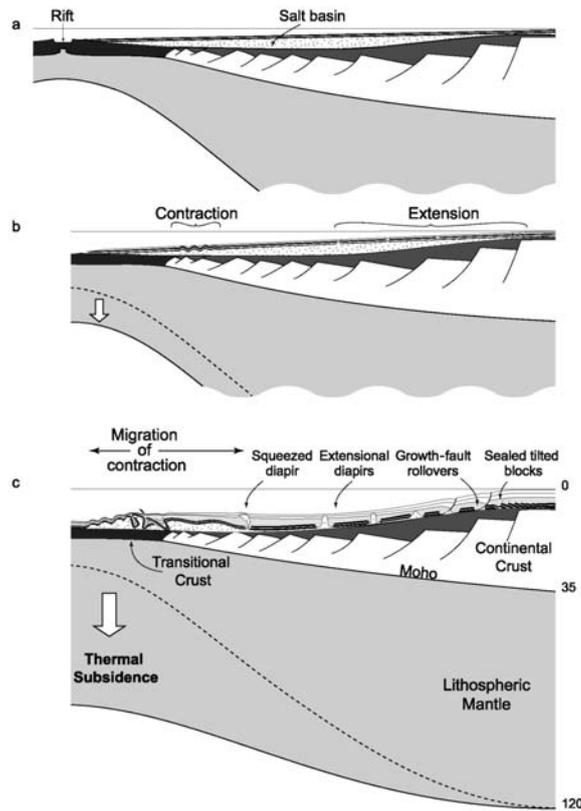


Figura 2.4: Modelo evolutivo de las estructuras salinas en una región diapírica de un margen tectónico pasivo. a) Estadio inicial de *rifting*. b) Aparición de manera sincrónica de un dominio compresivo en la zona baja del talud y de un dominio extensivo en la zona alta del talud. c) Desplazamiento de los dominios extensivos y compresivos durante la obertura oceánica. El dominio compresivo se desplaza tanto talud arriba como talud abajo (Fort et al., 2004).

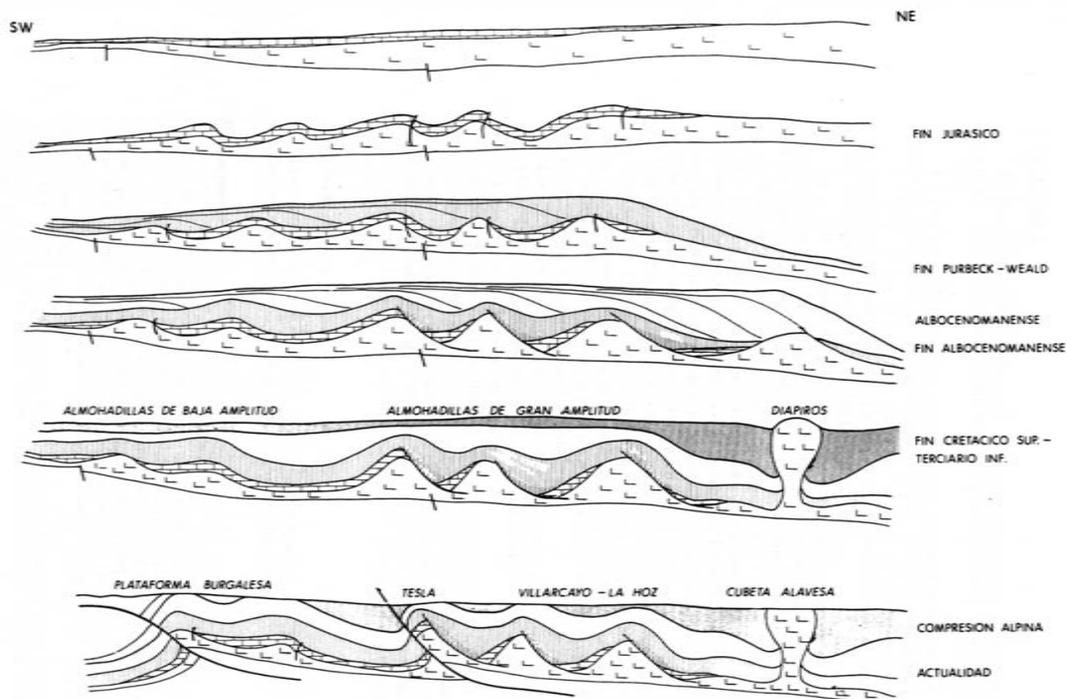


Figura 2.5: Modelo evolutivo del diapirismo en la Cuenca Vasco-Cantábrica (Serrano y Martínez del Olmo (1990).

De acuerdo con Warren (1999), la distribución de las cargas diferenciales es uno de los factores fundamentales que dan origen y alimentan el diapirismo, siendo el otro factor la existencia de un régimen distensivo. La distensión da lugar a la fracturación de la cubierta sedimentaria sobre las evaporitas, y permite las halocinesis a favor de estas fracturas. Esto coincide con lo observado en la CVC, en la que en general, la halocinesis se inició durante el periodo de *rifting* del Jurásico superior - Albiense, en relación con la activación de las fallas del zócalo y la deposición de las potentes series de carbonatos del Jurásico, y su máximo desarrollo tiene lugar entre el Albiense Inferior y Superior, en relación con la importante carga sedimentaria del Urgoniano. Tras esta etapa principal, la tectónica salina persistió localmente durante el Cretácico Superior (Serrano et al., 1989; 1994; García-Mondéjar et al., 1996; Cámara, 1997; Vergés y García-Senz, 2001, entre otros). No obstante, dentro de este esquema general existen diferencias geográficas en el desarrollo de las estructuras diapíricas. En el margen SO de la cuenca (Banda Plegada – Plataforma Burgalesa) la actividad diapírica se inició antes (finales del Jurásico), coincidiendo con el máximo de sedimentación local (materiales del Purbeck-Wealden), y dio lugar a estructuras poco desarrolladas (intumescencias y almohadillas salinas) debido a la menor potencia de sal en esta zona. En cambio, en el margen norte (Cubeta Alavesa), el diapirismo se inició coincidiendo con la deposición de las potentes series del Aptiense, Albiense y Cenomaniense (facies Urgonianas y Supraurgonianas). La gran magnitud de la carga, junto a la mayor potencia del material salino, permitió el desarrollo de estructuras diapíricas más evolucionadas en el margen norte (Serrano et al., 1989; Serrano y Martínez del Olmo, 1990; Klimowitz et al., 1999). Este patrón de evolución diferencial coincide con el modelo de Trusheim (1960) (ver figura 2.3), en el que una mayor potencia de material salino genera geometrías extrusivas más evolucionadas. Según dicho modelo, basado en la región diapírica del NO de Alemania, las primeras estructuras diapíricas aparecen en las zonas de mayor potencia salina y la actividad halocinética se propagaría hacia la periferia de la cuenca. Sin embargo, se ha comprobado que en el Golfo de México las estructuras más jóvenes y evolucionadas se encuentran hacia el centro de la cuenca (ej: Posey y Kyle, 1988; Kyle y Posey, 1991), en relación con la progradación de los sedimentos, tal como se sucede en la CVC. Por lo tanto, la evolución de los diapiros de la CVC tal vez encaja mejor con los modelos propuestos por Fort et al. (2004), basados en modelos experimentales a escala y en observaciones en los diapiros del margen continental de Angola (figura 2.4). Según este modelo, la deformación de los sedimentos depositados sobre las evaporitas tiene carácter extensivo en la parte alta del talud (*upslope*) y compresivo en la parte baja (*downslope*) (Wu et al., 1990; Demercian et al., 1993; Letouzey et al., 1995; Peel et al., 1995; Morley and Guerin, 1996, todas en Fort et al., 2004). La geometría inicial de los niveles salinos se ve modificada por flujos halocinéticos laterales, de naturaleza gravitacional, dando como resultado una geometría en forma de cuña, con potencias crecientes pendiente abajo. En el dominio de la parte alta de la pendiente se generan bloques basculantes, fallas lítricas y sistemas de *roll-over*, así como diapiros extensivos, mientras que en la parte baja se producen pliegues y fallas inversas, a los que se añaden el estrangulamiento de los diapiros en las etapas finales de la deformación. La principal diferencia del modelo de Fort et al. (2004) respecto al de Trusheim (1960) es que la forma de cuña de la capa salina no tiene nada que ver con la distribución sedimentaria original, sino que se adquiere por flujo gravitacional. No obstante, coinciden en que a) las estructuras diapíricas más evolucionadas aparecen en las zonas con un mayor stock de sal, y b) los movimientos halocinéticos se inician como consecuencia de un régimen tectónico distensivo.

El aspecto original de margen pasivo de los diapiros en la CVC fue alterado por la compresión alpina, que reactivó todas las estructuras salinas (figura 2.5). El comportamiento de estas estructuras fue diferente en función de su localización. En el frente de cabalgamiento (Plataforma Burgalesa y margen de la Cubeta Alavesa), la deformación es intensa y modifica drásticamente la morfología original de los domos salinos: algunos se transforman en cabalgamientos y desgarres, mientras que algunas estructuras poco evolucionadas (almohadillas) perforan la superficie y adquieren morfologías diapíricas. En contraste, aunque los diapiros presentes en el interior de la Cubeta Alavesa también son reactivados, sus estructuras originales sufren pocas modificaciones. Esto es debido a que la Cubeta Alavesa actúa como un único manto cabalgante (se desplaza en bloque) con un grado limitado de deformación interna (Serrano et al., 1989; Serrano y Martínez del Olmo, 1990; Serrano et al., 1994; Klimowitz et al., 1999).

2.4. Los depósitos de Zn-Pb de la Cuenca Vasco-Cantábrica

En la CVC, y asociados a las calizas de plataforma del complejo Urgoniano, existe una provincia metalogénica constituida por decenas de depósitos de Zn-Pb y de Fe (ver figura 2.1). Habitualmente son mineralizaciones estratoligadas, y encajan en dos secuencias carbonatadas separadas: una del Aptiense y otra del Aptiense superior – Albiense inferior, interestratificadas con sedimentos clásticos. El horizonte inferior (Aptiense) contiene los principales depósitos de hierro y de metales base. La mayoría son de carácter epigenéticos y presentan características típicas del tipo MVT, constituyendo cuerpos lenticulares y diseminaciones con carácter reemplazante. También se han descrito mineralizaciones singenéticas de tipo masivo y estratiforme, en forma de cuerpos lenticulares de sulfuros masivos (Mina Troya). En los depósitos de Zn-Pb, la mineralogía principal consiste en esfalerita y galena, acompañada por piritita, marcasita, calcopiritita, fluorita y barita. Los minerales de ganga son dolomita, calcita, cuarzo, así como siderita y ankerita, aunque estos últimos constituyen el principal mineral de mena en los depósitos de Fe de la parte central de la cuenca. En algunos distritos, existe una generación tardía de filones secantes respecto a la estratificación, con una paragénesis similar a la de los depósitos estratoligados (Velasco et al., 1994; Bustillo y Ordóñez, 1995; Fernández-Martínez y Velasco, 1996; Simón et al., 1999). También existen numerosos depósitos de Zn-Pb en los márgenes de la CVC, encajados en calizas dolomitizadas del Carbonífero, como por ejemplo la mina de Áliva (0,6 Mt, 13% Zn), localizada en la región de los Picos de Europa, cerca de algunos de los depósitos del distrito de Santander.

Velasco et al. (1994) distinguen cinco distritos para las mineralizaciones de Zn-Pb y de Fe de la CVC (ver figura 2.1). Se trata de una clasificación que excluyen algunos depósitos (por ejemplo, los peridiapíricos), y no se corresponde con límites obvios, puesto que las mineralizaciones se distribuyen de manera continua por toda la CVC. Es por tanto una clasificación basada en la localización geográfica:

- 1) El distrito de Santander, que contiene las más importantes mineralizaciones de Zn-Pb, encajadas en calizas de plataforma dolomitizadas de edad Aptiense (Reocín, Udías, La Florida y Novales).
- 2) El distrito de Vizcaya Occidental, que contiene numerosos y pequeños indicios de Zn-Pb, entre los que destacan Matienzo y Txomin.

- 3) El distrito de Bilbao, que alberga los principales depósitos de Fe de la cuenca. En total, 400 Mt de óxidos y carbonatos, entre los que destaca Gallarta, con 50 Mt (Simón et al., 1999).
- 4) El distrito de Guipúzcoa, que contiene el único depósito de Zn-Pb interpretado como tipo Sedex (Mina Troya).
- 5) El distrito del Norte de Vizcaya.

A continuación, se describen algunos de los depósitos con un mayor interés económico.

2.4.1. Reocín: (Distrito de Santander)

Es el depósito más importante de la CVC, y uno de los mayores depósitos conocidos de Zn-Pb encajados en carbonatos, con unos 60 Mt (explotadas más reservas) y leyes del 8,7% de Zn y 1,0% de Pb (Velasco et al., 2003). Encaja en calizas de plataforma dolomitizadas, de edad Aptiense medio – superior, que yacen sobre un lecho dolomitizado de 8 m de potencia de edad Aptiense medio. Su morfología es variable, existiendo un control estratigráfico y estructural. En la parte occidental, que constituye el cuerpo principal de la mineralización (Capa Sur), el depósito es de carácter reemplazante y de morfología paralela a la estratificación, con una extensión de unos 2000 m y una potencia de entre 1 y 5 m, muy rica en esfalerita masiva o bandeada. En cambio, en la zona oriental (Barrendera) la mineralización es discordante pero estratoligada, y constituye numerosos niveles tabulares y diseminaciones, que reemplazan al encajante dolomítico y rellenan cavidades en una secuencia mineralizada de unos 50 m de potencia media. Entre estas dos áreas la mineralización aparece en cuerpos lenticulares de extensión y ley variables (Velasco et al., 1994, 2003).

La asociación mineral es relativamente sencilla, siendo la esfalerita el principal sulfuro, que se suele encontrar como agregados microcristalinos coliformes y crecimientos bandeados, con bandas de esfalerita clara y oscura. La galena es el segundo sulfuro más abundante, y normalmente muestra texturas de crecimiento esquelético o dendrítico. La marcasita aparece en cantidades subordinadas, aunque de manera local puede ser muy abundante, mientras que la pirita sólo aparece en forma de trazas. La ganga está constituida por dolomita, con cantidades menores de calcita y cuarzo. La dolomita puede formar bandas intercaladas con la esfalerita bandeada (Bustillo y Ordóñez, 1995; Velasco et al., 2003). Las minas de Novales, Udías y La Florida, situadas también en el Distrito de Santander, presentan características similares a Reocín, pero son depósitos de menor entidad (Velasco et al., 1994).

2.4.2. Mina Troya (Distrito de Guipúzcoa)

Se trata de un depósito con 3,5 Mt con leyes del 13,1% en Zn; 1,0% en Pb y 0,2% en Cu (Fernández-Martínez y Velasco, 1996). La mineralización encaja en calizas de plataforma del Aptiense inferior, y según Fernández-Martínez y Velasco (1996), presenta dos tipos de morfologías: en el tercio norte del depósito, es de carácter estratoligado, siendo claramente estratiforme en los dos tercios restantes. El depósito está constituido por cinco cuerpos lenticulares, interestratificados con la sucesión sedimentaria. El cuerpo principal tiene 6-8 m de potencia, más de 400 m de longitud y 200 m de anchura. La descripción de estructuras sedimentarias en el depósito de Troya (fallas sinsedimentarias, pliegues, flujos de masa, olistolitos, interestratificación de sulfuros y sedimento de grano fino...) sugieren que se trata de un depósito de tipo Sedex (Fernández-Martínez y Velasco, 1996), el único en la CVC. La asociación

mineral está constituida por esfalerita, pirita y marcasita como fases más abundantes, acompañadas de galena, cuarzo, barita, siderita, ankerita, y cantidades subordinadas de calcopirita y pirrotina. La mineralización presentan cuatro tipologías: sulfuros masivos, bandeada (la textura más frecuente, con láminas alternantes de esfalerita microcristalina y de pirita-marcasita), coloforme (esfalerita botrioidal) y diseminaciones en rocas carbonatadas (esfalerita bien cristalizada, con cristales de hasta 3 cm de diámetro). También existen los llamados rellenos en brechas, cavidades y fracturas (Fernández-Martínez y Velasco, 1996).

2.4.3. Legorreta (Distrito de Guipúzcoa)

Representa un depósito de menor magnitud. La extracción anual durante la última etapa de su explotación fue de 12000 t con una ley de 10% Zn y 3% Pb (Herrero et al., 1987). La mineralización encaja en una formación calcarenítica de edad Aptiense superior – Albiense inferior intensamente dolomitizada y silicificada. Consiste en diseminaciones y cuerpos masivos de morfología lenticular. La potencia máxima de las áreas mineralizadas es de unos 7 m. La principal asociación mineral, por abundancia decreciente, está constituida por esfalerita, pirita y galena. De manera accesoria aparecen calcopirita y marcasita, y se ha descrito tetrahedrita – tennantita como trazas. Además de diseminaciones, existen pequeños filones de potencia entre milimétrica y centimétrica de esfalerita, pirita, galena, calcita y cuarzo, interpretadas como removilizaciones (Herrero et al., 1987).

2.4.4. Txomin (Distrito de Vizcaya Occidental)

Este depósito cuenta con 2 Mt con una ley del 10% de Zn+Pb (Simón et al., 1999), y es representativo de numerosos depósitos en el área de Carranza-Lanestosa. Encaja en carbonatos dolomitizados de facies de transición entre la plataforma y el talud, de edad Aptiense superior. La mineralización consiste en un cuerpo lenticular estratiforme de hasta 1,5 m de potencia, de sulfuros diseminados de carácter reemplazante. La paragénesis consiste en esfalerita, galena y cantidades menores de pirita. Los minerales de ganga son dolomita, calcita y cuarzo. Las mineralizaciones aparecen asociadas a ritmitas y brechas (Velasco et al., 1994)

2.4.5. Matienzo (Distrito de Vizcaya Occidental)

El sistema de filones de Matienzo está situado 5 km al Este de la mina de Txomin y corresponde a una zona de fracturas en los materiales de facies de talud. Los filones, con una potencia que puede llegar a los 3 m, están constituidos por esfalerita, galena, fluorita y calcita. También existe feldespatos potásico autigénico en las rocas encajantes cerca de los filones. Las evidencias isotópicas y de catodoluminiscencia indican una clara relación genética entre los depósitos de Txomin y Matienzo, y las diferencias morfológicas habrían sido causadas por diferencias en la permeabilidad de las rocas encajantes (Simón y Grandia, 1998). La explotación de la mina de Matienzo, fue abandonada en 1975 y su producción tuvo una ley del 3% Zn, 2,4% de Pb y 5% F (Velasco et al., 1994).

Los datos de inclusiones fluidas en las mineralizaciones estratoligadas de Pb-Zn-F-Ba, así como en la siderita del distrito de Bilbao indican temperaturas de homogenización para el evento principal de la mineralización dentro del mismo rango, entre 190-230°C.

Las salinidades están entre 8 y 21% en peso eq. NaCl para las mineralizaciones de Zn-Pb, y alrededor del 16% en las de siderita. En conjunto, los datos microtermométricos sugieren la similitud de las diferentes salmueras y la existencia de procesos de mezcla de fluidos, algo que se ha observado en otros MVT (Velasco et al., 1994).

En cuanto a los valores isotópicos del azufre en sulfuros y sulfatos, los resultados de Troya y Reocín reflejan una isotopía relativamente homogénea, con una $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita alrededor del +7‰. En el distrito de Vizcaya occidental, los valores son algo más dispersos, en el rango del 0 y el +7‰. Los valores en sulfatos también son relativamente homogéneos (entre +25 y +30‰). La similitud de los valores sugiere que los sulfuros tuvieron una fuente de azufre común. Los factores predominantemente positivos sugieren la posibilidad de una fuente hidrotermal homogénea profunda, en relación con la reducción termoquímica de sulfatos (Velasco et al., 1994, 2003).

Los isótopos de plomo indican lixiviado de metales de las rocas infrayacentes (zócalo y rocas detríticas derivadas -Wealden y algunos niveles del Urganiano-). A favor de esto está la relativa homogeneidad de las relaciones isotópicas del Pb, y los valores claramente más radiogénicos respecto a los Sedex del Paleozoico (Velasco et al., 1994).

Se ha descrito la presencia de materia orgánica (hidrocarburos y/o betunes) como una fase asociada a los sulfuros en un buen número de depósitos de la CVC, como Reocín (Bustillo y Ordóñez, 1995), La Florida (Hu et al., 1997), Troya (Velasco et al., 1994), Legorreta (Herrero et al., 1987) o Itxaspe (Piqué et al., 2009). La materia orgánica aparece también en algunas inclusiones fluidas, como glóbulos inmiscibles, principalmente en depósitos de barita asociados a mineralizaciones de Pb-Zn cerca de Troya (Velasco et al., 1994).

La edad de los depósitos de la CVC no ha sido determinada con exactitud. Aceptando un origen sedimentario exhalativo para el depósito de Troya, éste se habría formado durante el Aptiense (Velasco et al., 1994). En base a las temperaturas de formación deducidas para las mineralizaciones y la profundidad correspondiente en función del gradiente térmico de la cuenca, Velasco et al. (1994) proponen una edad Aptiense superior – Albiense inferior para las mineralizaciones epigenéticas de la CVC, que coincidiría con un estadio diagenético de medio a tardío. Sin embargo, esta interpretación fue revisada, y en el caso particular de Reocín, se propuso una edad de formación de unos 60 Ma (Paleoceno), deducida a partir de dataciones paleomagnéticas (Lewchuk, com. oral, 2001, en Velasco et al., 2003).

2.5. Conclusiones

La CVC es una cuenca de edad Mesozoica, cuyas dos primeras etapas de evolución se encuadran en el contexto geodinámico de la apertura del Atlántico, y cuya posterior inversión tiene lugar en el marco del cierre del mar de Tethys y la orogenia Alpina. Durante las etapas de *rifting* y de oceanización de la cuenca, se produjo el adelgazamiento de la corteza continental y el incremento de su temperatura, acompañada de manifestaciones volcánicas, especialmente importantes durante el Cretácico Superior, coincidiendo con el máximo adelgazamiento y subsidencia. Todo ello habría favorecido la generación de fenómenos hidrotermales, con fluidos calientes que migrarían siguiendo fallas de zócalo y que ascenderían a través de los accidentes propagados en los materiales de la cobertera, esto es, diapiros y fallas normales del

sistema de fosas cretácico. La formación de diapiros en la CVC habría tenido lugar como consecuencia de la dinámica distensiva regional, y podría haber sido favorecida en gran medida por los fluidos mencionados. Además del diapirismo, otro fenómeno que caracteriza la CVC es la existencia de una importante región metalogénica, que incluye uno de los mayores depósitos de Zn-Pb conocidos (Reocín). La presencia de depósitos de metales base, encajados habitualmente en materiales del Urganiano (MVT y Sedex) y del Supraurgoniano (peridiapíricos) está probablemente relacionado con los fenómenos termales del Cretácico superior.

Capítulo 3.

Estratigrafía y sedimentología en el entorno de los diapiros de Murguía y Orduña

3.1. Introducción

El principal objetivo de este capítulo consiste en estudiar la estratigrafía y sedimentología de los materiales que existen alrededor de los diapiros de Orduña y Murguía. El estudio se ha hecho extensivo hasta la mineralización de Barambio, a unos 5 km al NE del diapiro de Orduña. Los esfuerzos se han centrado en establecer la geometría y facies sedimentarias de la Fm. Valmaseda, ya que se trata de la litología con un mayor potencial prospectivo. También se han estudiado los materiales margosos del Cenomaniense, en los que también encajan mineralizaciones. Además, el interés de las relaciones estratigráficas radica en el aporte de información sobre los movimientos diapíricos. Tras establecer las características estratigráficas generales en el entorno de los diapiros estudiados, se ha llevado a cabo una descripción detallada de los materiales en el entorno inmediato de los diapiros de Murguía, Orduña, y también del de Villasana de Mena.

3.2. Entorno geológico

3.2.1. Materiales

Los diapiros de Murguía, Orduña y Villasana de Mena están constituidos por materiales de edad triásica que en superficie perforan materiales del Cretácico Superior, y parte del Cretácico Inferior. Dichos diapiros están alineados siguiendo una dirección NE-SO, en relación con un accidente del zócalo reactivado durante la etapa distensiva de la cuenca (ver Capítulo 2). De base a techo, los materiales del Cretácico que afloran en el entorno diapírico son la Formación Valmaseda (perteneciente al complejo Supraurgoniano), las Alternancias Cenomanienses, las Calizas de Gárate, las Margas de Zuazo y las Calizas de Subijana (EVE, 1994; CGS, 1996). Su distribución regional así como la columna

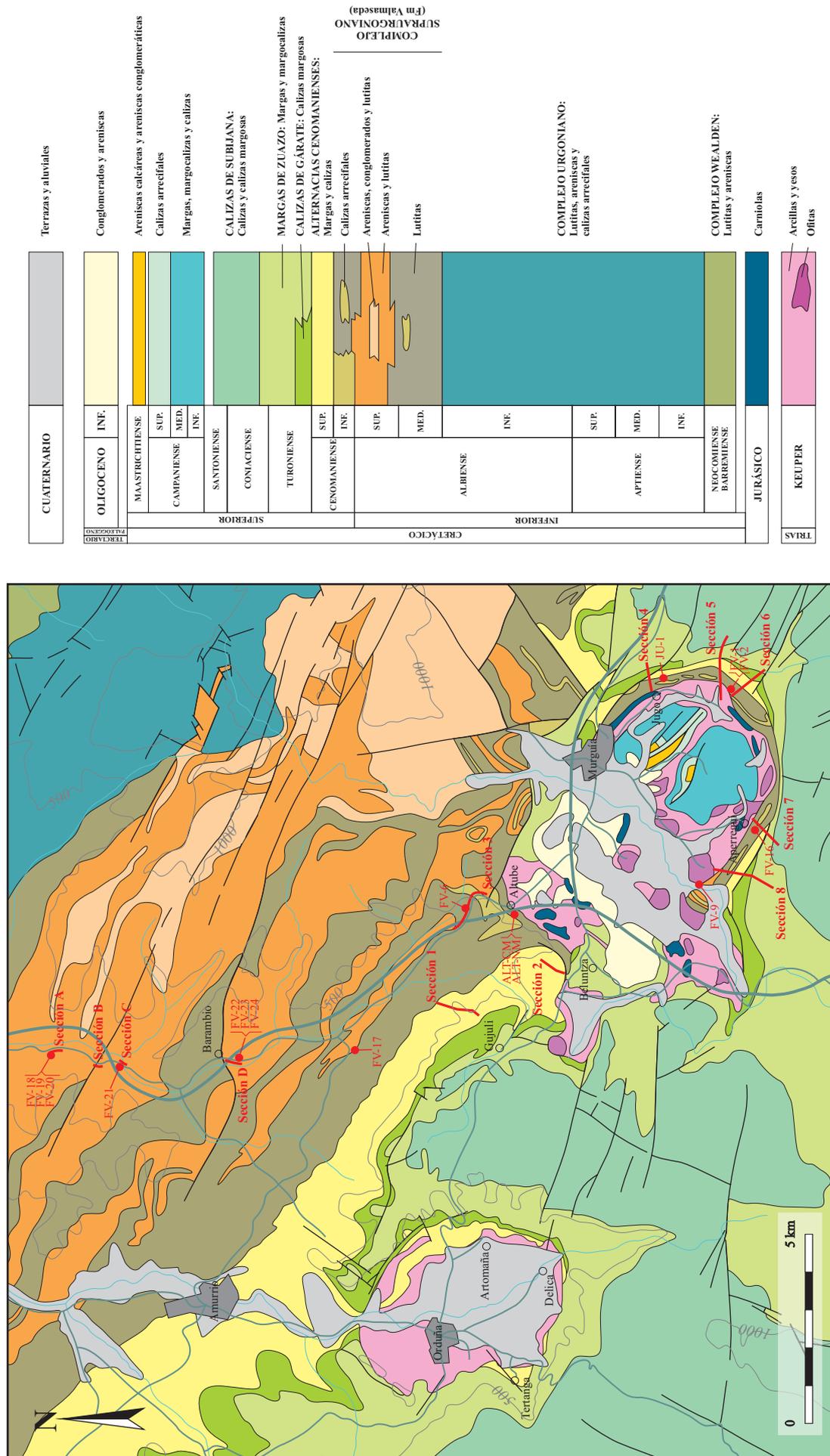


Figura 3. 1: Mapa geológico del área de estudio. Se indica la localización de las secciones estratigráficas y el muestreo petrográfico. Modificado a partir de IGME (1979) y EVE (1994).

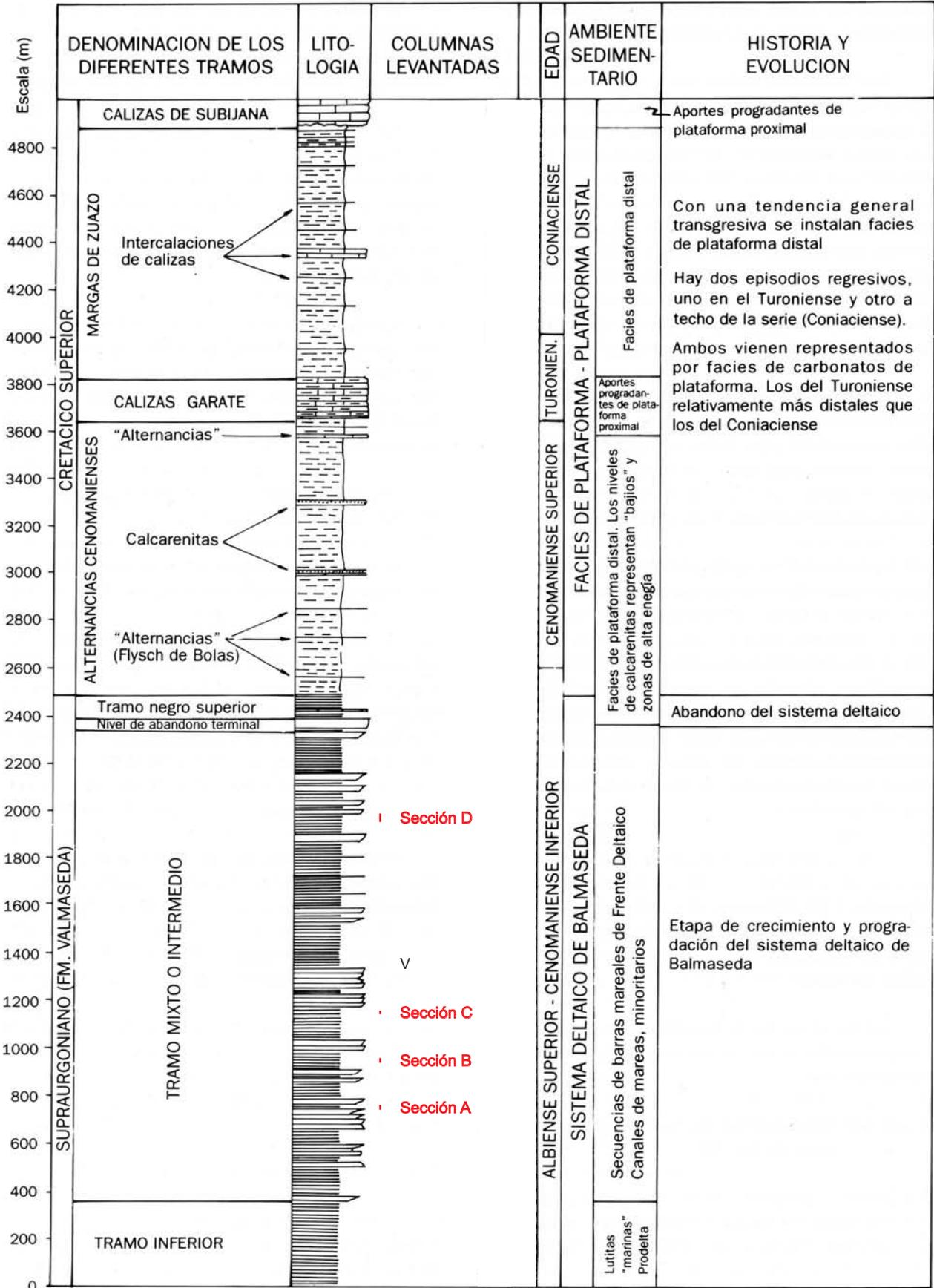


Figura 3.2: Columna sintética del Albiense Superior al Coniaciense (EVE, 1994), con la localización de las secciones realizadas en la Fm. Valmaseda (Secciones A, B, C y D, figuras 3.7, 3.8, 3.9 y 3.10 respectivamente).

sintética, han sido representadas en las figuras 3.1 y 3.2. También afloran de manera muy limitada materiales de edad Campaniense-Maastrichtiense y del Oligoceno, encaramados al diapiro de Murguía. El Triásico en facies Keuper constituye el núcleo de las estructuras diapíricas. En estos materiales se hallan englobados enclaves de edad problemática, pero atribuidos al Jurásico inferior (EVE, 1994; CGS, 1996). Existen mineralizaciones encajadas en las Calizas de Gárate, en el techo de la Serie Rítmica Cenomaniense, en los enclaves jurásicos, y especialmente, en la Fm. Valmaseda, motivo por el cual se le dedicará una especial atención.

3.2.1.1. Triásico

El Triásico en facies Keuper constituye el núcleo de los diapiros. Su estudio resulta difícil debido a la mala calidad de los afloramientos y la deformación sufrida durante el emplazamiento. Consiste en arcillas abigarradas con intercalaciones de yesos microcristalinos, y ocasionales bloques de ofitas. En superficie no se ha documentado la presencia de halita, que habría sido eliminada por la erosión, pero las fuentes salinas del Balneario de la Muera y de la Fuente de la Teta en el diapiro de Orduña dan testimonio de su presencia en profundidad.

Hay referencias sobre la existencia de *cap rocks* en los diapiros de la CVC (Reitner, 1986; Serrano y Martínez del Olmo, 1990), pero aparentemente su desarrollo ha sido incompleto, o bien han sido erosionados, ya que su registro es siempre muy deficiente. Sin embargo, se han encontrado suficientes evidencias que parecen confirmar su existencia. En el diapiro de Orduña, existe una potente acumulación de yesos (que llega a superar los 40 m) próxima a la localidad de Tertanga, que fueron objeto de explotación en galerías y a cielo abierto, y se caracterizaban por su textura a menudo brechificada y la presencia de procesos de carbonatación (CGS, 1996). Por su localización (cerca del borde del diapiro) y sus características, podría corresponder a un *cap rock* de anhidrita posteriormente hidratado.

3.2.1.2. Enclaves del Jurásico inferior

Englobados en el Triásico, existen enclaves de rocas de edad incierta. Han sido descritos como bloques de dimensiones decamétricas y hectométricas, localizadas en la zona de contacto de los diapiros, y constituidos por carniolas de aspecto masivo y dolomías tableadas finamente laminadas, que a menudo presentan un aspecto brechoide. Estos materiales suelen estar muy fracturados, recristalizados, y ocasionalmente afectados por fenómenos de hidrotermalismo, y constituyen el encajante de algunas de las mineralizaciones de Zn-Pb-Ba. El diapiro de Orduña se caracteriza por la relativa escasez de este tipo de enclaves en comparación con otros diapiros de la cuenca. En cambio, en el diapiro de Murguía son más abundantes, y afloran grandes bloques a lo largo de los bordes E y S. Han sido interpretado como materiales del Jurásico inferior arrastrados por el ascenso de los diapiros (EVE, 1994; CGS, 1996). Sin embargo, Ábalos et al. (2003) aventuraron que podría tratarse de materiales tipo *cap rock*. Durante el desarrollo del presente trabajo se han obtenido evidencias petrográficas y geoquímicas que confirman esta sospecha (ver capítulos 4 y 7).

3.2.1.3. Formación Valmaseda

Con el nombre de Formación Valmaseda se conocen los materiales supraurgonianos que se extienden en el flanco meridional del Anticlinorio de Bilbao. Se trata de una extensa y potente unidad (más de 4500 m en total según Pujalte y Monge, 1985) esencialmente terrígena, que en las inmediaciones de los accidentes tales como diapiros o bloques elevados de fallas, presentan lentejones de calizas arrecifales, interpretados como atolones. Hacia el Suroeste se relaciona con los sedimentos fluviales o fluvio-aluviales de las Fms. Escucha y Utrillas, de menor potencia (200-300 m), y al Noreste con los sistemas turbidíticos del "Flysch Negro" de las Fms. Durango y Deva (Pujalte y Monge, 1985; Pérez García et al., 1993, 1997, ver figuras 3.3 y 3.4).

En la zona de estudio, la edad de la Fm. Valmaseda está comprendida entre el Albiense superior y el Cenomaniense inferior (Pérez García et al., 1997). Sin embargo, la base tiene un carácter diacrónico, y en otras zonas puede corresponder al Albiense inferior e incluso el Aptiense superior (García-Mondéjar, 1982).

En los alrededores de los diapiros de Murguía y Orduña, la Fm. Valmaseda tiene un grosor de más de 500 m (CGS, 1996), y en ella se distinguen dos secciones:

- a) Una sección inferior (>350 m de potencia) constituida por una alternancia de areniscas y lutitas. Las areniscas representan entre el 35-45% del total de esta sección. Son silíceas, de grano fino a medio, y se disponen en paquetes de 0,5 a varios metros de potencia, ordenadas en estratos centi-decimétricos. Presentan estratificaciones cruzadas, laminación paralela y *ripples*. Estos materiales representan una de las principales rocas encajantes de las mineralizaciones, tanto en los diapiros de Murguía y Villasana de Mena, como en Barambio. Las lutitas, de color entre gris y negro, se presentan en bancos de potencia similar a las areniscas, y tienen un alto contenido en materia orgánica. Con frecuencia presentan horizontes septariformes e intercalaciones de niveles areniscosos de poca potencia. Dentro de esta sección, y con escasa frecuencia, aparecen intercalaciones de poca potencia (alrededor de 0,5 m) de areniscas de grano grueso y microconglomerados, que en las inmediaciones del diapiro de Murguía, pueden presentar concentraciones de sulfuros. El conjunto tiene una edad Albiense superior.
- b) La sección superior tiene una potencia de 200 m, y está constituida por una serie de lutitas negras, con intercalaciones centi-decimétricas de calizas oscuras, y características similares a los niveles lutíticos descritos en la sección basal. Tiene una edad Cenomaniense inferior (Pérez et al., 1997).

En un primer momento los depósitos siliciclásticos de la Fm. Valmaseda fueron atribuidos a la progradación de un sistema de abanicos deltaicos de gran magnitud, en un medio de plataforma externa somera dominado por mareas (García-Mondéjar, 1982; Pujalte y Monge, 1985; Rat, 1988; EVE, 1994). Posteriormente, se han interpretado como facies de lóbulos turbidíticos en áreas de plataforma dominada por tempestades (Pérez et al., 1993, 1997).

Intercalados en diferentes niveles de la Fm. Valmaseda, tanto en la sección basal como en la superior, y asociados a la periferia de los diapiros de Villasana de Mena y Murguía, existen lentejones de calizas arrecifales y calcarenitas, de entre 0,5 y 40 m de

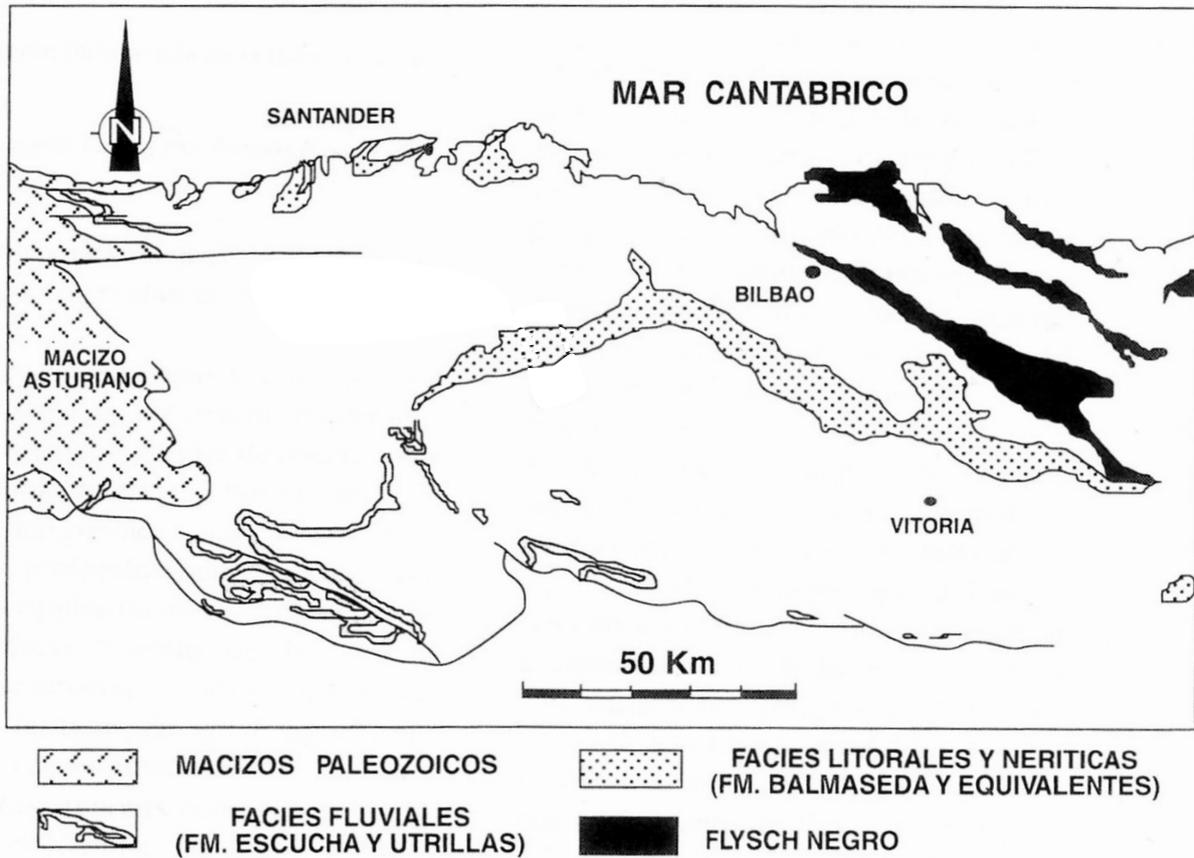


Figura 3.3: Afloramientos de la Fm. Valmaseda sus equivalentes laterales en la CVC (Pérez García et al., 1993)

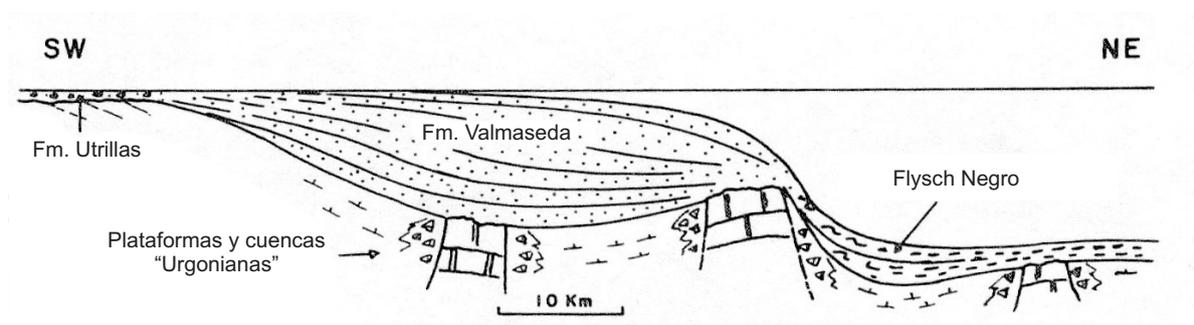


Figura 3.4: Corte esquemático del complejo Supraurgoniano. Modificado a partir de Pujalte y Monge (1985).

potencia. Estos materiales han sido objeto de numerosos estudios, que los interpretan como plataformas y atolones arrecifales, dando fe de una actividad halocinética contemporánea al desarrollo de dichos cuerpos arrecifales (Schroeder, 1979; Reitner, 1982, 1986; Schroeder y Willems, 1983; Fernández-Mendiola y García-Mondéjar, 1997). Presentan abundantes restos de corales, rudistas, ostreidos, braquiópodos, equinodermos y orbitolinas, que con frecuencia constituyen niveles lumaquéricos (CGA, 1996). En las inmediaciones del diapiro de Murguía, tanto las calizas arrecifales como las calcarenitas contienen mineralizaciones de Pb-Zn, citadas ya por Reitner (1986).

3.2.1.4. Alternancias Cenomanienses (Cenomaniense Superior)

Presenta una potencia de entre 200 y 800 m, y la asociación de fósiles sugiere una deposición en medio marino abierto y relativamente profundo, de plataforma externa distal (EVE, 1994). En el entorno de estudio, consiste en una formación principalmente margosa, que comienza a muro con margas arcillosas, más o menos arenosas, y muestran hacia techo un carácter más carbonatado, lo que permite distinguir, dos grandes secciones:

- a) Serie Mixta Cenomaniense: sección basal constituida mayoritariamente por limolitas calcáreas, de color gris, que se depositan sobre el término lutítico final de la Fm. Valmaseda. Al este del diapiro de Murguía alcanza una potencia estimada de 300 m (CGS, 1996). Constituye una serie monótona limolítica, en la que se intercalan de, manera ocasional, niveles centimétricos de calizas arenosas y areniscas.
- b) Serie Rítmica Cenomaniense: sección superior representada por una alternancia rítmica centimétrica-decimétrica de capas tabulares de calizas arenosas y lutitas y margas grises (figura 3.5). Su potencia supera los 200 m al este del diapiro de Murguía, mientras que en las inmediaciones del diapiro de Orduña es de más de 170 m. Su contenido en materia orgánica es variable, aunque en general elevado. Hacia techo, existen dos horizontes decimétricos de arcillas negras, con abundante materia orgánica, que afloran al Sur del diapiro de Orduña, y que contiene una importante diseminación de sulfuros de Zn y Pb. La edad de esta alternancia, y particularmente su techo, coincide con el Evento Anóxico Oceánico del tránsito Cenomaniense-Turonense (Jenkyns, 1980; Wilson y Norris, 2001), y es similar a la edad de la Fm. Bahloul en Bou Grine, Túnez (Orgeval, 1989).

3.2.1.5. Calizas de Gárate (Turonense Inferior)

Conjunto calizo-margoso, con potencias variables, de hasta 200 m. De base a techo, se pueden distinguir los siguientes paquetes:

- a) Alternancia de margas y calizas laminadas: es un conjunto constituido, hacia la base, por margas arenosas de color gris, con intercalaciones de bancos finos de calizas laminadas. Hacia techo es progresivamente más calcárea, y las intercalaciones de calizas son cada vez más potentes, llegando a ser métricas o decimétricas. Algunas mineralizaciones filonianas de Ba-Zn-Pb encajan en estos materiales. Puede alcanzar 160 m de potencia (CGS, 1996).
- b) Calizas y calcarenitas laminadas, en paquetes de potencia decamétrica. Alcanza grosores de hasta 150 m (CGS, 1996).



Figura 3.5: Serie Rítmica Cenomaniense: alternancia de margas y calizas margosas. Talud junto a la vía del tren, en las proximidades de Gújuli.



Figura 3.6: Vista desde el indicio de Paúl, hacia el E. Los materiales de la cresta corresponden a las Calizas de Subijana, que descansan sobre las Margas de Zuazo.

3.2.1.6. Margas de Zuazo (Turonense Inferior-Coniacense Inferior)

Esta formación puede descansar sobre el Cenomaniense, ya que representa un tránsito lateral de las calizas de Gárate. Presenta potencias de entre 200 y 900 m, y la asociación de fósiles, equivalente a la de las Calizas de Gárate, indica un medio marino abierto, de plataforma externa distal (EVE, 1994). Junto con las Calizas de Gárate, las Margas de Zuazo corresponden con el máximo de la transgresión global que dio origen al Evento Anóxico Oceánico del tránsito Cenomaniense-Turonense (Jenkyns, 1980; Wilson y Norris, 2001). Consiste en una formación monótona y potente (potencias máximas entre 400 y 500 m), constituida por alternancias de margas calcáreas y calizas laminadas margosas (CGS, 1996).

3.2.1.7. Calizas de Subijana (Coniacense Medio)

Representan un conjunto más calcáreo que el anterior, constituido por calizas cuya litología dominante consiste en calcarenitas y calizas bioclásticas en bancos métricos. Alrededor del diapiro de Orduña forman grandes escarpes del orden de 200 m de altura (figura 3.6). Lateralmente, pueden pasar a una facies más arcillosa, consistente en una alternancia de calizas arcillosas y margas compactas. La potencia de esta formación está próxima a 200 m (CGS, 1996). Corresponden a un ambiente de formación situado entre la plataforma externa proximal y la plataforma interna, y representa una reducción en la profundidad respecto a las unidades anteriores (EVE, 1994).

3.2.1.8. Margas y calizas del Campaniense inferior, calizas arrecifales del Campaniense medio-superior y areniscas, calcarenitas y limolitas del Maastrichtiense

Aparecen exclusivamente en el interior del diapiro de Murguía (ver figura 3.1), en afloramientos aislados y de mala calidad. Los materiales del Campaniense consisten en una alternancia de margas y calizas basales cuya potencia resulta imposible de estimar. Sobre estos materiales yace un tramo de carácter arrecifal de aproximadamente 200 m de potencia, constituido por dolomías y calizas dolomíticas muy recristalizadas y masivas, que pasan a calcarenitas rojizas con niveles de brechas calcáreas. Los arrecifes se habrían formado como consecuencia de la actividad halocinética, en la parte más alta de la cúpula diapírica (EVE, 1994), y serían un ejemplo de lo que Posey y Kyle (1988) denominaron *cap rock* marino de calcita (ver capítulo 1). Los materiales del Maastrichtiense son de carácter terrígeno (EVE, 1994), con potencias difíciles de estimar dada la mala calidad de los afloramientos.

3.2.1.9. Materiales del Oligoceno

En el sector estudiado, el Terciario aparece exclusivamente en el diapiro de Murguía (ver figura 3.1), dentro del perímetro del cual se desarrolló una cuenca oligocena en la que se depositaron materiales muy variados, principalmente terrígenos, pero también carbonatados (EVE, 1994).

3.2.2. Estratigrafía y facies de los materiales en las proximidades del diapiro de Murguía.

Dada la importancia de la Fm. Valmaseda como encajante de mineralizaciones de Zn-Pb, se realizó un estudio estratigráfico y sedimentológico de detalle de estos materiales siliciclásticos, también extensivo a los materiales carbonáticos del Cenomaniense. Dicho estudio se ha centrado en los alrededores del diapiro de Murguía (Secciones 1 a 8, figura 3.1), pero también en zonas más alejadas (Secciones A a D, figura 3.1), con el fin de establecer pautas de variación en función de la distancia al diapiro y así poder evaluar su influencia durante la sedimentación.

El estudio sedimentológico de la Fm. Valmaseda ha permitido interpretar los depósitos siliciclásticos como facies de lóbulos de plataforma relacionados con grandes avenidas fluviales (*shelfal lobes*, según fueron definidos por Mutti *et al.*, 1996), de acuerdo con la interpretación planteada por Pérez *et al.* (1993, 1997), y no con depósitos deltaicos, como habían sido interpretados anteriormente (García-Mondéjar, 1982; Pujalte y Monge, 1985; Rat, 1988; EVE, 1994). Los lóbulos de plataforma son parecidos a los lóbulos turbidíticos de cuenca profunda, pero depositados en áreas de plataforma. Son propios de áreas tectónicamente activas, producto de flujos hiperconcentrados que en áreas de plataforma marina evolucionan a flujos combinados de alta energía.

La sección superior de la Fm. Valmaseda, formada por depósitos lutíticos anóxicos (*black shales*), ha sido denominada aquí Nivel Anóxico de Altube. Este nivel ha podido ser estudiado en varias de las secciones realizadas, y también en cortes aislados (carreteras de Murguía a Amurrio y de Murguía a Cigoitia, ver figura 3.1)

Finalmente, se ha estudiado la serie carbonatada Cenomaniense. En la sección inferior (Serie Mixta Cenomaniense) se destaca la presencia de importantes depósitos siliciclásticos de talud, mientras que la sección superior (Serie Rítmica Cenomaniense), está formada principalmente por una alternancia cíclica de margas y margocalizas, característica de esta formación.

Cabe destacar que el conjunto de materiales estudiados se depositaron en una plataforma marina, a profundidades aproximadas de entre 50 y 200 metros. No hay indicios de cambios bruscos en la profundidad de la cuenca, por lo que esta mantendría una geometría similar durante el Albiense superior y el Cenomaniense. En cualquier caso, los pequeños cambios de profundidad existentes estarían relacionados con movimientos tectónicos de carácter regional, dando lugar a depósitos siliciclásticos en la plataforma (durante periodos de actividad tectónica) alternando con depósitos carbonatados (en lapsos de inactividad).

3.2.2.1. Fm. Valmaseda

3.2.2.1.1. Facies

En las secciones parciales A (figura 3.7), B (figura 3.8) y C (figura 3.9), localizadas en el mapa de la figura 3.1 y en la columna sintética de la figura 3.2, se comprueba que los materiales estudiados están constituidos mayoritariamente por cuerpos de areniscas de hasta 15 m de espesor, alternando con tramos predominantemente pelíticos. Los cuerpos de arenisca tienen una continuidad lateral de decenas de kilómetros, según se desprende

de Pérez et al. (1997), y pueden mostrar una arquitectura deposicional progradante, agradante o progradante-retrogradante, siendo esta última la más frecuente. Las capas de arenisca, de granulometría media a gruesa, presentan mayoritariamente estratificación cruzada tipo *hummocky*, aunque en menor proporción, también se observan estratificaciones cruzadas tangenciales y sigmoidales, propias de corrientes de alta densidad (flujos gravitativos). También se observan abundantes restos vegetales. En los contactos entre las areniscas y las arcillas, a menudo se observan estructuras sedimentarias tipo *pillow*, características de la deformación de las arcillas por la carga diferencial de las areniscas suprayacentes.

Estos materiales representan facies de lóbulos turbidíticos en áreas de plataforma o *shelfal lobes*, según la definición de Mutti et al. (1996). Los lóbulos son producto de flujos hiperpícnicos y de las corrientes turbidíticas asociadas. El proceso se inicia cuando una corriente generada durante una tormenta, y procedente del área emergida, entra en la plataforma, desarrollando un flujo hiperpícnico. La turbulencia generada da lugar a un importante oleaje en la plataforma, que se suma al oleaje causado por la tempestad. El flujo resultante es de tipo combinado: por un lado, el flujo hiperpícnico que circula por la plataforma representa una componente unidireccional, y por otro, el oleaje (tanto el asociado a la tormenta como el inducido por la corriente) representa un componente oscilatorio. Los lóbulos de plataforma resultantes serían equivalentes a los lóbulos deposicionales de los sistemas turbidíticos profundos, pero afectados por el fuerte oleaje generado durante su sedimentación.

En la sección D (figura 3.10, ver figura 3.1 para localización), realizada al Sur de la falla de Barambio, aparecen dos tipos de facies:

- El tramo inferior es un tramo anóxico de coloración de gris a negro, y corresponde a depósitos de arenisca de grano fino organizados en paquetes métricos, muy ricos en materia orgánica y restos vegetales, con abundantes cubos de pirita de tamaño milimétrico, alternando con tramos de arcillas y limos finamente estratificados. Las areniscas presentan estratificación cruzada *hummocky*. Representarían lóbulos turbidíticos en un momento en que las crecidas fluvio-aluviales son menos abundantes, tanto en el tiempo como en volumen. Esta falta de renovación en las aguas de la plataforma conduce a condiciones pobres en oxígeno o anóxicas. Este tramo anóxico, situado estratigráficamente por debajo del Nivel Anóxico de Altube, descrito más adelante, podría corresponderse al Evento Anóxico Oceánico 1c (EAO 1c).
- El tramo superior, de coloración mucho más clara y tonalidad verdosa, está formado exclusivamente por areniscas de granulometría fina a media y con estratificación cruzada *hummocky*. La presencia de bases erosivas y la ausencia de materiales de granulometría fina (arrastrados por el flujo) sugieren que este tramo presenta facies de ambientes de transición canal-lóbulo en áreas de plataforma.

La figura 3.11 representa la distribución de facies de la Fm. Valmaseda, con evolución lateral, de SE a NW, de facies *shelfal lobes* a canal-lóbulo y finalmente a lóbulos de plataforma.

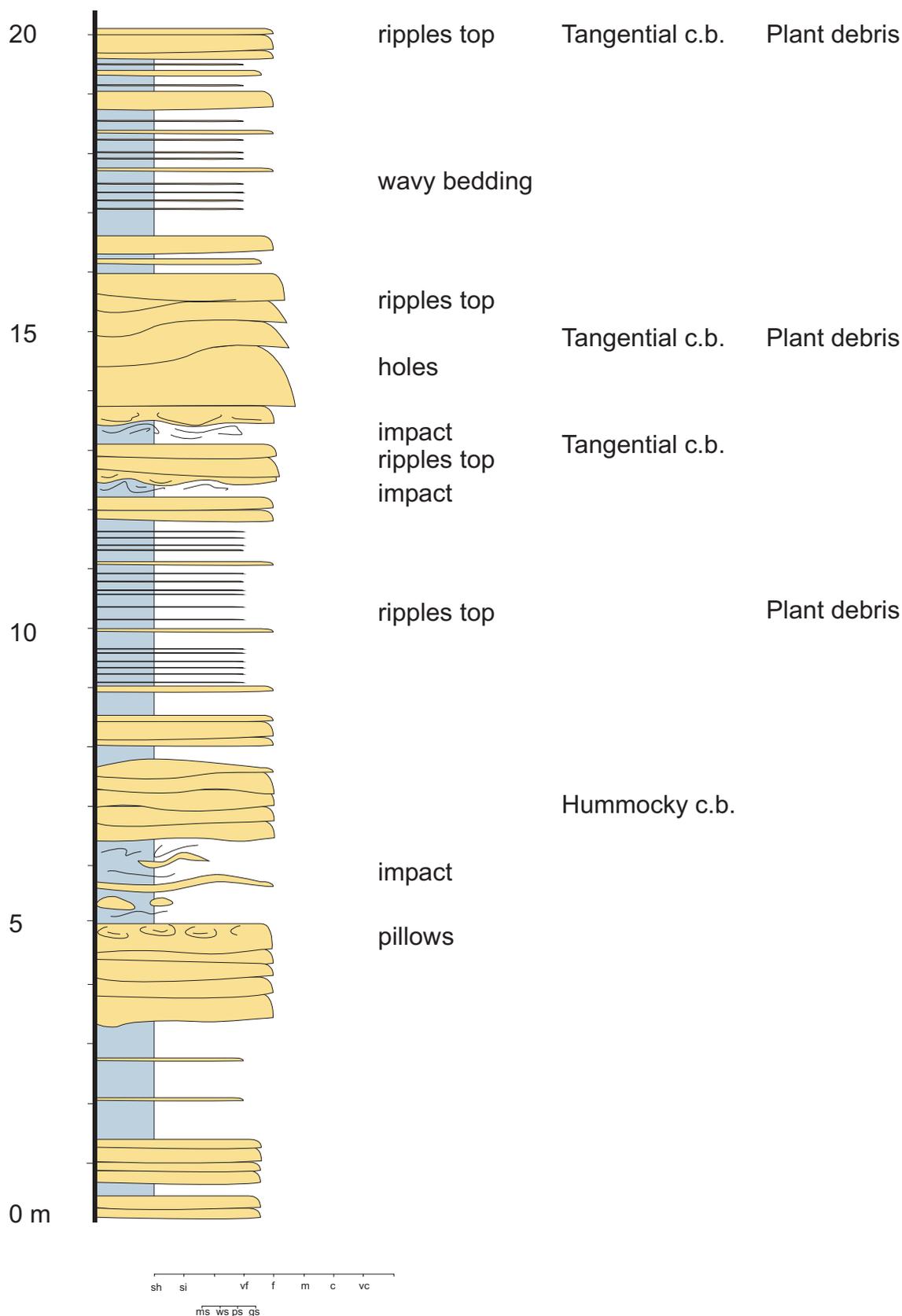


Figura 3.7: Sección A de detalle de la Fm. Valmaseda realizada a 500 m del cruce de Lezo, en la carretera de Murguía a Llodio. Ver figura 3.1 para localización. Maestro et al. (2001).

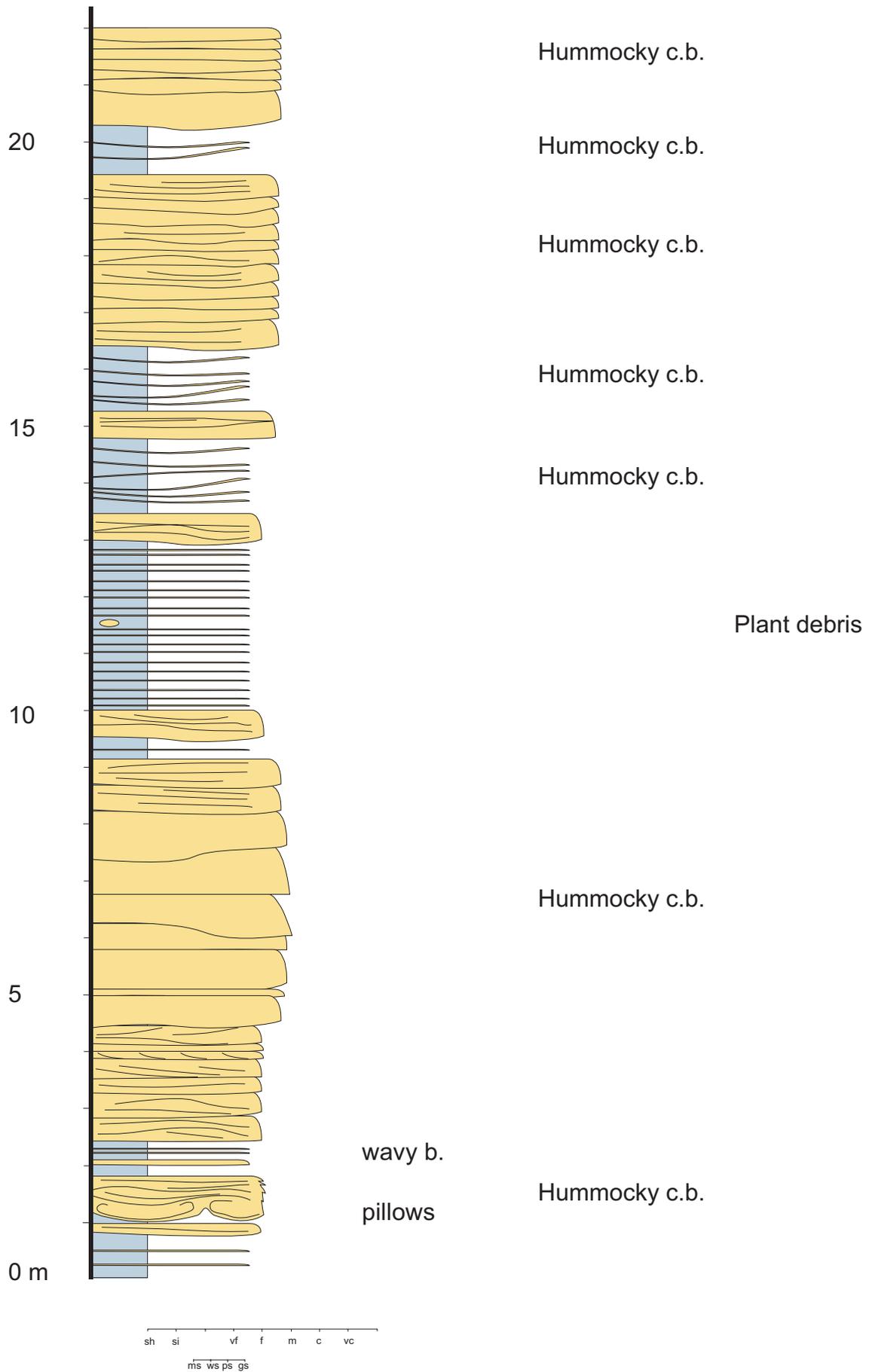


Figura 3.8: Sección B de detalle de la Fm. Valmaseda realizada en el cruce de Lezo, en la carretera de Murguía a Llodio. Ver figura 3.1 para localización. Maestro et al. (2001).

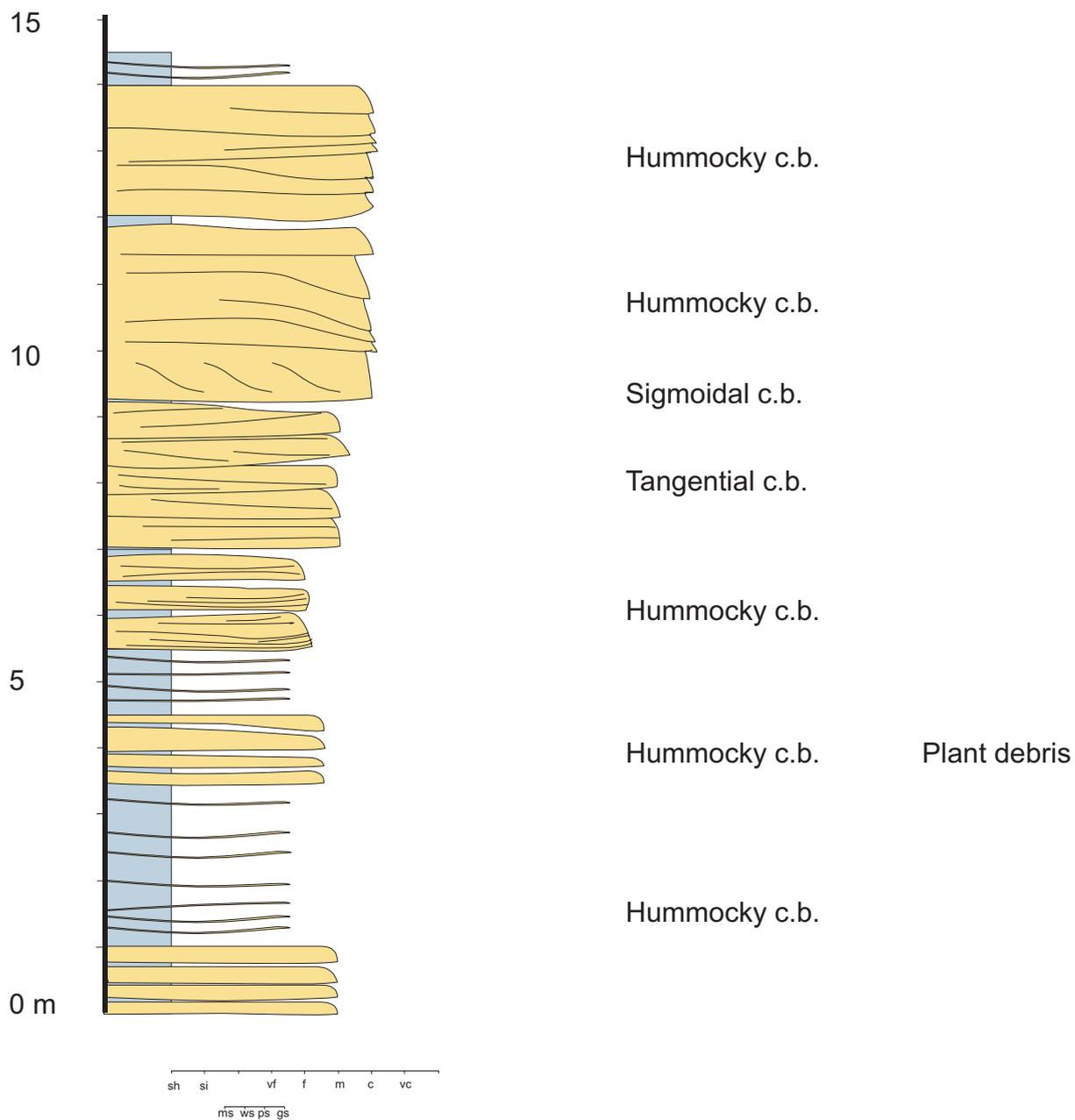


Figura 3.9: Sección C de detalle de la Fm.Valmaseda realizada en la carretera de Murguía a Llodio, cerca de Uribiarte. Ver figura 3.1 para localización. Maestro et al. (2001).

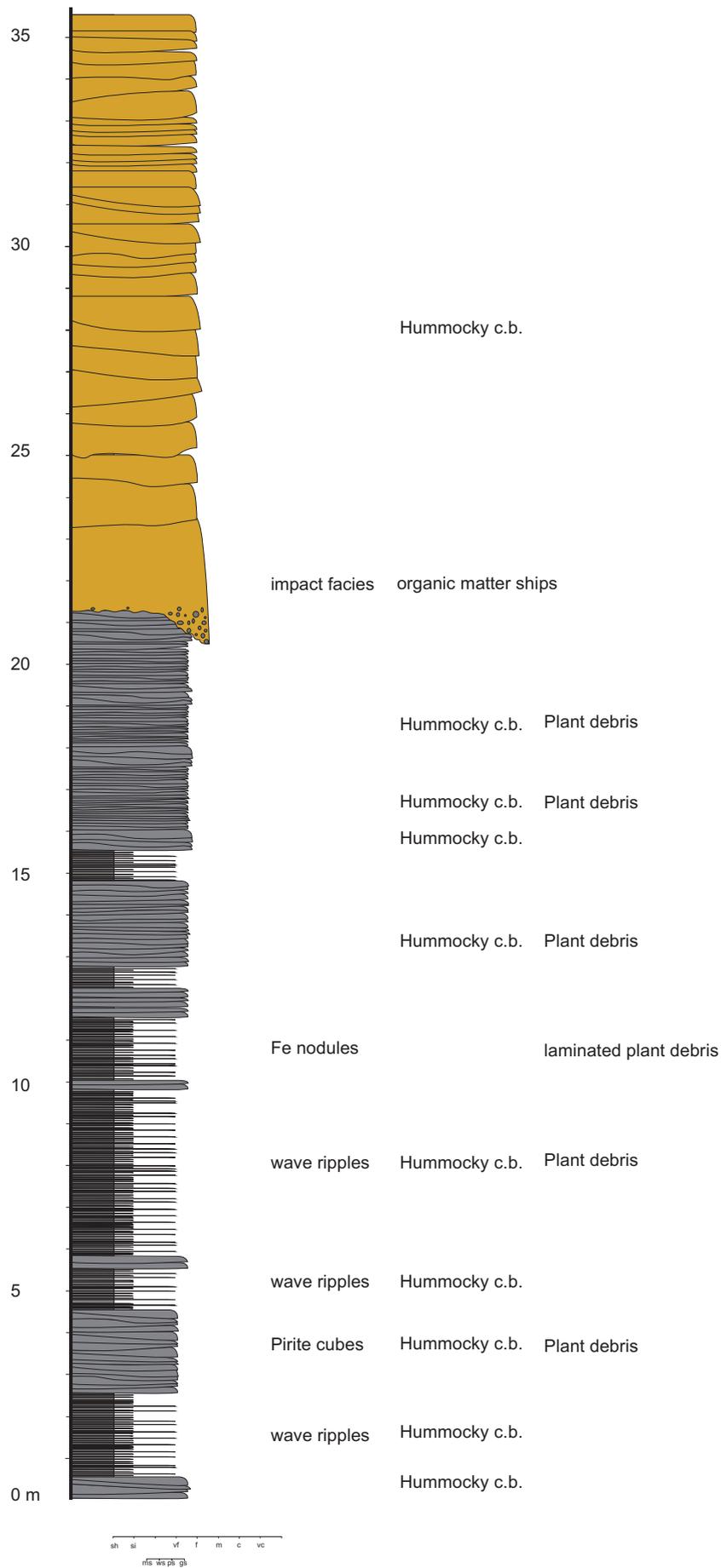


Figura 3.10: Sección D de detalle de la Fm. Valmeseda realizada en la carretera de Murguía a Llodio, en el puente de la autopista, cerca de Barambio. Ver figura 3.1 para localización. Maestro et al. (2001).

3.2.2.1.2. Tectónica sinsedimentaria

La sedimentación de la Fm. Valmaseda se habría iniciado durante el episodio transpresivo en el que la Placa Ibérica realiza un movimiento transcurrente respecto a la Placa Europea. En toda la CVC se inició una subsidencia general que dio lugar a la sedimentación de las arenas de la Fm. Utrillas en los actuales Sistema Ibérico y Meseta, a la sedimentación de la Fm. Valmaseda hacia la plataforma y a la sedimentación turbidítica profunda del *Flysch* Negro. Las directrices paleogeográficas fueron fundamentalmente de dirección NO-SE, como las fallas de Bilbao y Durango, que articularon el paso de la plataforma al talud. En el sector de la plataforma Alavesa, hubo una importante subsidencia, que quedó compensada por la denudación de los relieves que existían al Sur (Meseta y Macizo del Ebro), dando lugar a la sedimentación de hasta 5000 m de sedimentos terrígenos de plataforma. Esta subsidencia diferencial se dio en direcciones longitudinales al sistema deposicional (NE-SO), según Pérez et al. (1997).

Cabe destacar que al menos durante la sedimentación del tramo superior de la Fm. Valmaseda (Nivel Anóxico de Altube), el diapiro de Murguía estaba en movimiento ascendente. Las evidencias que lo atestiguan son a) el acuñamiento de algunos cuerpos de arenisca hacia el diapiro, b) la presencia de pequeños arrecifes en el borde del diapiro, que indicarían condiciones de agua más oxigenada, al estar topográficamente elevado, y c) la diferencia en el grado de anoxia entre el de los sedimentos del Norte y Oeste del diapiro, mucho más anóxicos, y los del Sur y Este del diapiro, menos anóxicos, puesto que estos últimos recibían aguas oxigenadas procedentes del S. El diapiro representaría una barrera entre una zona meridional, de ambiente costero, con aguas más oxigenadas y mezcladas, y una zona septentrional, más anóxica y con aguas bien estratificadas en cuanto al contenido de oxígeno.



Figura 3.11: Mapa sintético de la distribución de las facies de shelfal lobes de la Fm. Valmaseda. Maestro et al. (2001).

3.2.2.1.3. Relación con la Fm. Utrillas

En el área de estudio de este trabajo, los sedimentos continentales equivalentes a la Fm. Valmaseda están constituidos por la parte media y superior de la Fm. Utrillas, de edad Albiense superior-Cenomaniense. Esta formación está constituida por paleocanales de arenisca dentro de una masa pelítica (Maestro et al., 2001). Los materiales son areniscas de granulometría gruesa y conglomerados, y presentan impregnaciones de betunes. Desarrollan cuerpos de hasta 4,5 m de potencia en forma de barras sigmoidales, producto de avenidas catastróficas. Los tramos pelíticos presentan multitud de coloraciones y abundantes restos de paleosuelos. Cabe indicar que la sedimentación de la Fm. Utrillas sintectónica respecto a los movimientos de fracturas NE-SO, dando lugar a una subsidencia diferencial de la cuenca hacia el N o NO. Como consecuencia, la cuenca desarrolló un fuerte gradiente, con una aceleración de los flujos catastróficos en épocas de intensas avenidas, dando lugar a la sedimentación de los lóbulos de plataforma.

3.2.2.1.4. Relación con el *Flysch* Negro

El *Flysch* Negro comprende dos sistemas turbidíticos diferenciados, uno procedente del Norte y otro procedente del Sur. Este último se relaciona lateralmente con la Fm. Valmaseda (Robles et al., 1989).

El *Flysch* Negro de procedencia Sur está constituido por cuatro secuencias. La secuencia basal (Albiense inferior) es la mejor desarrollada, e incluye potentes cuerpos de areniscas micáceas con mucha materia orgánica y con paleocorrientes procedentes del Sur. Sería previa a la Fm. Valmaseda, según las dataciones proporcionadas por Pérez et al. (1997). Las tres secuencias superiores están peor desarrolladas. Tienen una edad Albiense superior-Cenomaniense y un espesor de alrededor de 1000 m. Están formadas por materiales pelíticos con intercalación de niveles arenosos, y corresponden a una área más profunda. Son producidos por flujos hiperpícnicos muy concentrados y con capacidad de *bypass* de la plataforma (donde se deposita al Fm. Valmaseda) más allá del talud generado por las fallas de Bilbao y Durango.

3.2.2.1.5. Nivel Anóxico de Altube (NAA)

La sección superior de la Fm. Valmaseda está formada por un potente paquete de lutitas negras que corresponde a depósitos anóxicos o *black shales*, y que se encuentra tanto alrededor del diapiro de Murguía, como en áreas más alejadas. Se ha denominado Nivel Anóxico de Altube (en adelante NAA) y tiene una edad Cenomaniense inferior (Pérez et al., 1997). Este nivel ha podido ser estudiado en muchas de las secciones realizadas (Fig. 3.11), y también en cortes aislados (carreteras de Murguía a Amurrio y de Murguía a Cigoitia). La serie aflorante, presenta diferencias entre el flanco N del diapiro y el flanco S:

- En el flanco S del diapiro, la serie aparece muy completa en los alrededores de Domaiquia. Está formada por tramos de arcillas grises, a veces negras, alternando con niveles de areniscas o limos y niveles de carbonatos arrecifales. Los carbonatos aparecen principalmente en la parte inferior del NAA y siempre en las proximidades del diapiro, aprovechando la paleotopografía resultante de la elevación del mismo.

La potencia de los carbonatos aumenta al acercarnos al diapiro, y se disponen en *onlap* contra el flanco de la estructura. El flanco Sur estaría paleogeográficamente situado en un área próxima a la línea de costa, aunque a suficiente profundidad como para permitir la sedimentación anóxica. La presencia de areniscas y limolitas entre las pelitas grises indica que el sistema deltaico o de plataforma de la Fm. Valmaseda habría continuado funcionando durante la deposición del NAA, con un área fuente situada en el Sur o el Suroeste (visible por la disposición de los materiales del tramo superior del NAA, en las series de Urkiano, Aperregi y Domaiquia). La desembocadura próxima de algún sistema fluvial habría producido una cierta oxigenación de las aguas.

- En el flanco N, la serie es predominantemente pelítica (ver figura 3.11), con niveles carbonáticos y capas de dolmicritas férricas intercaladas en la base (ver figura 3.14). Las arcillas tienen coloraciones negras (*black shales*) y aumentan de espesor al alejarnos del diapiro, lo que indicaría movimientos diapíricos durante la deposición del NAA. La ausencia de niveles arenosos en el flanco Norte del diapiro estaría relacionada con el efecto pantalla que produciría el mismo (ver figura 3.11)

De acuerdo con estas observaciones, el diapiro estaría en funcionamiento durante la deposición de la NAA, influyendo en la disposición del sistema deltaico e impidiendo que la sedimentación de terrígenos adquiriera importancia en sus proximidades, especialmente en el flanco Norte. Los únicos depósitos siliciclásticos presentes en dicho flanco corresponden a materiales lutíticos (arcillas anóxicas de Altube). En la carretera de Barambio, cerca del cruce con la carretera de Amurrio, entre las pelitas negras se intercala un tramo de areniscas con estratificación cruzada *hummocky*. Estas areniscas, procedentes del S-SO, podrían estar relacionadas con algunas de las capas detríticas que aparecen en la parte más occidental del flanco S del diapiro, aunque no existen datos suficientes para corroborar esta hipótesis.

3.2.2.2. Alternancias Cenomanienses

La serie del Cenomaniense superior tiene un claro predominio de los materiales carbonáticos, aunque la deposición de lutitas aún sigue siendo importante, principalmente en la parte inferior de la misma. Por ello se ha distinguido un tramo inferior con presencia importante de depósitos siliciclásticos con facies de talud (Serie Mixta Cenomaniense), y un tramo superior formado principalmente por una alternancia cíclica de margas y margocalizas, de espesores centimétricos a decimétricos, donde se incluyen algunas calcarenitas, con facies de rampa carbonática distal (Serie Rítmica Cenomaniense) (Fig. 3.5).

La Serie Mixta Cenomaniense está formada por tramos potentes de margas grises muy arcillosas, donde se intercalan niveles de margocalizas poco importantes y tramos siliciclásticos, con areniscas y limos, en las proximidades de Murguía. Estos últimos depósitos están formados por areniscas turbidíticas, en capas centimétricas, que rellenan paleosurcos, en zonas de talud. Estas morfologías de depresiones corresponden a inestabilidades sinsedimentarias de tipo *gully*, frecuentes en zonas distales de sistemas deltaicos, en áreas donde la pendiente se incrementa. Este tramo inferior del Cenomaniense superior se distingue claramente del NAA ya que las coloraciones predominantes son claras, y se observa un aumento de la actividad fluvio-deltaica, con la consiguiente oxigenación de las aguas donde se sedimentan estos materiales.

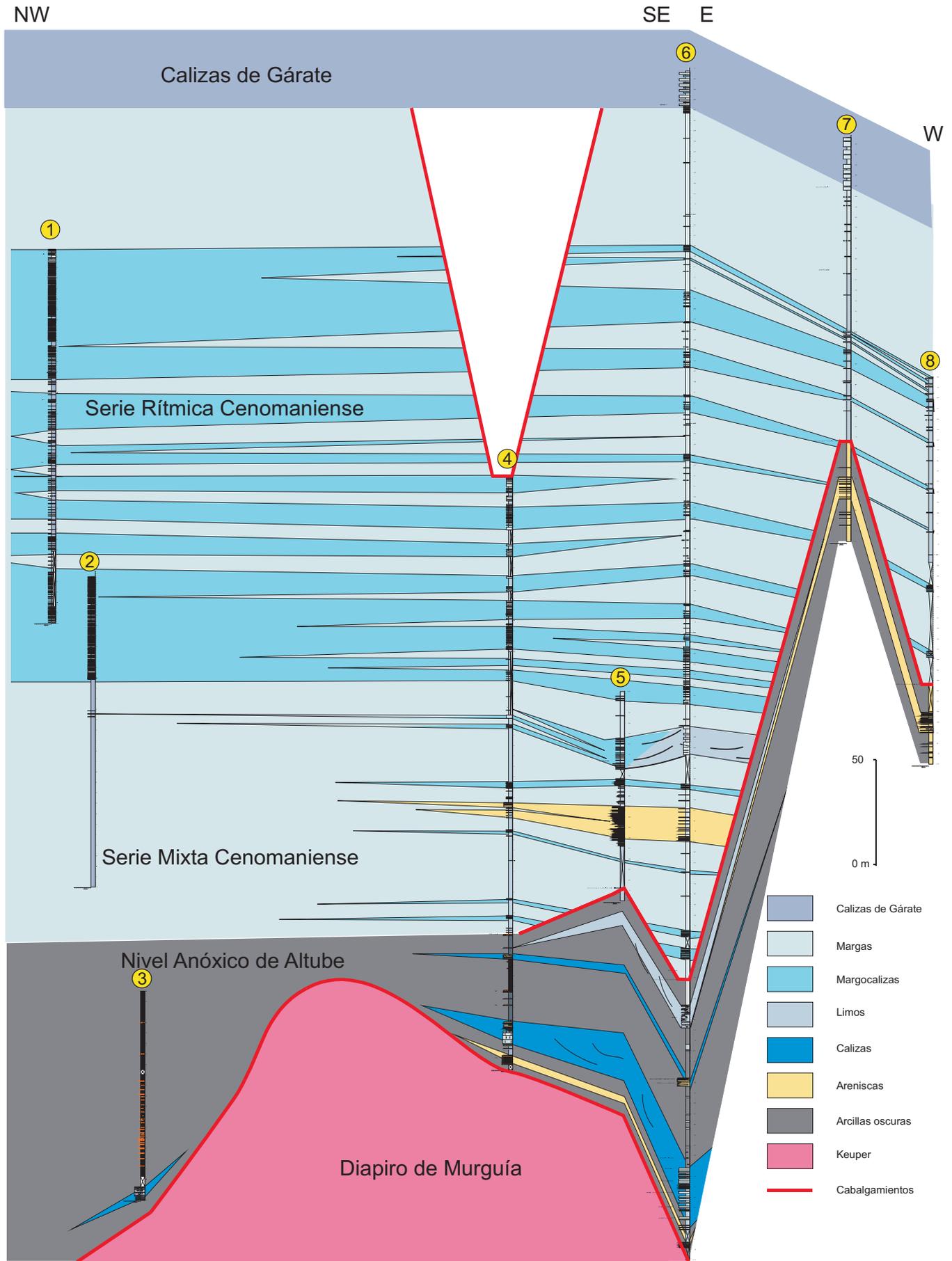


Figura 3.12: Panel de correlación de las Secciones 1 a 8, realizadas en el Nivel Anóxico de Altube y en la Serie Rítmica Cenomaniense. Ver figura 3.1 para localización. Maestro et al. (2001).



Figura 3.13: Nivel Anóxico de Altube (NAA) constituido por arcillas negras. Corte de la Autopista, al norte de Altube.



Figura 3.14: Niveles carbonatados intercalados en las arcillas negras del NAA.

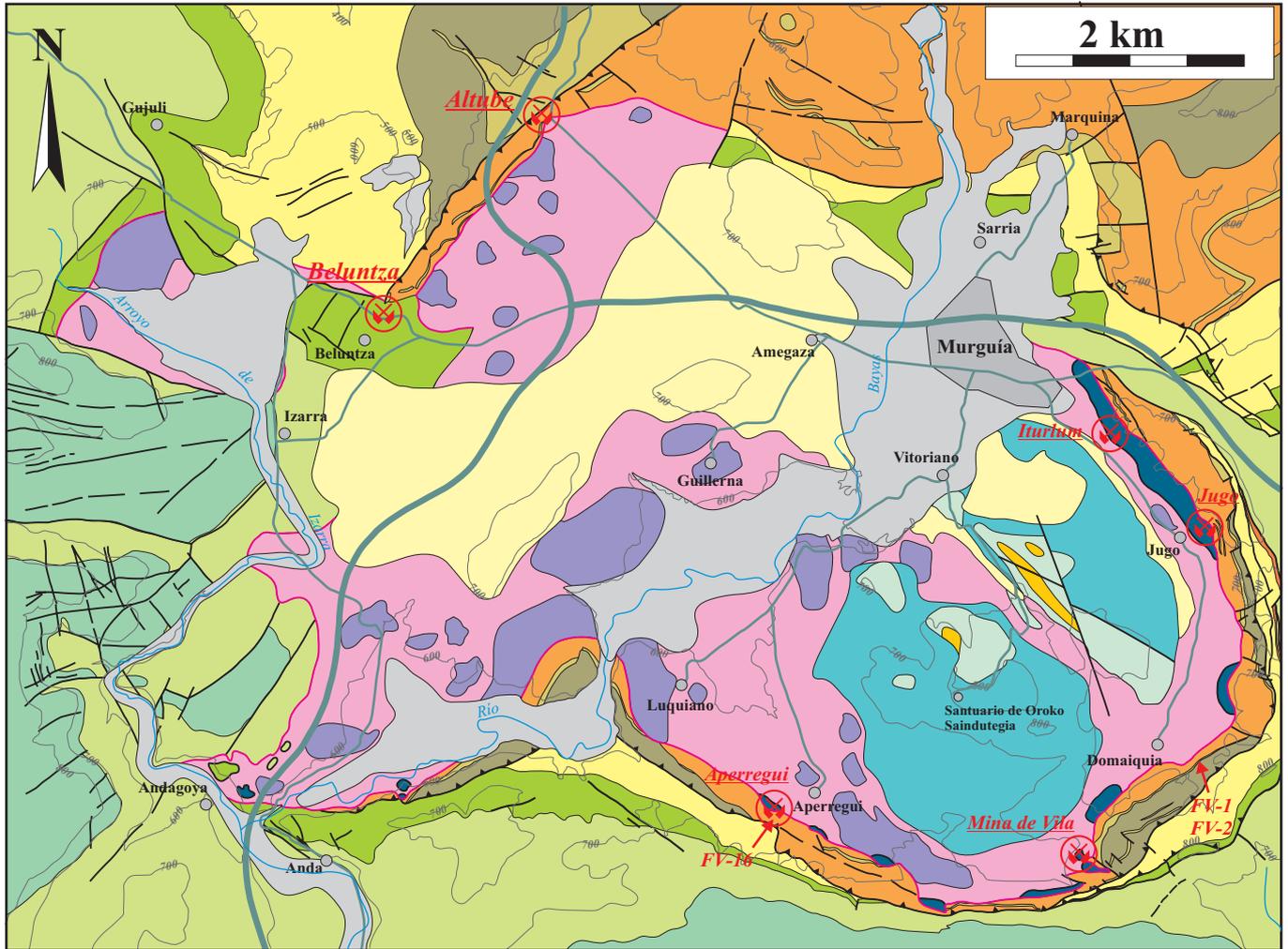
La Serie Rítmica Cenomaniense, por encima del tramo anterior, corresponde a una alternancia de margas y margocalizas, con tramos margocalizos progresivamente más potentes hacia techo (ver figura 3.12). El estudio de detalle de esta alternancia permite observar que la disposición real de los materiales se corresponde con ciclos asomérantes con espesores decamétricos. Estos ciclos podrían corresponder a ciclos de alta frecuencia, posiblemente de origen orbital (o ciclos de Milankovitch). Hacia el E del diapiro de Murguía, según se ha observado en el sondeo de Vitoria Oeste-1 del año 1963, se depositarían materiales de rampa carbonática proximal, con capas de margocalizas de espesores decimétricos a métricos, mientras que la facies de rampa carbonática distal estarían formadas por las margocalizas centimétricas a decimétricas y que se encuentran en todos los sectores estudiados y representados en el panel de correlación (figura 3.12). Finalmente la serie termina con un potente tramo de margas, donde se intercalan ocasionales capas de margocalizas, previo a la deposición de las Calizas de Gárate.

La potencia de la Serie Mixta Cenomaniense y de la Serie Rítmica Cenomaniense parece igual en todas las secciones medidas en las proximidades del diapiro de Murguía (figura 3.12). Este hecho indicaría que durante la deposición de estos materiales el diapiro estaba inactivo, a diferencia de lo que pasaba durante la sedimentación de los niveles subyacentes (Fm. Valmaseda y NAA).

3.3. Diapiro de Murguía

El diapiro de Murguía (ver mapa de detalle en figura 3.15) está alineado con los de Villasana de Mena, Orduña, Maeztu y Estella siguiendo una dirección NO-SE. Esta dirección coincide con la dirección general de las estructuras en la CVC, y correspondería a la reactivación durante el Cretácico Inferior de un accidente tectónico de zócalo. El diapiro se encontraría en la intersección de este accidente con otra gran alineación transversal (dirección NNE-SSO) que pasaría por los diapiros de Salinas de Añana y de Guernica.

Los diapiros de la CVC fueron estudiados por investigadores alemanes en las décadas de los 50 y los 60. Lotze (1953) hace un esbozo de la distribución del Keuper diapírico y no diapírico, prestando especial atención al entorno de Orduña, Murguía, Villasana de Mena y Salinas de Añana. Von Stackelberg (1967) establece la estructura del diapiro de Murguía, consistente en un cilindro con un ensanchamiento de tipo lacolito en su parte superior, que deforma, verticaliza y/o invierte los estratos de los materiales encajantes. El mismo autor menciona la presencia de mineralizaciones de Pb-Zn, y las relaciona con fluidos ascendentes ligados a la tectónica alpina, que habrían entrado en contacto con brechas saturadas en hidrocarburos en la zona de contacto del diapiro. Brinkmann y Lögters (1967, 1968) realizan mapas de isopacas del Cretácico inferior y superior, así como un estudio gravimétrico, poniendo especial énfasis en el entorno de los diapiros. Destaca que el diapiro de Murguía presenta una anomalía gravimétrica positiva, esto es, un exceso de masa, atribuido por los autores a la presencia de grandes masas de ofitas englobadas en el Keuper diapírico. Casas et al. (1990) realizan la prospección gravimétrica en los diapiros de Murguía, Orduña y Salinas de Añana. Mientras que los dos últimos diapiros muestran anomalías negativas, típicas de las estructuras salinas, el primero presenta una anomalía fuertemente positiva, y como Brinkmann y Lögters (1967, 1968), atribuyen la anomalía a la presencia de masas de ofitas. Más



Cuaternario		15	
Terciario: Oligoceno Inf.		14	
Cretácico	Maastrichtiense	13	
		12	
	Campaniense	Sup.	11
		Inf.	10
	Contactiense	Medio	9
		Inf.	8
	Turonense	Sup.	7
		Inf.	6
	Cenomaniense	Superior	5
		Inf.	4
Albiense	Superior	3	
	Inf.	2	
Jurásico		1	
Triásico (Keuper)		2	

- Cuaternario
 - 15: Aluvial, coluvial y terrazas
- Terciario
 - 14: Conglomerados y areniscas
- Maastrichtiense
 - 13: Areniscas calcáreas y areniscas conglomeráticas
- Campaniense
 - 12: Calizas arrecifales
 - 11: Calizas y margas
- Calizas de Subijana
 - 10: Calizas, calizas margosas y margas
- Margas de Zuazo
 - 9: Alternancia de margocalizas, calizas y margas
- Calizas de Gárate
 - 8: Calizas y margas
- Serie Rítmica Cenomaniense
 - 7: Alternancia de calizas y margas
- Formación Valmaseda
 - 6: Lutitas negras
 - 5: Calizas arrecifales
 - 4: Alternancias de areniscas y lutitas
- Jurásico
 - 3: Carniolas, calizas dolomíticas y dolomías laminadas
- Triásico
 - 2: Ofitas
 - 1: Arcillas y evaporitas

- Antiguas labores mineras
- Límite diapírico
- Contacto mecánico (Falla)
- Falla inversa

Figura 3.15: Esquema geológico del diapiro de Murguía. Modificado a partir de EVE (1994) y CGS (1996).

recientemente, se han realizados modelos gravimétricos de diferentes diapiros de la CVC (Pinto et al., 1998, 2000, 2005), pero ninguno trata los diapiros de Murguía y Orduña.

3.3.1. Entorno peridiapírico

Los alrededores del diapiro de Murguía presentan una gran variedad litológica y una cierta complejidad estructural, debido en parte a su historia evolutiva relativamente larga. La descripción de los materiales y sus potencias, detallada a continuación, procede de CGS (1996).

El núcleo del diapiro está constituido por materiales triásicos en facies Keuper (arcillas, yesos y ofitas). En cuanto a los materiales peridiapíricos, están representados por materiales del Complejo Supraurgoniano y del Cretácico Superior. Los materiales supraurgonianos son de edad Albiense superior-Cenomaniense edad, y son asimilables a la Fm. Valmaseda, básicamente terrígena, pero que alrededor del diapiro incluye lentejones de calizas arrecifales, en facies similares a las urgonianas, y que se han interpretado como atolones arrecifales diapíricos, desarrollados sobre la intumescencia producida por la halocinesis (Reitner, 1986). Los materiales del Cretácico superior son series esencialmente margosas y alternantes para el Cenomaniense Superior y Turoniense (Alternancia Cenomaniense, Calizas de Gárate y Margas de Zuazo), mientras que es predominantemente calizo para el Coniaciense (Calizas de Subijana). En el sector Sureste, dentro del perímetro diapírico, afloran materiales carbonatados y lutíticos del Campaniense-Maastrichtiense. Se trata de relictos aislados y de escasa extensión que "flotan" en los materiales del Triásico, y que corresponden a un arrecife instalado en la cúpula del diapiro, que colapsó debido a la disolución de las evaporitas subyacentes. En el sector NO, y también dentro del perímetro del diapiro, existen materiales del Oligoceno, consistentes en conglomerados, brechas, areniscas, lutitas, margas y calizas.

La sección inferior de la Fm. Valmaseda (alternancia de areniscas y lutitas) afloran al N y NO del diapiro de Murguía (figura 3.15), con potencias de más de 350 m, y en escamas tectónicas a lo largo de los bordes NO, E y S, con polaridades de normales a invertidas. La sección superior (lutitas negras, NAA) aflora totalmente al NO de Altube y presenta potencias de 200 m.

Las Alternancias Cenomanienses afloran ampliamente hacia el NO del diapiro, donde alcanzan una potencia superior a 500 m. En cambio, los afloramientos existentes alrededor de los bordes S y E son limitados, y con una potencia reducida (de 220 a 280 m) como consecuencia del relieve positivo que representa el diapiro, tal como ya se ha visto en el estudio estratigráfico.

Las Calizas de Gárate afloran al sur del diapiro, y constituyen una serie de 160 m de potencia. También están representadas hacia el NE, donde llegan a alcanzar más de 100 m de potencia. Hacia el margen NE es imposible conocer la potencia total, ya que falta el techo, pero al menos supera los 80 m.

3.3.2. Desarrollo del diapirismo

El ascenso del diapiro de Murguía parece haberse iniciado en el Cretácico inferior. Los materiales más antiguos que afloran en el borde diapírico corresponden al Albiense, y en ellos se advierten numerosos indicios (disminución de la potencia hacia el diapiro, desarrollo de atolones arrecifales) que apuntan a que ya existía una manifiesta estructura en almohadilla. El desarrollo de dicha estructura continuaría de manera intermitente hasta el Campaniense, pero con menos intensidad. Una nueva fase halocinética tendría lugar en el Paleoceno, coincidiendo con la Compresión Alpina, de manera que el diapiro extruiría a la superficie, fracturando la cobertera y formando bloques separados, algunos de los cuales se hundirían parcialmente y quedarían englobados en el Keuper, siendo preservados de la erosión. Tal sería el caso de los relictos de Campaniense y Maastrichtiense existentes en el sector Sureste del perímetro diapírico. En el sector Noroeste se desarrollan cubetas aisladas, relacionadas con las fallas que limitan los bloques cretácicos, en las que se acumulan los materiales del Oligoceno inferior, que incluyen un depósito de lignito. A partir del Oligoceno inferior, la erosión afecta a toda la zona y proporciona materiales que rellenan la cuenca lacustre que se originó en gran parte del diapiro (CGS, 1996).

3.4. Diapiro de Orduña

El diapiro de Orduña, junto con el de Murguía, forma parte de una alineación de diapiros NO-SE que va de Villasana de Mena hasta Estella. Su estructura (figura 3.16) es considerablemente más sencilla que la del diapiro de Murguía. Es de sección elíptica, elongada según la dirección NO-SE, y presenta una intensa brechificación en el contacto. Los enclaves de materiales profundos son muy escasos, y de pequeño tamaño. De acuerdo con la descripción proporcionada en el informe de CGS (1996), la franja de arrastre e inversiones de la serie en el contacto es relativamente estrecha, afectando tan sólo a unos 100-200 m, y se recupera rápidamente al aumentar la distancia al contacto diapírico. Los estudios de sismica profunda reflejan que la estructura general del diapiro tiene forma de chimenea de unos 7 km de profundidad, desde la superficie hasta su raíz en los materiales salinos del Triásico, y con flancos muy rectos y verticales. Además, la sismica parece indicar que no existen morfologías de *onlap* asociadas a la cúpula del diapiro ni reducciones importantes de las series hacia el diapiro, con la excepción de una discordancia angular de 5° en la base de las Calizas de Gárate. En su parte alta, la chimenea se abre con la típica estructura en champiñón, con el consiguiente extravasamiento de los materiales diapíricos. Esto genera estructuras de *overhang*, con un plano del orden de 40°, en las que se buscaron reservorios petrolíferos (CGS, 1996). Además, la franja peridiapírica se encuentra afectada por sistemas de fallas anulares y radiales, asociadas a la tectónica diapírica, pero que rejugaron durante la Orogenia Alpina.

3.4.1. Entorno peridiapírico

La estratigrafía de los materiales alrededor del diapiro de Orduña es también más sencilla y menos variada que en el caso de Murguía.

El núcleo del diapiro de Orduña está constituido por materiales triásicos. Los materiales peridiapíricos tienen edades entre Cenomaniense superior y Turoniense, y están

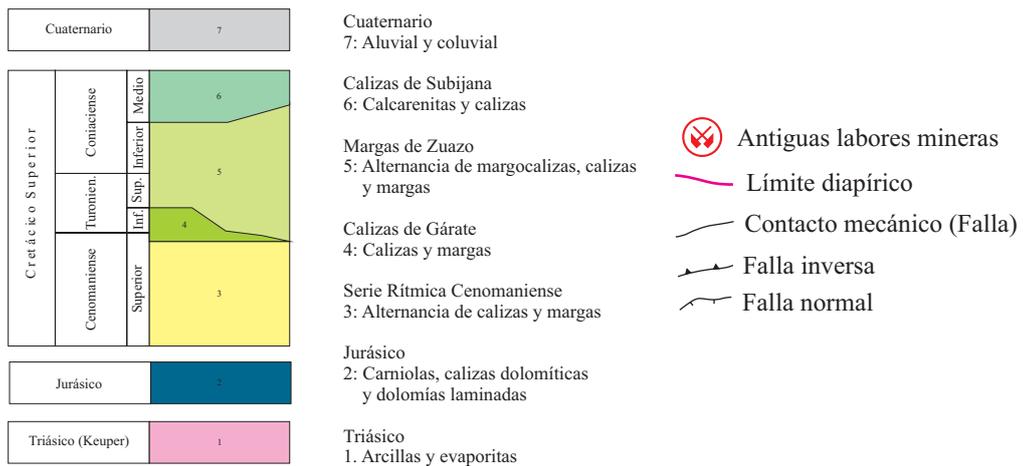
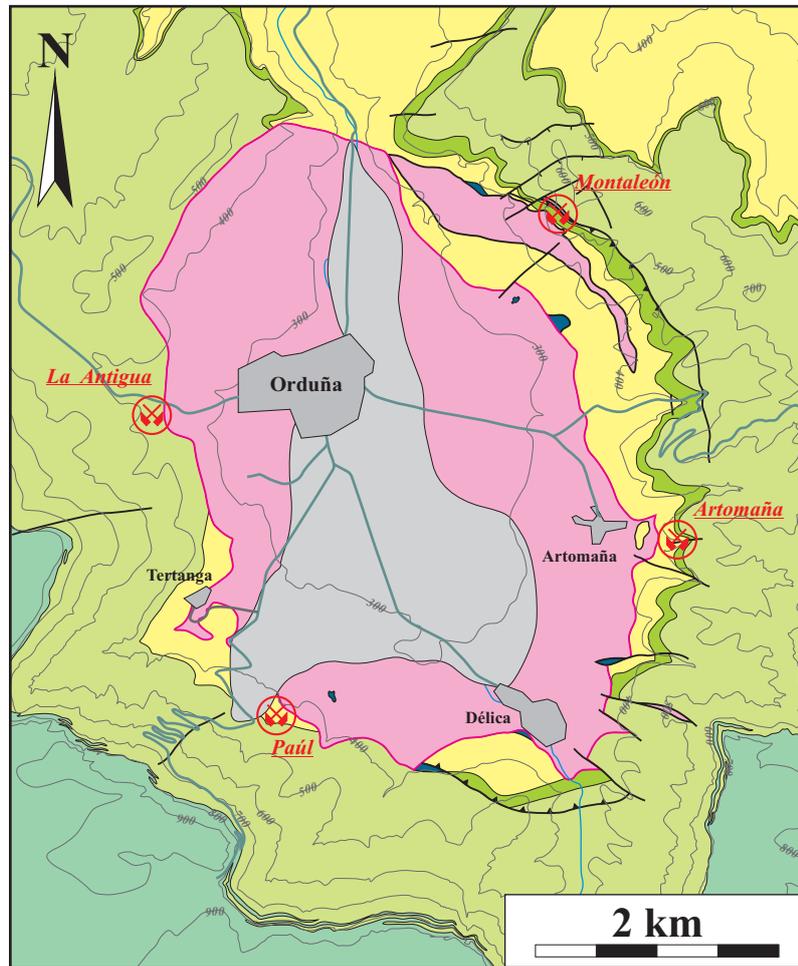


Figura 3.16: Esquema geológico del diapiro de Orduña. Modificado a partir de IGME (1978b 1979), EVE (1995) y CGS (1996).

constituidos por calizas y margas (Alternancia Cenomaniense, Calizas de Gárate, Margas de Zuazo, Calizas de Subijana) (figura 3.16).

Las Alternancias Cenomanienses presentan una potencia mínima de 170 m, siendo en realidad mayor, ya que la base no aflora. Hacia el este y el noreste del diapiro presentan un elevado contenido en materia orgánica, que se reduce hacia el noroeste y el suroeste. Las Calizas de Gárate afloran alrededor la estructura del diapiro, exceptuando el flanco Suroeste, donde desaparecen (ver figura 3.16) y dan paso a niveles delgados de margocalizas incluidas en las Margas de Zuazo. Allí donde están presentes, representan un crestón calizo relativamente continuo, que yace sobre las alternancias margosas del Cenomaniense de manera discordante, con una base erosiva que forma un ángulo de discordancia de 5°. Esta truncación se pone especialmente de manifiesto en los alrededores del diapiro de Orduña, lo que podría indicar un pulso de la actividad halocinética (CGS, 1996). Esta observación es importante, ya que tradicionalmente se había considerado que el diapiro de Orduña tenía un carácter tardío. Las Calizas de Gárate presentan una potencia variable, de unos 90 m en el norte y de hasta casi 200 m en el Sur.

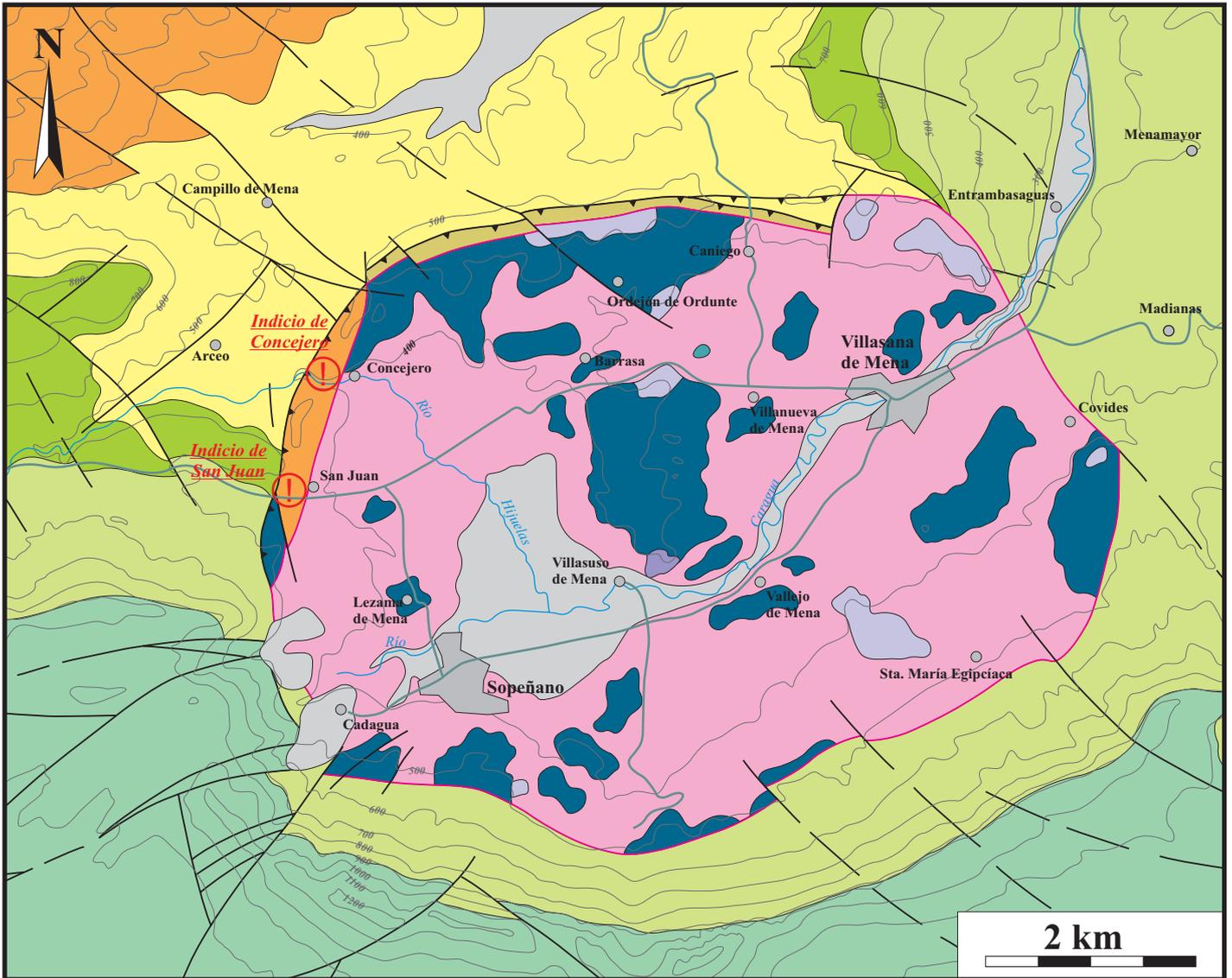
Las Margas de Zuazo constituyen una potente serie, que en los alrededores del diapiro de Orduña tienen una potencia total del orden de 500 m. Son el resultado de una importante transgresión a nivel global, correspondiente al EAO del tránsito Cenomaniense-Turonense (Jenkyns, 1980; Wilson y Norris, 2001). Las Calizas de Subijana forman un escarpe característico alrededor del Diapiro de Orduña, con paredes verticales de hasta casi 200 m de altura (ver figura 3.6). En conjunto, presentan una potencia total cercana a 200 m, y están constituidas por tres o cuatro paquetes calizos (CGS, 1996).

3.4.2. Desarrollo del diapirismo

La ausencia de acuñamientos significativos en las series sedimentarias del entorno peridiapírico parece indicar que el diapiro de Orduña fue una estructura tardía, formada durante la fase compresiva Alpina. Sin embargo, existen evidencias de un suave abombamiento de la cúpula diapírica de Orduña durante el EAO del tránsito Cenomaniense-Turonense, tales como la discordancia angular de 5° en la base de las Calizas de Gárate, variaciones de potencia observadas en las Alternancias Cenomanienses que parecen reducir su potencia hacia la cúpula diapírica, así como la existencia de facies turbidíticas más groseras en las zonas de flanco (CGS, 1996). Esto podría significar que, si bien el grado de desarrollo del diapiro de Orduña durante el Cretácico Superior no era comparable al de Murguía, sí habría tenido un carácter incipiente (estadio de almohadilla).

3.5. Diapiro de Villasana de Mena

El diapiro de Villasana de Mena se localiza en la provincia de Burgos. Está alineado con el de Orduña y Murguía según la dirección NO-SE, y con el de Rosío según una dirección NE-SO (figura 2.1). Presenta una estructura relativamente sencilla, de sección elíptica con el eje mayor orientado según la dirección NE-SO. El diapiro intruye principalmente en materiales del Cretácico superior, aunque en los márgenes N y O



Cuaternario		10		
Cretácico	Superior	Comanchense	Med.	9
			Inf.	8
		Turonense	Srp.	7
			Inf.	6
		Cenomaniense	Srp.	5
			Med.	4
	Inferior	Albense	Srp.	3
			Med.	2
	Jurásico		Lias	1
	Triásico		Keuper	1

- Cuaternario
- 10: Aluvial y coluvial
- Calizas de Subijana
- 9: Calizas y dolomías
- Margas de Zuazo
- 8: Margas y calizas margosas
- Calizas de Gárate
- 7: Calizas y calizas margosas
- Serie Rítmica Cenomaniense
- 6: Alternancia de calizas y margas
- Calizas de Caniego
- 5: Calizas arrecifales
- Formación Valmaseda (Arenas de Concejero)
- 4: Areniscas, lutitas y calcarenitas
- Jurásico
- 3: Carniolas y brechas dolomíticas
- Triásico
- 2. Ofitas
- 1. Arcillas y evaporitas

- Indicios de mineralización Zn - Pb
- Límite diapírico
- Contacto mecánico (Falla)
- Falla inversa

Figura 3.17: Esquema geológico del diapiro de Villasana de Mena. Modificado a partir de IGME, Hoja 85 (Villasana de Mena) (1978a).

afloran rocas del Albiense superior, con buzamientos verticales o invertidos (figura 3.17). Estos materiales fueron inicialmente interpretados como un enclave en el borde del diapiro (Schroeder, 1979; Schoroeder y Willems, 1983), pero posteriormente se estableció que están dentro de su correspondiente posición estratigráfica, formando parte de la franja de arrastre peridiapírica (Fernández-Mendiola y García-Mondéjar, 1997). Las rocas del Cretácico superior pertenecen al Cenomaniense y al Turoniense, y su buzamiento regional disminuye al alejarse del diapiro.

3.5. Diapiro de Villasana de Mena

El diapiro de Villasana de Mena se localiza en la provincia de Burgos. Está alineado con el de Orduña y Murguía según la dirección NO-SE, y con el de Rosío según una dirección NE-SO (figura 2.1). Presenta una estructura relativamente sencilla, de sección elíptica con el eje mayor orientado según la dirección NE-SO. El diapiro intruye principalmente en materiales del Cretácico superior, aunque en los márgenes N y O afloran rocas del Albiense superior, con buzamientos verticales o invertidos (figura 3.17). Estos materiales fueron inicialmente interpretados como un enclave en el borde del diapiro (Schroeder, 1979; Schoroeder y Willems, 1983), pero posteriormente se estableció que están dentro de su correspondiente posición estratigráfica, formando parte de la franja de arrastre peridiapírica (Fernández-Mendiola y García-Mondéjar, 1997). Las rocas del Cretácico superior pertenecen al Cenomaniense y al Turoniense, y su buzamiento regional disminuye al alejarse del diapiro.

3.5.1. Entorno peridiapírico

La estratigrafía de los materiales alrededor del diapiro de Villasana de Mena es similar a la descrita en el caso de Orduña, con la salvedad de los materiales de edad Albiense superior. Como en todos los diapiros de la CVC, el núcleo del diapiro de Villasana de Mena está constituido por materiales triásicos. Los materiales peridiapíricos comprenden edades entre Albiense superior y Turoniense. Los materiales del Albiense forman una franja en los bordes N y NO, y están constituidos por rocas terrígenas de la Fm. Valmaseda y por calizas arrecifales asociadas, que en el diapiro de Villasana han sido denominadas Areniscas de Concejero y Calizas de Caniego, respectivamente por Fernández-Mendiola y García-Mondéjar (1997). Las Calizas de Caniego forman un paquete de 20 m de potencia (Schroeder y Willems, 1983; Reitner, 1986; Fernández-Mendiola y García-Mondéjar, 1997). Los materiales del Cenomaniense y Turoniense, están constituidos por facies profundas de margas y calizas, similares a las descritas en los diapiros de Murguía y Orduña.

3.5.2. Desarrollo del diapirismo

La historia del diapiro de Villasana de Mena es comparable a la del diapiro de Murguía, aunque el resultado ha sido una estructura menos compleja. El desarrollo de calizas arrecifales durante el Albiense superior, o la presencia de componentes procedentes del triásico en la base de dichas calizas sugieren la existencia, al menos desde mediados del Cretácico, de un abombamiento diapírico con perforación asociada. Sin embargo, parece que la principal fase de perforación diapírica tuvo lugar durante la Orogenia Alpina, en el Eoceno (Schroeder, 1979; Reitner, 1982, 1986; Schroeder y Willems, 1983; Fernández-Mendiola y García-Mondéjar, 1997).

3.6. Conclusiones

En general, los materiales presentes en el entorno de los diapiros estudiados tienen la misma edad. Los enclaves de ofitas sólo aparecen en los diapiros de Murguía y Villasana. Entorno a estos dos diapiros afloran materiales terrígenos de la Fm. Valmaseda (Albiense Superior – Cenomaniense Inferior), pero no en el de Orduña. Los materiales margosos y carbonatados de edad entre Cenomaniense Superior y el Coniaciense están ampliamente distribuidos alrededores de los tres diapiros. Finalmente, en el interior del diapiro de Murguía, que presenta la estructura más compleja de los tres, afloran materiales del Campaniense, Maastrichtiense y Oligoceno Inferior. Los enclaves dolomíticos, de edad atribuida al Jurásico (IGME 1978a, EVE, 1994, CGS, 1996) merecen una mención aparte. En el diapiro de Villasana de Mena están ampliamente distribuidos, tanto en la zona de contacto como en el centro del perímetro diapírico. En cambio, llama la atención que en Orduña y Murguía sólo aparecen asociados a la zona de contacto. Este hecho, junto a evidencias obtenidas durante el estudio petrográfico e isotópico, han permitido reinterpretar esta litología como perteneciente al tipo *cap rock*, al menos en el diapiro de Murguía.

La actividad halocinética se desarrolló de manera intermitente. Existió actividad diapírica durante el Albiense Superior y el Cenomaniense Inferior al menos en los diapiros de Murguía y Villasana, tal como demuestran las calizas arrecifales pertenecientes a la Fm. Valmaseda, así como la distribución de facies puesta de manifiesto en el estudio estratigráfico. Durante el Cenomaniense Superior, la actividad parece reducirse, ya que no se aprecian cambios de facies asociados a los materiales de las Alternancias Cenomanienses. Sin embargo, hacia el Turoniense la actividad se iniciaría de nuevo, aunque tímidamente, dando lugar a la discordancia angular de 5° en la base de las Calizas de Gárate, en los alrededores del diapiro de Orduña. La existencia de calizas arrecifales de edad Campaniense en el diapiro de Murguía pone de manifiesto procesos halocinéticos a finales del Cretácico. Finalmente, la Orogénesis Alpina reactivó de manera tardía todos los diapiros de la CVC.

Capítulo 4.

Mineralizaciones asociadas a diapiros en la CVC: petrografía y mineralogía

4.1. Introducción y metodología

En la CVC existen unas 20 estructuras diapíricas, de los cuales sólo se conocen mineralizaciones metálicas (Zn-Pb) en las de Orduña y Murguía. Alrededor de estos dos diapiros existe un buen número de labores mineras, algunas de las cuales fueron activas por lo menos hasta 1965 (CGS, 1996) y que nunca han sido estudiadas en detalle. Las primeras referencias publicadas sólo hacen alusión a las mineralizaciones del diapiro de Murguía (von Stackelberg, 1967; Brinkmann y Lögters, 1968; Reitner, 1986) y las relacionan con la circulación de soluciones hidrotermales canalizadas por el diapiro. Más recientemente, Velasco et al. (1994, 1996) citan la existencia de estos depósitos alrededor de los diapiros de Orduña y Murguía, pero no los tratan de manera detallada.

Con el fin de evaluar el potencial minero de otros diapiros aparentemente no mineralizados, se ha estudiado el de Villasana de Mena (ver localización en la figura 2.1), cuya estructura es muy parecida a los de Orduña y Murguía. Como se detallará más adelante, las investigaciones condujeron al descubrimiento de indicios de Zn-Pb alrededor de dicho diapiro, poniendo de manifiesto el potencial interés minero de estas estructuras

Aparte de los depósitos asociados con las estructuras diapíricas, se ha estudiado también un yacimiento filoniano de Zn-Pb-(Cu) situado al sur de la localidad de Barambio, a unos 12 Km al NNO del diapiro de Murguía, y unos 8 Km al NNE del de Orduña (figura 3.1). El objetivo de este estudio ha sido establecer la posible relación entre la mineralización filoniana y las peridiapíricas, dada la similitud en la paragénesis mineral y la proximidad geográfica entre ellas.

La herramienta fundamental en esta parte del trabajo ha sido el microscopio óptico petrográfico con luz polarizada transmitida y reflejada. Además, se ha llevado a cabo el estudio de la catodoluminiscencia mediante un aparato ELM-3 (Premier American Technologies Corporation, PATCO) del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Universitat de Barcelona, usando un haz de 10 kV y una corriente de 1 mA. Otras técnicas utilizadas han sido la microscopía electrónica de barrido (microscopio modelo JEOL JSM-840 de los Serveis Científicotècnics de la UB), la Microsonda Electrónica (modelo Cameca SX 50, Serveis Científicotècnics de la UB) y la difracción de Rayos X (Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona y Servei de Difracció del Departament de Geologia de la Univeristat Autònoma de Barcelona).

4.2. Los indicios mineros en el diapiro de Murguía

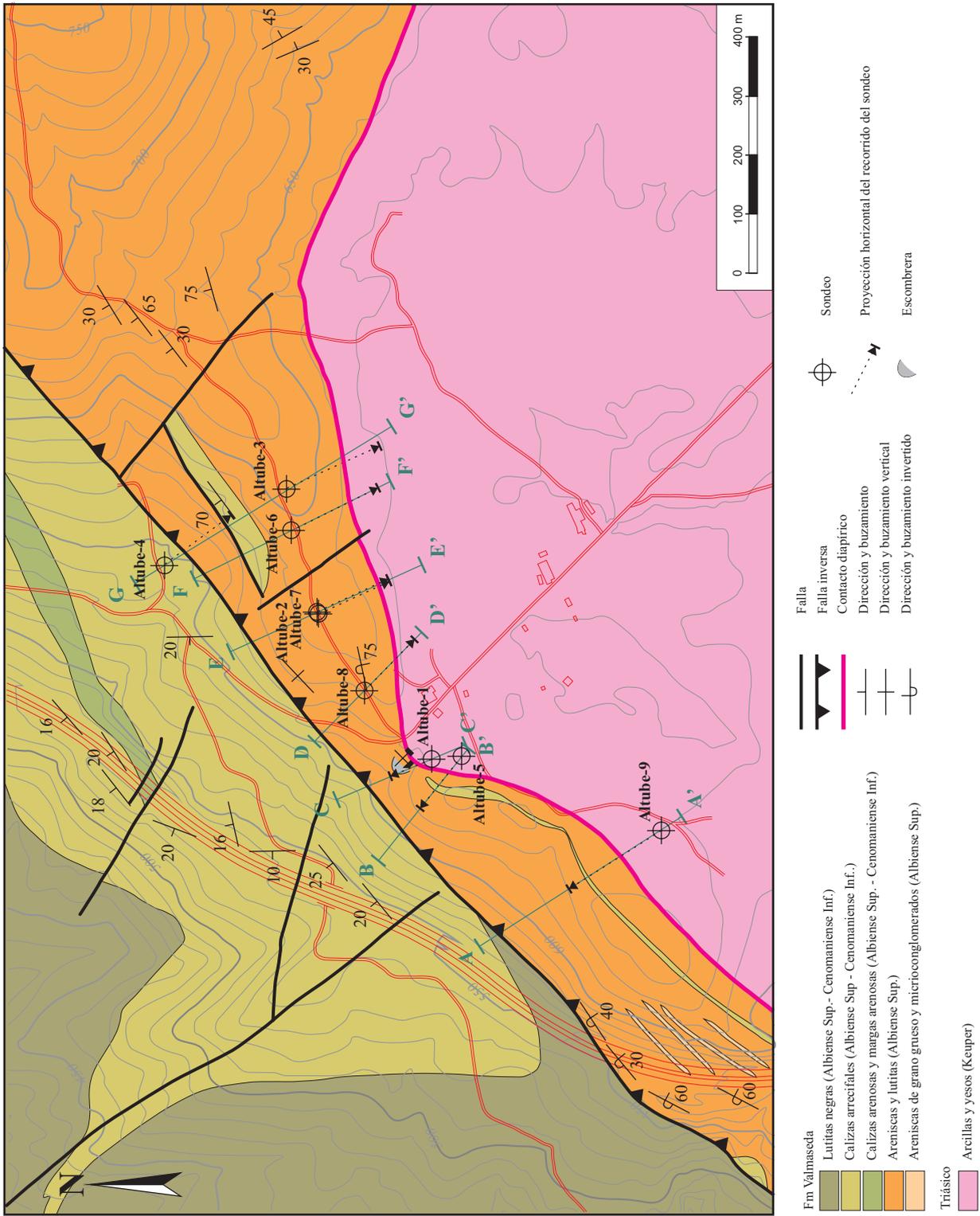
4.2.1. Altube

4.2.1.1. Descripción de la mineralización

El indicio del Puerto de Altube, localizado en el margen NO del Diapiro de Murguía (figuras 3.15 y 4.1), representa uno de los más interesantes de todos los estudiados. Existen algunas labores mineras, consistentes en un socavón, actualmente hundido e inaccesible, con una pequeña escombrera asociada, del orden de 350 m³, totalmente cubierta por la vegetación. Hay un segundo socavón que penetra en las arcillas y yesos triásicos. Estas labores corresponderían a la explotación de un filón de potencia decimétrica (Juan García, 2001, com. pers.).

Entre agosto de 1997 y octubre de 1998, OME-EVE llevó a cabo una campaña de 9 sondeos (ver localización en figura 4.1). A partir de la información proporcionada por el informe de Crespo y Villa (1998a), los sondeos han sido representados esquemáticamente en el Apéndice IV. También se han realizado 7 cortes en los que se integra la información proporcionada por los sondeos y los datos recogidos en superficie. Los sondeos han resultado de enorme utilidad en la identificación de una franja carbonatada, de unos 20 m de potencia, que aparece en el contacto diapírico, entre las rocas sedimentarias encajantes (Fm. Valmaseda) y los materiales del Keuper. Por sus características, se puede considerar una litología de tipo *cap rock*, y en este trabajo será denominada Zona Carbonatada de Transición (ZCT). En Altube, esta ZCT solo es identificable en muestras de sondeo, ya que en superficie el contacto diapírico está completamente cubierto de materiales cuaternarios y vegetación.

La mineralización de Altube es de carácter estratoligado, y está constituida por sulfuros masivos, diseminaciones y filones. La paragénesis consiste en esfalerita, galena, pirita, calcita, dolomita y cuarzo. Las mayores concentraciones de sulfuros (mineralizaciones masiva) se dan en el contacto diapírico, en cuerpos mineralizados que encaja tanto en la Fm. Valmaseda como en la ZCT. El mayor de ellos se localiza entre unas cotas de 350 y 535 m sobre el nivel del mar (ver Apéndice IV, cortes B, D, E y F). A partir del contacto diapírico, la concentración disminuye de manera gradual hacia diseminaciones, y desaparece a unos 60 metros desde el contacto diapírico hacia la Fm. Valmaseda y a unos 10 m desde el contacto hacia la ZCT. El mejor ejemplo de niveles masivos se



encuentra en el sondeo Altube-2, donde aparece un cuerpo mineralizado de 1,50 m de potencia (2,3 m aparentes en el sondeo) y un 30 % de Zn. Otros ejemplos se encuentran en el mismo sondeo, pero ya dentro de la ZCT, y a 465 m de cota (ver corte E), con 0,30 m de potencia (0,45 m aparentes en el sondeo) y un 24% de Zn, o también en el sondeo Altube-5, a cota 523 (ver corte B) y encajado en la ZCT, con una potencia de 4 cm y un 10% de Zn.

En cuanto a la continuidad lateral de la zona mineralizada, una estimación optimista sería de unos 500 m: es la distancia cubierta, de SO a NE, por los sondeos Altube-5, 8, 2, 7 y 6. En todos ellos existen mineralizaciones en el contacto diapírico o cerca de este, a una cota equivalente (entre 400 y 500 m, referidos a la cota topográfica). Se podría objetar que Altube-1 está dentro de este intervalo, y a pesar de ello no intercepta mineralizaciones. Sin embargo, en caso de ser cierta la continuidad, el sondeo Altube-1 no la interceptaría, debido a su localización y ángulo de perforación (ver corte C). Una estimación más restrictiva sería de 150 m, que es la distancia entre los sondeos Altube-2, 7, y 8 (cortes D y E), en los que la continuidad lateral de la mineralización resulta más evidente. En apariencia, la mineralización desaparece hacia el sondeo Altube-9, ya que intercepta el contacto diapírico a cota 490 (corte A) sin resultados positivos.

Fuera de esta franja principal mineralizada, existen algunas diseminaciones a una distancia de entre 70 y 110 m del contacto diapírico, y a unas cotas entre 590 y 646 m. Se trata de diseminaciones y pequeños filones, que aparecen sobre todo en el sondeo Altube-3 (corte G), pero también en Altube-8 (corte D). Tal vez podría tratarse de los restos marginales de otra franja mineralizada, situada a cotas por encima de 650 m, y que ha sido eliminada por la erosión.

Gracias al acceso a los testigos de sondeo, la localidad de Altube ha sido la mejor muestreada, y una de las dos únicas localidades (junto a Paúl) en que cada muestra ha podido ser asociada con una posición original *in situ* (indicadas en el esquema de cada sondeo, Apéndice IV). También se recogieron algunas muestras en la escombrera, pero en número muy reducido.

4.2.1.2. Descripción de los encajantes

4.2.1.2.1. Fm Valmaseda

La litología más habitual dentro de estos materiales son las areniscas, junto a las lutitas negras. Sin embargo, en estas últimas no se han observado mineralizaciones. Durante el estudio estratigráfico llevado a cabo en este trabajo (ver Capítulo 3) se muestrearon areniscas en afloramientos alejados de los diapiros, a distancias de hasta 10 km de los mismos (figura 3.1), con la intención de compararlas petrográficamente con las muestras mineralizadas. Todas las fotografías referidas a partir de ahora se encuentran en el Apéndice I (fotografías de muestras de mano y microscopía).

Las areniscas muestreadas a más de 1 km de los diapiros son cuarzoarenitas y subarcosas (foto 1) y en algunos casos arcosas (clasificación de Pettijohn et al., 1973). En muestra de mano suelen presentar tonalidades grises y beige. El tamaño de grano va de arena fina a media, la selección de buena a muy buena, y la morfología de granos es de subangulosa a subredondeada. Están muy compactadas, y los contactos entre granos son cóncavo-convexos o suturados. Los componentes detríticos identificados han sido:

- Cuarzo monocristalino: representa el componente mayoritario, con abundancias muy variables (60-95% de la roca). Generalmente, muestran una extinción entre uniforme y ligeramente ondulada.
- Feldespatos: el segundo componente en abundancia (5-35%). La plagioclasa es más abundante, mientras que los feldespatos potásicos (ortosa, y en menor medida, microclina) aparecen en cantidades subordinadas. Generalmente no están alterados.
- Fragmentos de roca: representan menos del 5% de los componentes, y están constituidos por cuarcitas y filitas. Estas últimas, de menor dureza, han sufrido deformación mecánica.
- Moscovita: su presencia es generalizada, aunque no suele superar el 10% de la roca. Normalmente están orientada paralelamente a la estratificación, y con frecuencia están deformadas adaptándose a la morfología de los granos.
- Matriz filosilicatada: aunque las areniscas estudiadas no suelen tener matriz, en algunas muestras se observaron minerales del grupo de la arcilla formando una película alrededor de los granos de cuarzo.
- Accesorios: están por debajo del 1% y, por orden de abundancia, son turmalina, circon, apatito y rutilo. La turmalina aparece como granos detríticos con zonación verde-marrón y morfologías redondeadas, pero no es raro encontrar granos con secciones prismáticas y basales idiomórficas.

Las muestras presentan cemento syntaxial de cuarzo. En general, no existe porosidad, pero en algunas muestras la porosidad puede representar un 10% del volumen. Podría tratarse de porosidad secundaria, ya que por lo demás, se trata de muestras bien compactadas.

Otras litologías menos frecuentes dentro de la Fm. Valmaseda son los microconglomerados y los niveles carbonatados. Los microconglomerados forman niveles lenticulares, intercalados en las areniscas (figura 4.1), con potencias que no suelen superar algunas decenas de centímetros. Han sido muestreados en los sondeos, especialmente en Altube-8, donde están muy bien representados en el tramo 226,55 – 234,55 m (ver Apéndice IV). Son rocas con clastos de tamaño alrededor de los 4 mm, aunque algunos pueden ser mayores que 1 cm (foto 2), constituidos por cuarzo monocristalino y fragmentos de roca (cuarcitas). Tienen una fábrica de tipo clasto-soportada, con una matriz de tamaño de grano arena y con cementos syntaxiales de cuarzo. Los niveles carbonatados arenosos aparecen con más frecuencia que los microconglomerados, formando barras de calizas que se acuñan lateralmente, de unos pocos metros de potencia y de una extensión lateral que supera los 800 metros. Aparecen intercaladas en las alternancias de areniscas y lutitas y se localizan exclusivamente en las inmediaciones del diapiro de Murguía (figura 4.1). De acuerdo con la clasificación de Dunham (1962), se trata de *packstones-grainstones* (foto 3) y entre los componentes esqueléticos más abundantes destacan las orbitolinas y los bivalvos, acompañados por cantidades menores de gasterópodos, crinoides y braquiópodos. La fracción de componentes no esqueléticos (terrígenos) es abundante,

con clastos de tamaño arena y la misma composición que en las areniscas: cuarzo monocristalino, fragmentos de roca y moscovita, y minerales pesados como turmalina y circón.

4.2.1.2.2. ZCT

La identificación de la ZCT como una roca emparentada con la tipología *cap rock* no ha resultado obvia, y para su correcta caracterización han sido necesarios criterios mineralógicos, petrográficos y también isotópicos (ver Capítulo 7). La dificultad asociada a la identidad de estas rocas se pone de manifiesto, por ejemplo, en Crespo y Villa (1998a), donde esta litología es denominada “alteración diapírica”. Si bien no la identifican como *cap rock*, sí reconocen su asociación exclusiva con el contexto de los diapiros. Otra evidencia de su difícil clasificación está en la falta de consenso para su denominación. En los diapiros del N de África existen rocas equivalentes a la ZCT: en la bibliografía suelen recibir nombres como *X-carbonates* o *Transition Zone Formation*, aunque en las publicaciones más recientes se reconoce más abiertamente su identidad como *cap rock* (ver referencias en Capítulo 1). Los diapiros de la Costa del Golfo no han sido sometidos ni a deformación ni a erosión, de manera que han conservado el *cap rock* intacto, y su identificación resulta más fácil. En cambio, los diapiros del N de África y los del CVC han sido deformados por la Orogenia Alpina, algunos muy intensamente, además de aflorar en superficie y haber sufrido erosión. No hay duda de que la ZCT y sus equivalentes tunecinas son unas litologías tipo *cap rock*, pero a) su posición en la zona de flanco y no en la cúpula, y b) su composición dolomítica en lugar de calcítica, plantean dudas sobre la conveniencia del usar el término *cap rock* propiamente dicho. Es por este motivo que en este trabajo se usará el término ZCT.

La ZCT de Altube está constituida normalmente por una litología brechificada, de aspecto heterogéneo, de colores entre blanquecinos, grises y verdosos, y en las que no se suelen distinguir orientaciones preferentes (foto 4). Sin embargo, a veces muestra una fábrica bandeada definida por cambios composicionales, con una foliación paralela a las bandas (foto 5). La porosidad es variable, del 0 al 10%. De manera progresiva y hacia el interior del diapiro, la ZCT desaparece y pasa a yesos y arcillas del Keuper, en los que abundan cristales de cuarzo bipiramidales de color rojo (“Jacintos de Compostela”). Los relictos de anhidrita son frecuentes, tanto en el yeso (foto 6) como en forma de inclusiones sólidas en el cuarzo incluidos en el Keuper (foto 7).

Los componentes mayoritarios de la ZCT son dolomita, filosilicatos y cuarzo, aunque este último es menos abundante. Localmente forman dominios donde uno u otro predomina sobre los demás, distribuidos de manera caótica o bien en bandas. Algunas muestras tienen una matriz calcítica en lugar de dolomítica, pero se trata de casos anecdóticos. Turmalina y plagioclasa son minerales accesorios. La textura de la roca se podría describir como una matriz de cristales de dolomita (de unas 100 μm) y filosilicatos (de unas 50 μm), que engloba megacristales de dolomita y cuarzo, de entre 300 μm y 2 mm (foto 8).

Los filosilicatos representan una mezcla de varias especies minerales. Para identificarlas, se han realizado difracciones de rayos X en muestras de los sondeos Altube-2, 6 y 9. Además, en el caso de Altube-6 se intentó averiguar la existencia de variaciones composicionales a lo largo del perfil de la ZCT. Los resultados se muestran de manera resumida en la Tabla 4.1. También se realizaron algunos análisis a

Muestra	Difractograma	Filosilicatos identificados mediante DRX	Filosilicatos identificados mediante Microsonda electrónica
ALT-2 225,90	Agregados orientados	Moscovita y/o illita	Moscovita y/o illita
ALT-9 136,40	Agregados orientados	Illita Esmectita (Montmorillonita) Clorita (Clinocloro)	
ALT-9 137,90	Agregados orientados	Illita Esmectita (Montmorillonita) Clorita (Clinocloro)	
ALT-6 206,70	Preparación sin orientar	Illita	
ALT-6 209,20	Preparación sin orientar	Moscovita Illita	
ALT-6 230,50	Preparación sin orientar	Illita Esmectita (Montmorillonita) Caolinita	Moscovita y/o illita
ALT-6 239,50	Preparación sin orientar	Illita y/o moscovita	
ALT-6 269,40	Preparación sin orientar	Illita Esmectita (Montmorillonita) Caolinita	
ALT-6 290,70	Preparación sin orientar	Illita Esmectita (Nontronita)	
ALT-6 305,45	Preparación sin orientar	Illita Esmectita (Montmorillonita) Caolinita	

Tabla 4.1: Filosilicatos identificados en muestras seleccionadas.

microsonda en las muestras ALT-2 225,90 y ALT-6 230,50 (Tabla II.1, Apéndice II). Las conclusiones más importantes son las siguientes:

- Los filossilicatos más abundantes a lo largo de toda la ZCT son illita y/o moscovita (foto 9).
- En más de la mitad de las muestras analizadas a DRX, los difractogramas revelan la presencia de esmectita.
- En tres de las muestras, también se ha identificado caolinita.
- En dos muestras del sondeo Altube-9 se ha identificado clorita, concretamente clinocloro (fotos 14 y 15).
- La distribución de los distintos filossilicatos no parecen seguir ninguna pauta.

No se ha encontrado información sobre la composición mineralógica de las arcillas del Keuper de la CVC, pero sí en el Área de Valencia y Murcia (Mancheño et al., 1986; Bastida et al., 1987; Castaño et al., 1987). De acuerdo con estos autores, la illita es el mineral de la arcilla más abundante, con clorita (concretamente clinocloro) subordinada. En menor cantidad hay también esmectita y caolinita. Los sedimentos lutíticos del Cretácico en la CVC consisten principalmente en esmectita y micas detríticas, con cantidades menores de caolinita y clorita (Sangüesa et al 2000; Arostegui et al., 2001; 2006). En consecuencia, los filosilicatos presentes en la ZCT podrían ser un residuo insoluble acumulado por disolución de evaporitas del Keuper y/o materiales del Cretácico incorporados de las rocas sedimentarias encajantes. También podrían ser, al menos en parte, minerales neoformados a partir de la circulación por la zona de contacto diapírico de fluidos hidrotermales.

Los cristales de dolomita de la matriz son de idiomórficos a subidiomórficos, de color marrón (luz paralela no polarizada), y con una intensa catodoluminiscencia de color rojo. Los megacristales de dolomita presentan a) un núcleo transparente y no luminiscente, y b) una corona de sobrecrecimiento sintaxial de color marrón (luz no polarizada) y catodoluminiscencia de color rojo (fotos 10 y 11). Dada la similitud entre estas coronas de sobrecrecimiento y cristales de la matriz, se ha interpretado que pertenecen a la misma generación. A partir de ahora, se referirán como Dolomita I (núcleos no luminiscentes) y Dolomita IIa. En algunos megacristales se han observado hasta dos ciclos de sobrecrecimiento, con evidencias de corrosión entre ambos (fotos 12 y 13). En cuanto al origen de los núcleos de Dolomita I, podrían ser heredados del Keuper, en el que la presencia de cristales diagenéticos de dolomita es bien conocida.

Excepcionalmente, en la zona próxima al contacto con el Keuper (muestras ALT-9 136,40 y ALT-9 137,90), el carbonato mayoritario de la matriz no es dolomita, sino calcita, que aparece formando cristales idiomórficos escalenoédricos (fotos 14 y 15). Tiene una intensa catodoluminiscencia zonada, de color rojo anaranjado.

De manera paralela a lo observado en la dolomita, existen dos generaciones (al menos) de cuarzo: heredado y neoformado. El cuarzo heredado corresponde a cristales idiomórficos bipiramidales, que en muestra de mano destacan por su color rojo, y que en lámina delgada presenta inclusiones sólidas de anhidrita. Todo ello indica que se trata de los típicos “jacintos de Compostela” habituales en las evaporitas del Keuper. El cuarzo neoformado, sin inclusiones de anhidrita, aparece en forma de a) sobrecrecimientos sintaxiales en los Jacintos de Compostela y b) cristales idiomórficos diseminados en la matriz.

Hay que destacar la presencia de moldes con una forma elongada, con una alineación paralela, y que se concentran formando bandas (fotos 16, 17 y 19). En algunos casos presentan una geometría claramente rectangular (fotos 20 y 21). Se han observado tres casos distintos: a) moldes completamente vacíos, dando lugar a porosidad móldica, b) moldes rellenos parcialmente (foto 18), y c) moldes completamente rellenos (porosidad móldica ocluida, fotos 16, 17, 20 y 21). La composición del relleno es de calcita o de cuarzo. Una interpretación verosímil es que se trata de antiguos cristales de anhidrita, que fueron disueltos, y la porosidad móldica resultante se rellenó posteriormente de cuarzo o calcita.

También se han observado procesos de reemplazamiento: en una muestra (ALT-1 031,05) existen cristales idiomórficos de pirita que se han desarrollado mimetizando un

mineral previo. En sección, parecen cristales aciculares de disposición radial (fotos 22 y 23), pero observando la muestra de mano con lupa binocular se comprueba que eran cristales tabulares dispuestos en forma de agregados en libro. Cada uno de ellos fue reemplazado por múltiples cristales de pirita idiomórfica. Se realizaron observaciones al microscopio electrónico para identificar el mineral original, pero ha sido completamente reemplazado, y no se encontraron relictos. A pesar de ello, la textura tabular en libro apunta a que se trataba de barita o celestina.

En algunas muestras hay materia orgánica, que aparece impregnando los filosilicatos (foto 24) o bien formando una película alrededor de los cristales de dolomita de la matriz.

Como fase minoritaria, destaca la turmalina. Es poco abundante, pero está distribuida regularmente a lo largo de toda la ZCT. Se trata de cristales prismáticos incoloros que siempre incluyen en su interior una zona de morfología redondeada y color verde, intensamente pleocroico (fotos 25 y 26). Aparentemente, se trata de un caso similar al de dolomita y cuarzo, en el que se ha desarrollado un sobrecrecimiento sintaxial sobre un núcleo preexistente.

La formación de turmalina autigénica representa una característica típica en metasedimentos evaporíticos (Ej: Cook y Ashley, 1992; Peng y Palmer, 1995, 2002; Jiang et al., 1997; Žáček et al, 2000; Golani et al, 2002, Henry et al., 2008). También se ha citado la presencia de turmalina en el *cap rock* del Domo de Challenger Knoll, en la Costa del Golfo (Henry et al., 1999). En todos los casos, se trata de turmalinas con un déficit de Al, que es sustituido por Fe^{3+} , por lo que su proyección en el diagrama ternario Al – Fe – Mg suele estar por debajo de la línea Chorlo-Dravita (figura 4.2). Otra de las características de estas turmalinas es su proyección siguiendo la tendencia Oxidravita-Povondraitá. La formación de turmalina asociada a rocas evaporíticas y metaevaporíticas estaría relacionada con fluidos altamente salinos y en condiciones oxidantes (Henry et al. 2008). En el caso particular de las turmalinas del *cap rock* de Challenger Knoll, la cristalización tuvo lugar antes del ascenso diapírico, durante el proceso de diagénesis de la halita y a partir del boro de los fluidos evaporíticos y el Si, Al, Mg y Fe disueltos en los fluidos o procedente de las arcillas. Posteriormente, la turmalina se concentró en el *cap rock* como residuo insoluble (Henry et al., 1999).

La turmalina de la ZCT de Altube fue analizada con microsonda, y los resultados están recogidos en la tabla II.2 (Apéndice II). En la figura 4.2 se representa la proyección de los análisis en el diagrama Al-Fe-Mg (Henry y Guidotti, 1985), y se comprueba que a) la mayoría de los núcleos verdes tienen una composición más rica en Fe, equiparable a turmalinas en metapelitas y granitoides, y b) el sobrecrecimiento sintaxial tiene composiciones más magnésicas y se proyectan dentro del campo de las turmalinas asociadas a metaevaporitas. Probablemente, los núcleos tienen un origen detrítico, incorporado en la ZCT de manera mecánica desde los sedimentos peridiapíricos (p.ej., la Fm. Valmaseda, en la que abundan los clastos de turmalina), y el sobrecrecimiento sintaxial se generó en la propia ZCT, asociado a un ambiente metaevaporítico. En el futuro, sería interesante llevar a cabo más análisis para delimitar mejor los campos composicionales de los sobrecrecimientos incoloros. También sería conveniente determinar la composición isotópica de $\delta^{11}B$, ya que se trata de un potente método para establecer el origen de las turmalinas (Palmer, 1991).

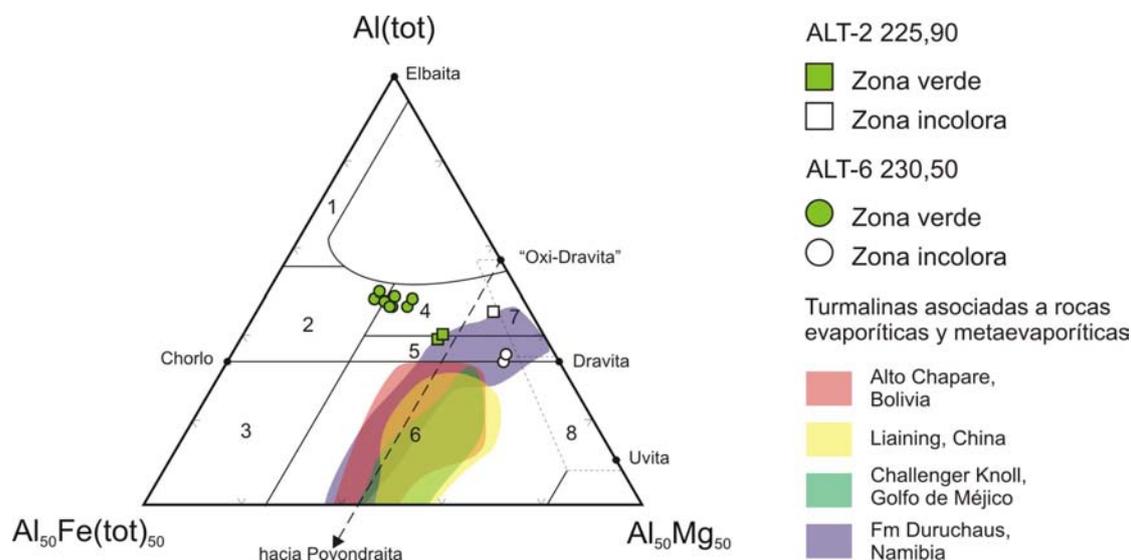


Figura 4.2: Diagrama Al-Fe(tot)-Mg en proporciones moleculares (Henry y Guidotti, 1985) para turmalinas en varios tipos de roca: (1) Granitoides ricos en Li, (2) Granitoides pobres en Li, (3) Granitos con alteración hidrotermal, enriquecidos en Fe³⁺, (4) Metapelitas y metapsamitas coexistentes con una fase saturada en Al. (5) Metapelitas y metapsamitas no coexistentes con una fase saturada en Al, (6) Rocas cuarzo - turmalínicas ricas en Fe³⁺, rocas calcosilicatadas y metapelitas, (7) Rocas metaultramáficas empobrecidas en Ca y metasedimentos ricos en Cr, V, y (8) Metacarbonatos y metapiroxenitas. Se han proyectado los análisis en las turmalinas de la ZCT. También se indica la distribución de las composiciones para turmalinas en rocas evaporíticas y metaevaporíticas en Alto Chapare, Bolivia (datos de Walenta y Dunn, 1979; Grice y Ercit, 1993; y Žáček, et al., 1998; en Henry et al., 2008), Liaining, China (datos de Jiang et al., 1997; y Peng y Palmer, 2002; en Henry et al., 2008); Challenger Knoll, Méjico (Henry et al., 1999) y Fm Duruchaus, Namibia (Henry et al., 2008).

Encajados en la ZCT, o bien en el contacto entre esta y la Fm. Valmaseda, se han observado unos filones de calcita, que se denominarán “calcita gris”. Concretamente, se han identificado filones de este tipo en las posiciones 198,00, 201,40 y 206,40 del sondeo Altube-6 y 160,60 de Altube-9. Presentan una potencia variable: los más pequeños tienen alrededor de 1 cm de grosor, mientras que otros ocupan todo el testigo del sondeo (foto 27). Asumiendo que estos filones son sub-paralelos al eje del testigo, se deduce una potencia mínima de 6 ó 7 centímetros, siendo imposible determinar la potencia máxima. Sus dos características principales en muestra de mano son: a) una distribución de color heterogénea que varía entre blanquecino, gris y marrón, probablemente como consecuencia de abundantes inclusiones oscuras y b) una gran cantidad de superficies de presión-disolución. Asociados a las superficies de disolución y probablemente como consecuencia de la circulación de fluidos por dichas superficies, hay cristales de dolomita y betunes sólidos (fotos 28 y 29). La dolomita suele aparecer como cristales esqueléticos. El material bituminoso aparece en forma de fragmentos de morfología angulosa y tamaños de hasta 1 milímetro.

Se puede concluir que las observaciones mineralógicas y petrográficas en la ZCT indican que se trata de una litología del tipo *cap rock*, en base a:

- Su localización entre las evaporitas del Keuper y los sedimentos encajantes.
- La presencia de cristales heredados del Keuper (cuarzo y probablemente dolomita I), que corresponderían a relictos tras el reemplazamiento de las evaporitas por carbonatos. Los sobrecrecimientos sintaxiales y los cristales de la matriz (dolomita IIa) estarían relacionados con los procesos de formación de la ZCT.

- Presencia de moldes de disolución de anhidrita.
- Presencia de cristales de turmalina con composiciones típicas de ambientes metaevaporíticos.
- Presencia de betunes, que facilitarían la reducción de los sulfatos del Keuper según el modelo propuesto para la formación de *cap rocks* (p.e. Posey y Kyle, 1988).

4.2.1.2.3. Alteraciones asociadas al encajante mineralizado

Las areniscas de la Fm. Valmaseda muestreadas a más de un kilómetro de los diapiros presentaban, por lo general, abundantes clastos de feldespatos, sin apenas síntomas de alteración. En cambio, prácticamente todos los feldespatos detríticos en las muestras de Altube han sido reemplazados por filosilicatos. La presencia de esta epimatriz de filosilicatos convierte lo que fue una arenisca en una pseudograuwaque. En algunas ocasiones se observan relictos de feldespatos entre los filosilicatos, proporcionando una evidencia de la relación entre ambos (fotos 30 y 31). Igual que las areniscas, los microconglomerados con mineralizaciones asociadas también presentan epimatriz filosilicatada. Los niveles carbonatados de la Fm. Valmaseda presentan modificaciones con características propias, como a) micritización de los componentes bioclásticos, b) aumento de la cristalinidad de la matriz, de micrita a microesparita, o incluso a grandes placas poiquilíticas, d) dolomitizaciones y e) cristalización de feldespatos autigénico.

4.2.1.2.4. Petrografía de las mineralizaciones

Como ya se ha indicado, la mineralización de Altube tiene carácter estratoligado y reemplazante, y está constituida por diseminaciones y cuerpos de sulfuros masivos. Estas dos tipologías representan dos casos extremos entre los cuales existe toda una gradación de diseminaciones con mayor o menor densidad de sulfuros. De esta manera, los niveles masivos podrían considerarse diseminaciones con una densidad máxima, en el que todo el encajante ha sido reemplazado por sulfuros. Asociadas a las dos primeras tipologías existen pequeños filones de tamaño milimétrico – centimétrico.

4.2.1.2.4.1. Diseminaciones

Son el tipo más abundante, y aparecen con más frecuencia en las proximidades del contacto con el diapiro. Encajan principalmente en las areniscas de la Fm. Valmaseda, y en menor medida en los microconglomerados y los niveles carbonatados de dicha formación sedimentaria (fotos 32, 33 y 34). En la ZCT también hay diseminaciones, pero son muy escasas. En todos los casos, se trata de pirita, esfalerita y galena (foto 35), con predominio de las dos primeras. La esfalerita y la galena forman cristales con tamaños típicos entre 100 μm y varios milímetros, con morfologías normalmente ameboides. La pirita es frecuentemente idiomórfica, con cristales de entre 20 μm y 2 mm. Acompañando a los sulfuros suele haber cuarzo, calcita, y muy raramente barita o caolinita. Destaca la presencia de betún asociado a muchas de las diseminaciones, lo que confiere un color muy oscuro a la roca encajante. La petrografía de la materia orgánica se tratará específicamente en el Capítulo 5.

La mineralización tiene un carácter reemplazante, y se inicia con el desarrollo de sulfuros a favor de los límites intergranulares, en asociación preferente con los feldespatos alterados. A medida que la mineralización evoluciona, los sulfuros van

reemplazando a los clastos de cuarzo, y los acaban sustituyendo completamente. Se trata de un reemplazamiento isovolumétrico, que conserva en la esfalerita fantasmas de los clastos originales (fotos 37, 38, 39 y 40). Es relativamente habitual que las estructuras previas sean mimetizadas en los procesos de reemplazamiento, y ejemplos espectaculares han sido observados en la mineralización tipo MVT de Galmoy, Irlanda (Merino et al., 2006).

No todos los minerales son reemplazados. En particular, la moscovita se conserva, y a menudo se observa pirita o esfalerita que se “inyecta” o “acuña” a favor de la exfoliación, separando las láminas del filosilicato (fotos 36). Con frecuencia, se han observado cristales de moscovita englobados en los sulfuros, tras el completo reemplazamiento de los clastos de cuarzo.

La técnica de la catodoluminiscencia ha permitido diferenciar dos tipos de esfalerita, que serán denominadas I y II, y que están presentes en todas las mineralizaciones de Altube. La primera no es luminiscente, mientras que la segunda presenta una luminiscencia amarilla de moderada a intensa (fotos 41 y 42). La observación mediante luz transmitida no polarizada no hubiera permitido diferenciar ambos tipos. Representan un proceso de cristalización continuo, ya que a menudo existe un tránsito progresivo de una a otra, con la esfalerita I en el núcleo de los cristales y la II en la zona exterior. Sin embargo, hay ocasiones en que el cambio es abrupto, con un núcleo no luminiscente y una corona luminiscente separados por una sutura nítida.

La calcita ha sido otro mineral en que la catodoluminiscencia ha resultado útil. Se han identificado dos generaciones diferentes, denominados calcita I y II. La calcita I es, junto con el cuarzo, el único mineral de ganga asociado a las diseminaciones (foto 43 y 44). Presenta luminiscencia anaranjada, normalmente homogénea (figura 45). Tiene el aspecto de un cemento poiquilítico, con grandes cristales de hasta 3 mm de carácter reemplazante, y da lugar a las mismas texturas observadas en los sulfuros diseminados (desarrollo a favor de los límites intergranulares y reemplazamiento de los clastos de cuarzo pero no de moscovita, foto 46). A menudo está ausente en las diseminaciones, pero a veces constituye prácticamente la única fase de la mineralización. En estas ocasiones, plantea problemas de identificación, porque puede ser confundida fácilmente con un simple cemento diagenético. De hecho, en las primeras etapas de esta investigación, fue interpretada de esa manera. La bibliografía parecía apoyar esta interpretación: en la Costa del Golfo, se han descrito cementos poiquilíticos en sedimentos terrígenos adyacentes a diapiros (Enos y Kyle, 2002). Se formaron a partir de fluidos escapados del sistema del *cap rock*, y representan lo que Posey y Kyle (1988) denominaron como *false cap rock*. Sin embargo, finalmente se comprobó que la calcita I no es ni un cemento diagenético ni un carbonato asociado al *cap rock*, sino un mineral de ganga asociado a la mineralización, como confirma su análisis isotópico (ver Capítulo 7). La calcita II es una fase que no aparece en las diseminaciones, y será definida en los filones.

En las diseminaciones, el cuarzo es una fase minoritaria. Aparece como cristales idiomórficos de entre 100 y 500 μm (foto 47), asociados a esfalerita, galena y calcita. La barita es extremadamente escasa, y sólo ha aparecido en una muestra del sondeo Altube-2 (ALT-2 174,85). Forma cristales de sección rectangular con un tamaño entre 200 y 500 μm (foto 48), y sus relaciones texturales indican que cristalizó antes que los sulfuros.

4.2.1.2.4.2. Niveles masivos

Se han identificado tres niveles masivos, situados en el contacto diapírico e interceptados por los sondeos Altube-2 y Altube-5, cuya geometría no ha podido ser determinada. Están constituidos por cristales de esfalerita de hasta 1 centímetro, asociados a pirita y galena (foto 49). Además, también se observan betunes sólidos en posiciones intersticiales. Los sulfuros son cortados por venillas de algunos milímetros de grosor, constituidas por calcita y cuarzo. Englobados en los sulfuros, se han identificado relictos del encajante, pertenecientes tanto a la Fm. Valmaseda como a la ZCT. En los niveles masivos, la esfalerita I predomina ampliamente sobre la esfalerita II, que es minoritaria. Las relaciones texturales sugieren que, en general, la esfalerita I y la galena fueron las primeras fases en cristalizar, seguidas de pirita (foto 50). La esfalerita II ocupa posiciones intersticiales y rellena filones de pocos milímetros de potencia (fotos 51, 52 y 53). Los minerales de ganga, cuarzo y calcita I, aparecen asociados a la esfalerita II en los pequeños filones. Otra fase presente en los niveles masivos es el betún sólido. Presenta vesículas de desgasificación, de las que se hablará con más detalle en el Capítulo 5.

4.2.1.2.4.3. Filones

Se trata de pequeños filones con potencias de 0,5 a 5 centímetros. Encajan tanto en la ZCT como en la Fm. Valmaseda (fotos 54, 55 y 56), y se asocian a las diseminaciones y los niveles masivos. La paragénesis consiste en esfalerita, galena y pirita, acompañadas de calcita, dolomita *saddle* y cuarzo. En algunas ocasiones, los filones están constituidos exclusivamente por minerales de ganga. Ocasionalmente, se ha constatado la presencia de betunes sólidos.

La esfalerita forma cristales ocasionalmente idiomórficos, con un tamaño entre milimétrico y centimétrico. Los límites respecto al encajante no son nítidos, y parece que la esfalerita lo reemplaza de manera parcial. Se observa un tránsito progresivo entre la esfalerita I (en el núcleo de los cristales) y la II (en los bordes) (foto 57). Dolomita, y especialmente calcita, son los minerales de ganga más abundantes. La dolomita es de tipo *saddle*, y consiste en cristales idiomórficos de hasta 5 mm, con una luminiscencia intensa de color rojo (foto 58), que pone de manifiesto zonaciones de crecimiento. A partir de ahora se denominará dolomita III. La calcita I es espática, y forma cristales de hasta 1 cm con luminiscencia roja anaranjada (foto 58), sin zonación. El cuarzo aparece en la mayoría de los filones, normalmente en cantidades menores que los carbonatos, pero en algunos casos representa el único mineral de ganga. Suelen formar cristales menores de 5 mm. Las relaciones texturales sugieren que el cuarzo es una fase temprana, reemplazada parcialmente por los sulfuros.

Existe una calcita tardía, que se denominará calcita II. Rellena pequeños filones de entre 1 y 2 mm de potencia. Forma cristales de tamaño milimétrico, en contraposición a la calcita I, en que eran centimétricos. Son de tipo esparíticos cuando rellena completamente los filones (foto 59) y escalenoédricos cuando tapizan geodas y grietas. Presenta una luminiscencia de color rojo anaranjado, con una zonación muy manifiesta (foto 60), que la diferencian claramente de la calcita I. Tiene un carácter tardío respecto a la mineralización ya que rellena fracturas en los cristales de esfalerita y calcita I (fotos 61 y 62).

En el sondeo Altube-2 se observó una pequeña geoda o grieta tapizada por barita, pirita y cristales escalenoédricos de calcita II. Es una de las dos únicas apariciones de barita en Altube, y en este caso particular no existen evidencias sólidas para relacionarla con la mineralización.

4.2.2. Iturlum

Se trata de un indicio situado a unos 350 m al E del cementerio de Murguía. De acuerdo con la memoria redactada por CGS (1996), el encajante está constituido por calizas dolomíticas, dolomías y carniolas. Han sido interpretadas como un enclave del Jurásico Inferior, que se extiende a lo largo de 2 kilómetros, siguiendo el margen oriental del diapiro (Figura 3.15). Se trata del mismo bloque en el que encaja la mineralización principal de Jugo, situada al sur de Iturlum (ver figura 3.15). Sin embargo, los datos mineralógicos, texturales e isotópicos obtenidos en este trabajo han permitido identificar este supuesto enclave como una ZCT. Las labores mineras consisten principalmente en una corta hundida, de unos 30 x 8 x 10 m, en las que se tomaron las muestras. La mineralización está constituida por un conjunto de filones de hasta 15 cm de potencia, perpendiculares al contacto diapírico. Está constituida por barita y dolomita (fotos 63 y 64). La barita forma un entramado de cristales tabulares con clastos dolomíticos englobados. Los cristales tabulares presentan una distribución de tamaños bimodal: una población con tamaños del orden de 1 ó 2 centímetros, y otra de pocos milímetros. La dolomita es casi tan abundante como la barita, es de grano fino y localmente forma bandas con texturas que recuerdan a las del depósito de Jebel Doghra (ver figura 4A en Souissi et al., 2007). Menos frecuentes pero ampliamente distribuidos, se observan cristales idiomórficos de cuarzo, pirita y turmalina. Mucho más raras son la calcita y la plagioclasa.

Los cristales de barita están orientados aleatoriamente, formando un entramado con abundantes espacios intercristalinos. La relación textural entre las dos poblaciones de cristales sugiere que los de mayor tamaño son anteriores (ver fotos 65 y 66). La barita presenta una leve luminiscencia azulada.

Se pueden distinguir hasta tres tipos de dolomita:

- Dolomita 0: no presenta luminiscencia, y constituye clastos de rocas probablemente sedimentarias, de origen desconocido. Al microscopio se observa que el límite entre los clastos y la barita es difuso. En algunos de los clastos se han conservado laminaciones originales, posiblemente sedimentarias (fotos 67 y 68).
- Dolomita I: aparece en forma de cristales zonados (fotos 69 y 70) de entre 250 μm y 2 mm de tamaño. Son muy escasos, y por su aspecto, podrían correlacionarse con los cristales en la matriz de la ZCT de Altube, en particular con los megacristales, ya que como aquellos, no presentan luminiscencia. Aparecen englobados en la barita, con un contorno de morfología sinuosa que parece indicar que han experimentado procesos de disolución.

- Dolomita IIB: tan abundante como la barita. Se trata de cristales idiomórficos, generalmente de pocas micras, pero que pueden llegar a alcanzar los 0,5 mm, y que no son luminiscentes. En ocasiones se distribuyen formando una alternancia de bandas en que predomina la dolomita IIB o la barita. Su aspecto es diferente al de la dolomita I, ya que no presenta zonaciones ni signos de corrosión (fotos 71 y 72). La dolomita IIB ha cristalizado junto a la barita o después que esta, puesto que a) tapiza la porosidad intercrystalina (fotos 73 y 74) y en ocasiones llega a ocluir la por completo y b) reemplaza parcialmente a la barita, generando golfos de corrosión (foto 75). El tipo de reemplazamiento fue isovolumétrico, ya que en algunos casos se ha preservado el perfil del cristal de barita en el interior de la dolomita (foto 76). Es interesante apuntar que las texturas de Iturlum son muy similares a las que se observan en el depósito de Jebel Doghra (ver figuras 4C y 4E en Souissi et al., 2007). Aparentemente, no se pueden correlacionar las dolomitas IIA de la ZCT de Altube y la IIB de Iturlum, ya que una es luminiscente y la otra no.

Se han observado dos tipos de cuarzo, de manera paralela al caso de la ZCT de Altube: a) cuarzo idiomórfico, de un tamaño entre 0,5 y 2 mm, con inclusiones sólidas de anhidrita, que se interpreta como heredadas del Keuper, y b) cuarzo idiomórfico sin inclusiones sólidas, con un tamaño entre 50 y 250 μm (foto 77).

La turmalina se presenta como cristales prismáticos idiomórficos, de entre 100 y 250 μm (fotos 77, 78 y 79). Generalmente son incoloros, pero en algunas ocasiones presentan un núcleo de color verde, iguales a los descritos en la ZCT de Altube. La pirita también es uno de los minerales accesorios de Iturlum. Aparece siempre como cristales idiomórficos, de 10 a 50 μm de diámetro, aunque algunos cristales llegan a medir 150 μm . Es una de las últimas fases en cristalizar, y reemplaza tanto a la barita como a la dolomita IIB. Otro mineral accesorio, aunque muy escaso, es la plagioclasa. Forma cristales idiomórficos incluidos en la barita (foto 80). Aparentemente están relacionados con el cuarzo y la turmalina. Se han observado cristales de calcita esparítica, muy escasos, y localizados en la porosidad intercrystalina de la barita. Su carácter tardío, junto con las zonaciones de crecimiento visibles con catodoluminiscencia, podrían equipararla a la calcita II.

4.2.3. Jugo

El indicio de Jugo es el de mayor entidad del diapiro de Murguía, y está situado en el margen oriental del diapiro, junto al núcleo rural de Jugo (figura 3.15), al inicio de la pista que asciende a la Ermita de Jugatxe. Las labores mineras de la explotación principal consistieron en galerías subterráneas, un pozo maestro y una serie de catas y labores de exploración (figura 4.3). Las labores se iniciaron en 1829, año en que se solicitó la concesión "Ayornas". En 1893 se extrajeron 600 t de Pb, que contrasta con las 50 t extraídas en 1956. En 1960, la Real Compañía Asturiana se hizo cargo de la explotación, realizando el pozo maestro, de 40 m de profundidad, y una galería de 75 m. También llevó a cabo numerosas labores de exploración, consistentes principalmente en catas y zanjas que se localizan entre el pozo maestro y la Ermita de Jugatxe (ver figura 4.3). En 1965, la explotación fue abandonada, y en los años 90 se llevó a cabo la restauración ambiental de la escombrera, que ha quedado totalmente cubierta por la vegetación. Esta restauración impide el muestreo, sin embargo, el año 2000 todavía quedaban algunos bloques dispersos alrededor de las antiguas labores, que junto con el

afloramiento de mineralizaciones en algunas catas y zanjas, permitió la obtención de muestras. En una segunda visita a Jugo, el año 2016, se constató que no queda prácticamente ningún rastro de la explotación.

De acuerdo con la descripción proporcionada en el informe de CGS (1996), que coincide con la del mapa del EVE (1994), la mineralización principal encaja en un enclave de dolomías grises (atribuidas al Jurásico inferior) en el borde del diapiro. Sin embargo, como ya se adelantó en el capítulo 3, Ábalos et al. (2003) señalaron que estos materiales podrían ser un “falso *cap rock*”. Probablemente, no utilizaban dicho término en el sentido de la figura 1.1 (Posey y Kyle, 1988), sino para dar a entender que son materiales que se asemejan a un *cap rock* aunque no reúnen todas sus características. Ese mismo es el motivo por el que utilizamos el término ZCT en este trabajo. Se trata de dolomías grises, algunas muy cristalinas, con un bandeado de milimétrico a centimétrico (Foto 200), y de brechas dolomíticas, cuyo relleno está constituido por el mismo tipo de dolomita que los bandeados. El bandeado tiene un buzamiento de 70° hacia el NE, y es paralelo al contacto del diapiro (ver figura 4.3). Aunque se trata de una litología que no está presente en la ZCT de Altube, también se tomaron muestras de una roca dolomítica, un poco brechoide, con un bandeado composicional que alterna filosilicatos y dolomita (ver foto 201). En Jugo es muy poco frecuente, pero permite establecer una clara relación con la ZCT de Altube. Es importante señalar la presencia de betunes sólidos asociados a las dolomías de la ZCT de Jugo.

La mineralización es de tipo masivo, tiene un carácter reemplazante, y se dispone de manera subparalela al contacto con la Fm. Valmaseda. Fue el principal objetivo de las labores mineras, y está constituida por esfalerita, ocasionalmente con texturas bandeadas, galena, pirita, barita, dolomita y calcita. Las muestras recogidas corresponden a bloques dispersos que debían proceder de la escombrera. Se trata de brechas dolomíticas y tienen una cantidad de esfalerita y galena extremadamente baja, ya que son materiales de rechazo de la explotación (ver fotos de 81 a 84).

De acuerdo con el informe de CGS (1996), también existe una mineralización filoniana, de dirección aproximada 040°, que corta tanto al cuerpo masivo de la mineralización principal, como a las series Supraurgonianas, con filones de potencia centimétrica-decimétrica, constituidos principalmente por esfalerita, barita, dolomita y calcita, y cantidades subordinadas de galena. Esta mineralización aflora *in situ* en algunas catas y zanjas, y pudo ser muestreada fácilmente. Durante el muestreo de la ZCT no mineralizada, se constató la existencia de filones constituidos exclusivamente por barita, hasta 30 cm de potencia, con una orientación perpendicular al contacto diapírico, y buzamientos entre 72 y 80° hacia el SE.

Hacia el norte de la explotación principal existen mineralizaciones de menor entidad, encajadas en la Fm. Valmaseda. Se trata de diseminaciones con morfologías localmente lenticulares, en a) materiales terrígenos (pirita, esfalerita y trazas de galena) y b) calizas arrecifales, cerca de la ermita de Jugatxe (pirita y calcopirita). En estos materiales de la Fm. Valmaseda existen numerosas labores de explotación (socavones y trincheras) e investigación así como algunas galerías (ver figura 4.5), pero están muy deterioradas y cubiertas por la vegetación, de manera que no se pudo muestrear este tipo de mineralización.

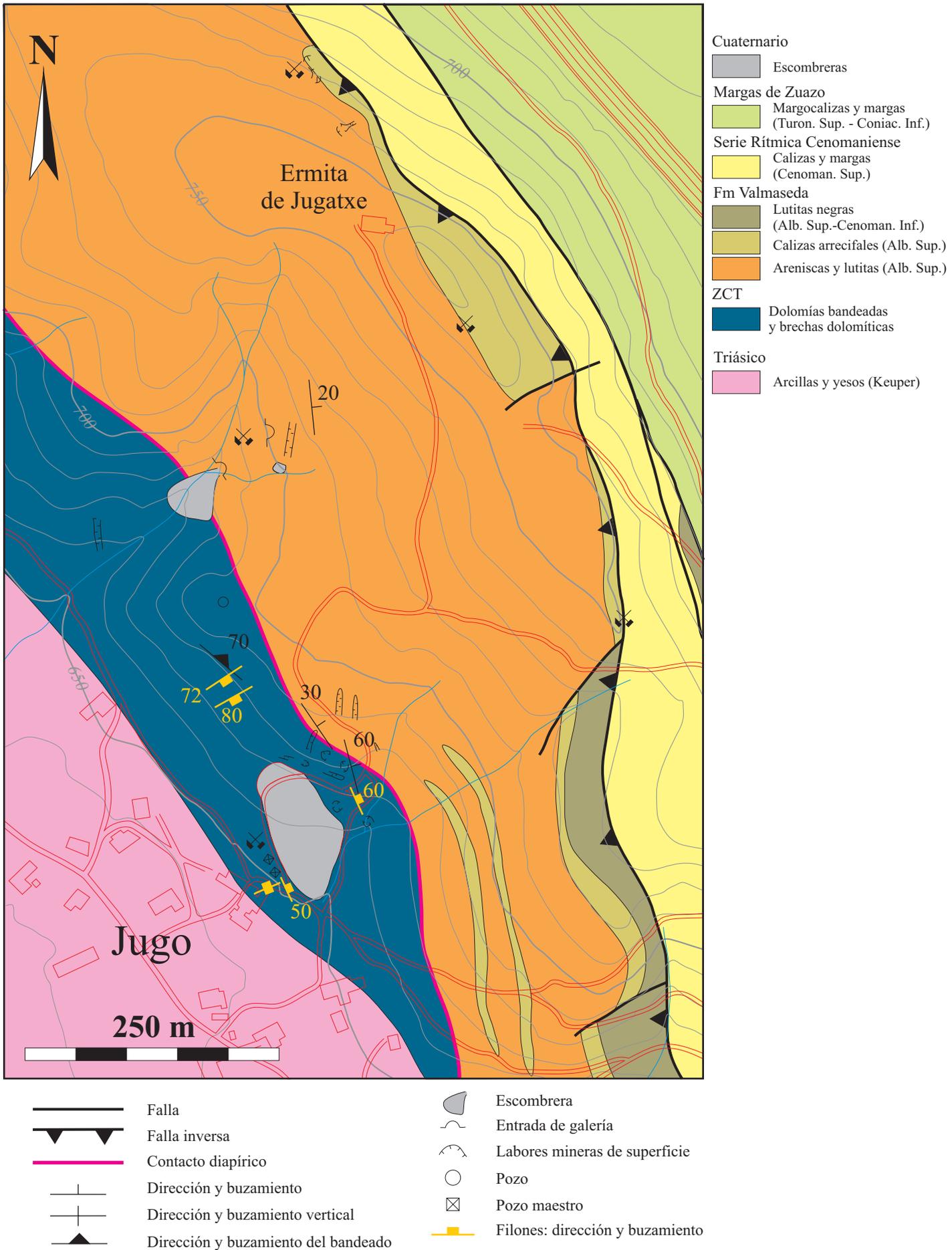


Figura 4.3: Mapa del indicio de Jugo. Los materiales de color azul han sido interpretados como ZCT (litología del tipo *cap rock*) en base a observaciones de Ábalos et al. (2003) y propias.

4.2.3.1. Brechas dolomíticas

Las mineralizaciones encajadas en brechas dolomíticas están constituidas básicamente por dolomita, calcita, esfalerita y galena (fotos 81 a 84), junto con pequeñas cantidades de pirita y barita. A escala microscópica, también se ha reconocido cuarzo y albita. También destaca la presencia de betunes sólidos.

La dolomita constituye los clastos, la mayor parte del cemento y los pequeños filones. Se han distinguido hasta cinco tipos de dolomita, atendiendo a sus características texturales y su localización en el conjunto de la roca:

- Dolomita 0: constituye los clastos, y es de grano fino (cristales alrededor de 10 μm de tamaño) y no luminiscente. Se ha constatado que el límite entre los clastos y el cemento es siempre difuso, y se asemeja más a un frente de reemplazamiento que a un límite mecánico (foto 85).
- Dolomita I: es muy escasa y solo se reconoce a escala microscópica. Se trata de cristales aislados de hasta 3 milímetros de tamaño, englobados en el cemento de las brechas y a menudo asociados con barita (fotos 86 y 87). Presenta signos de corrosión en los bordes y zonación de crecimiento, características observadas también en la dolomita I de Iturlum y la ZCT de Altube.
- Dolomita Ib: constituye la matriz de las brechas, y en ella encaja la mineralización. En muestra de mano, es de color gris y ocasionalmente bandeada (foto 81). Su tamaño de grano es de unos 50 μm . A diferencia de la dolomita IIa en la ZCT Altube, pero de manera similar a Iturlum, no presenta luminiscencia.
- Dolomita III: está asociada con la mineralización de sulfuros. En muestra de mano es de color blanco, de tipo *saddle*, y presenta una intensa luminiscencia de color rojo, aunque algunos cristales tienen el núcleo no luminiscente (foto 88). Forma filones de hasta 1 centímetro de potencia encajados en la dolomita Ib, a veces paralelos al bandeo de la matriz (foto 81). En estos casos, podría tratarse de un bandeo grosero. El tránsito respecto a la dolomita Ib es progresivo, con un incremento gradual del tamaño de grano (fotos 89 y 90).
- Dolomita IV: es de color blanco y tipo *saddle*, y aparece en pequeños filones, de 1 ó 2 milímetros de potencia, que atraviesan todos los otros elementos de la roca: clastos, dolomita Ib, III y sulfuros (foto 91).

La calcita está asociada con los sulfuros y la dolomita III. Forma cristales de entre 1 y 5 milímetros, de tipo esparítico, con catodoluminiscencia de color rojo anaranjado y una marcada zonación de crecimiento. No coincide ni con la calcita I (*ore stage*) de Altube porque aquella era espática y sin zonación, ni con la calcita II porque era post-mineralización. Por eso se ha preferido denominar Ib a la calcita *ore stage* de Jugo.

La esfalerita se asocia con a la dolomita III y la calcita Ib, a las que a veces parece reemplazar (fotos 92 y 93), y es claramente posterior a la barita y a la dolomita I. Como en Altube, se diferencian Esfalerita I y II (fotos 93 y 94). El tránsito de una a otra

esfalerita puede ser progresivo o bien abrupto, en cuyo caso se observa una sutura. La galena es una fase asociada a esfalerita, dolomita III y calcita Ib. Con frecuencia, presenta halos de una sustancia cuyo aspecto recuerda a una impregnación oleosa (foto 95). Posiblemente se trata de hidrocarburos, en relación con los betunes existentes en las muestras.

El cuarzo es una fase minoritaria pero frecuente, asociada a la dolomita III (foto 93 y 94). Se trata de cristales prismáticos bipiramidales de entre 100 y 300 μm de longitud. La albita constituye una fase minoritaria pero ampliamente distribuida cuando está presente. Forma cristales idiomórficos con tamaños entre las 20-50 μm , que pueden aparecer englobados en los clastos de dolomita 0 o en la dolomita Iib. Sin embargo, es más frecuente y alcanza cristales de mayor tamaño en las superficies de contacto Dol Iib – Dol III y Dol 0 – Dol III (foto 85), así como en superficies de presión-disolución que atraviesan la dolomita III. Los cristales suelen aparecer maclados (foto 96). Los análisis a microsonda indica una composición entre el 99,60 y el 99,94 % molar en albita (ver tabla II.3, Apéndice II). Podría tratarse de una fase *ore stage*, dada su asociación con las interfases Dol Iib-Dol III.

La pirita forma cristales idiomórficos con tamaños inferiores a las 20 μm , aunque pueden llegar a superar las 150 μm . Aparece diseminada en la dolomita Iib, y concentrada preferentemente en las superficies de presión-disolución (fotos 97 y 98). En cambio, raramente se presenta asociada con la dolomita III.

Finalmente, los betunes aparecen brechificados, cementados por dolomita III y barita, o bien como fragmentos angulosos englobados en la primera. Su asociación con la mineralización no es clara, pero hay que señalar que con cierta frecuencia, se observan halos de impregnación alrededor de la galena (foto 95) y en algunos cristales de dolomita.

4.2.3.2. Filones

Se muestrearon dos filones diferentes. Uno de ellos está constituido principalmente por dolomita (Muestra DM-03-04, foto 99), y el otro por barita (DM-03-05, foto 100), con cantidades subordinadas y variables de esfalerita, galena, pirita y/o calcita en ambos. En el primer filón, la dolomita es de tipo *saddle*, de color marrón y con una zonación de crecimiento muy manifiesta. El centro del filón está fracturado y relleno de dolomita *saddle* blanca, que a su vez también es cementada por calcita esparítica. Estas dos últimas fases han sido equiparadas a la dolomita III y la calcita II. Sin embargo, resulta difícil establecer la relación de la dolomita marrón el resto de fases. Es evidentemente anterior a la dolomita III, pero también parece asociada a los sulfuros (ver foto 99). En consecuencia se le ha asignado una denominación propia: dolomita X. El otro filón está constituido por barita, con cantidades subordinadas de esfalerita y galena en posiciones intersticiales, y que reemplazan claramente a la barita. También existen cristales de dolomita *saddle* blanca (¿Dol III?), y de calcita espática (¿Cal I?). La catodoluminiscencia parece confirmar estas identidades, pero no existen evidencias texturales firmes para determinarlo con claridad. Es interesante destacar que aparte de estos dos filones, localizados en los alrededores inmediatos de la mineralización principal, existen más filones, de potencia entre 10 y 30 cm, encajados en la ZCT no mineralizada, a unos 200 m al NO de las labores principales, tal como se había señalado

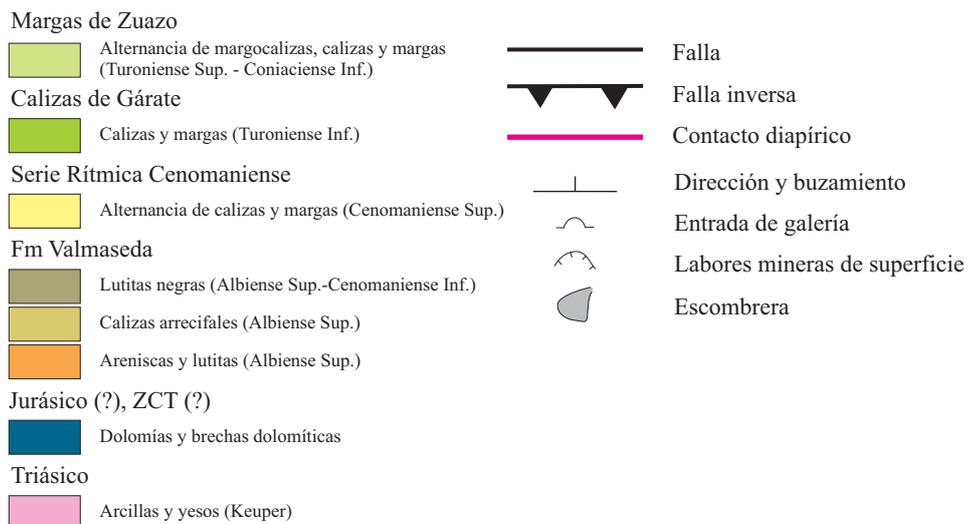
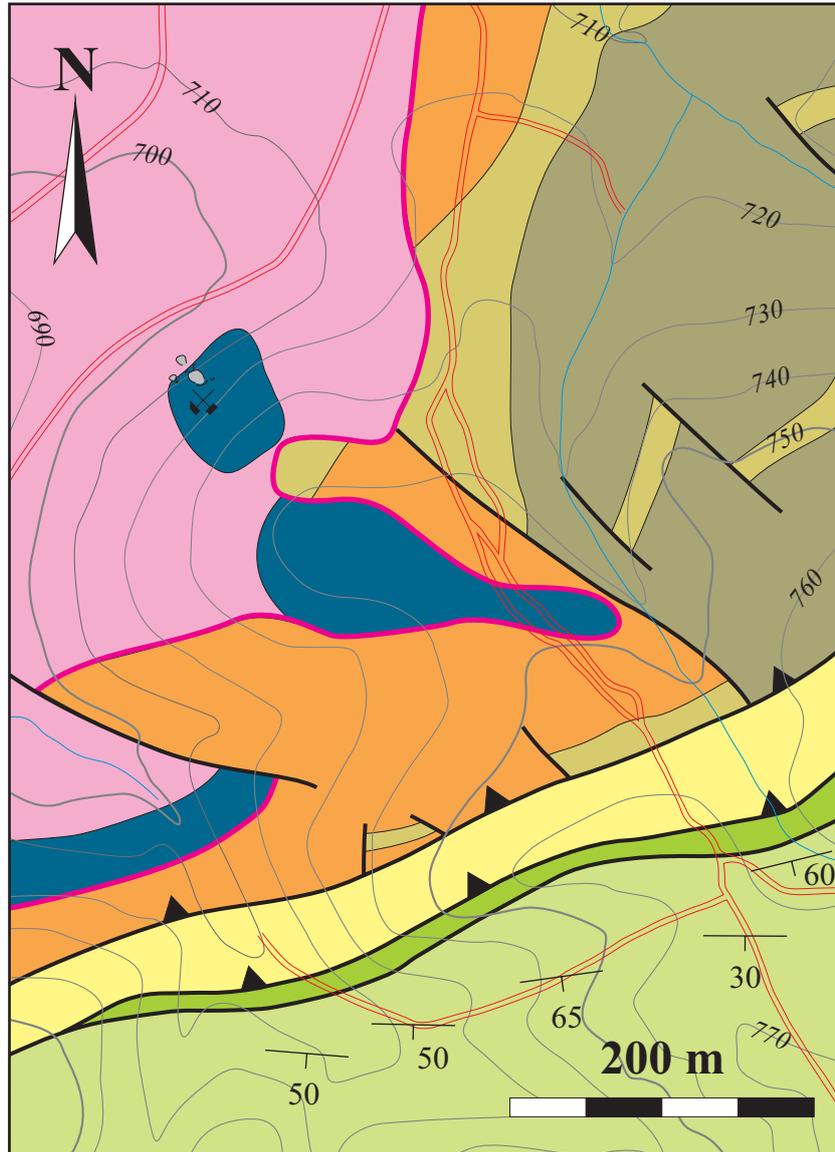


Figura 4.4: Mapa del indicio de Mina de Vila (CGS, 1996). Es probable que los materiales atribuidos al Jurásico sean en realidad ZCT.

anteriormente. Estos últimos están constituidos exclusivamente por barita, y su relación con los demás filones de Jugo, y con la mineralización principal no ha podido ser establecida claramente.

4.2.4. Mina de Vila

Se trata de un indicio localizado a unos 1100 m al SO de Domaikia (figura 3.15), cerca del contacto entre el borde del diapiro, unos enclaves de dolomías atribuidas al Jurásico (EVE, 1994, CGS, 1996) y los materiales terrígenos de la Fm. Valmaseda (figura 4.4). La mineralización encaja en los materiales supuestamente del Jurásico. Sin embargo, debido a su posición en el propio contacto del diapiro, y por paralelismo a lo observado en Altube, Iturlum y Jugo, es probable que se trate nuevamente de la ZCT.

Las labores mineras consisten en un socavón de dirección 150°E y otro de dirección N-S, inaccesibles en la actualidad, así como en una zanja que sigue una franja mineralizada de dirección 60-80°E. La explotación permaneció activa desde principios de siglo hasta el año 1930 (CGS, 1996). Las escombreras están cubiertas por vegetación y derrubios, y sólo se pudieron recoger un par de muestras de la mineralización, y ninguna de encajante, lo que impide aclarar las dudas sobre su identidad. De acuerdo con el informe de CGS (1996), la mineralización es de carácter filoniano, y las dos muestras recogidas presentan una paragénesis diferente. Una está constituida exclusivamente por barita, con cantidades menores de pirita, mientras que la segunda recuerda a las muestras de Jugo: está constituida por dolomita gris (Dol IIb), dolomita *saddle* blanca (Dol III), esfalerita y calcita tardía (Cal II), tal como se aprecia en la foto 101. Las relaciones mutuas también se repiten: el límite entre Dol IIb y Dol III es difuso, y la esfalerita aparece asociada a Dol III.

4.2.5. Aperregui

Indicio localizado a unos 400 m al O de Aperregui, en el margen S del diapiro de Murguía (figura 3.15). La mineralización encaja en un enclave de dolomías atribuidas al Jurásico (CGS, 1996) localizado en el contacto entre los materiales diapíricos del Triásico y los materiales detríticos de la Fm. Valmaseda (figura 4.5). Las labores mineras consisten en un pozo de investigación, de unos 3 m de diámetro, que actualmente está cegado. Esto impide conocer la profundidad, pero a partir del volumen de la escombrera (unos 30 m³) y del diámetro del pozo, se puede estimar en unos 4-5 m (CGS, 1996). El muestreo se realizó principalmente en la escombrera, aunque también se tomaron muestras *in situ*, muy alteradas, en un afloramiento de mala calidad localizado en el fondo de un arroyo (figura 4.5). En los materiales detríticos de la Fm. Valmaseda que se localizan inmediatamente al sur de las labores mineras existe otra mineralización, de carácter estratoligado, constituida por nódulos y diseminaciones de pirita, en la que, de acuerdo con el informe de CGS (1996), existen trazas de esfalerita.

Nuevamente se plantea la duda sobre la naturaleza del encajante. Tomando como referencia la mineralización, se muestreó encajante no mineralizado a uno metros en dirección hacia el diapiro y en dirección opuesta a este. El encajante tiene un aspecto claramente distinto de la ZCT de Altube (roca dolomítica-filosilicatada gris) y Jugo/Iturlum (dolomías grises cristalinas). Realmente, parece un carbonato sedimentario dolomitizado, incluso con trazas de estratificación paralela al contacto diapírico, de

manera que sí podrían ser dolomías del Jurásico. Sin embargo, se han observado algunas características que coinciden mejor con la ZCT. La mineralización principal se desarrolla en una franja de aproximadamente 3 metros de potencia, perpendicular a la estratificación y al contacto diapírico (CGS, 1996). Aparece asociada a la matriz de unas brechas dolomíticas (fotos 102 y 103), con una tipología similar a la de Jugo, y la asociación mineral es también la misma: esfalerita, galena, pirita y dolomita.

Se han distinguido distintos tipos de dolomita:

- Dolomita 0 (clastos dolomíticos): es de color oscuro, con un tamaño de grano muy fino, entre 10 y 25 μm , y un aspecto similar al del encajante no mineralizado. No presenta luminiscencia.
- Dolomita IIb: constituye la matriz de las brechas, junto a la Dolomita III. Es de color gris, y aparece con dos tonalidades de gris, que también coinciden con dos tamaños de grano diferentes (fotos 104 y 105). La tonalidad más oscura corresponde a cristales idiomórficos o subidiomórficos de unos 50 μm de tamaño, no luminiscentes, aunque algunos *rimms* sí lo son (foto 106). La tonalidad más clara es de mayor tamaño, alrededor de 100 μm (aunque pueden alcanzar las 400 μm), con una marcada zonación de crecimiento, con núcleos no luminiscentes y bordes de intensa luminiscencia roja (foto 106). La disposición mutua de estas dos modalidades es variable: en ocasiones los dominios de una y otra no parecen seguir ninguna pauta, pero en otras se organizan en bandas paralelas alternantes de menos de 1 mm de grosor. En todos los casos, el tránsito entre una y otra es progresivo, y tiene un carácter pre-mineralización.
- Dolomita III: está asociada con los sulfuros, y es de color blanco, tipo *saddle*. En ocasiones, constituye la matriz de las brechas en lugar de la Dol IIb (ver foto 102). Su tamaño de grano puede superar los 2 mm, y presenta una intensa luminiscencia de color rojo, aunque ocasionalmente algunos núcleos no son luminiscentes. El tránsito entre los dominios de dolomita IIb y III son progresivos.
- Dolomita IV: es de color blanca, tipo *saddle*. Presenta un tamaño de grano entre 0,5 y 1 mm y es luminiscente, con un color rojo intenso. Post-data claramente a todas las fases, a las que corta.

La esfalerita aparece en forma de cristales subidiomórficos de hasta 1 cm de diámetro, casi siempre en asociación con la dolomita III, y reemplaza a la dolomita IIb (fotos 107 y 108) y a los clastos de dolomita 0 (foto 102). No es luminiscente, por lo que se la considerará esfalerita I. La presencia de esfalerita II sólo se ha observado rellenando pequeñas fracturas, de menos de 15 μm de potencia, en la esfalerita I. La galena es muy escasa, y aparece siempre asociada a la dolomita III y a la esfalerita. Normalmente, la pirita aparece como cristales idiomórficos de pequeño tamaño (entre 10 y 50 μm), diseminados en los clastos, la dolomita II y la dolomita III. También se concentra de manera preferente en las interfases esfalerita-dolomita. Junto a la esfalerita, llega a reemplazar completamente algunos clastos dolomíticos de la brecha (foto 102).

Finalmente, se ha observado la existencia de cristales de cuarzo y albita, que aparecen

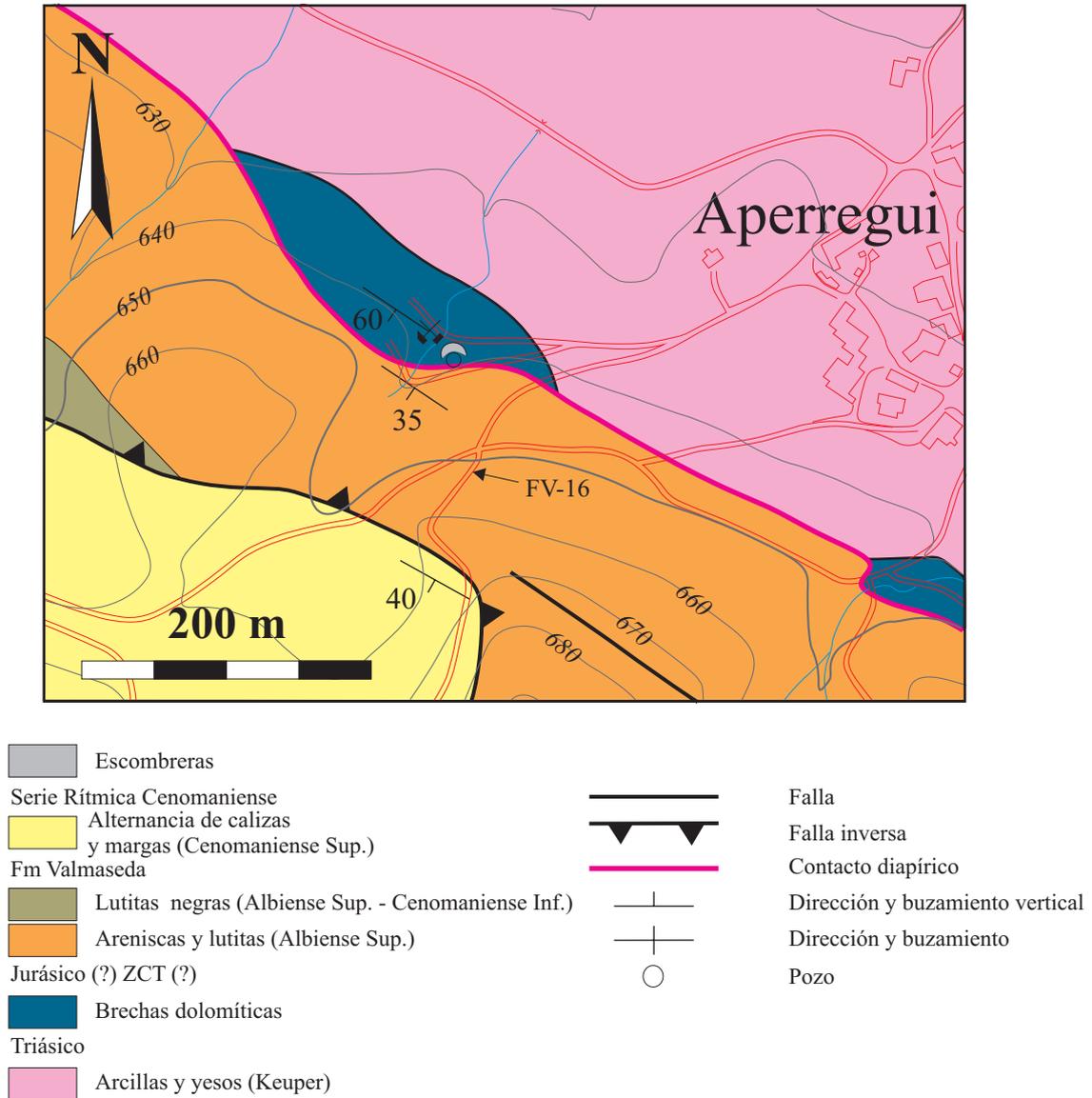


Figura 4.5: Mapa del indicio de Aperregui (CGS, 1996). Nuevamente, es probable que los materiales del supuestamente del Jurásico pertenezcan en realidad a la ZCT.

asociados entre sí y diseminados en los clastos (dolomita 0), y en las dolomitas IIb y III. Se trata de cristales idiomórficos, de un tamaño entre 40 y 100 μm . Los cristales de albita tienen el mismo aspecto que en Jugo, con secciones idiomórficas y maclas. Tanto el cuarzo como la albita aparecen como a) cristales dispersos o b) agregados (*clusters*) que se localizan en los contactos Dol 0-Dol II y Dol II-Dol III.

Destaca la existencia de superficies de presión-disolución en el interior de los clastos y en los límites entre los clastos y la dolomita II, todas ellas paralelas entre sí. Además, las franjas de tonalidades más claras y oscuras de la dolomita II, y el límite entre la dolomita II y III también son paralelas a estas superficies de presión-disolución (fotos 109 y 110).

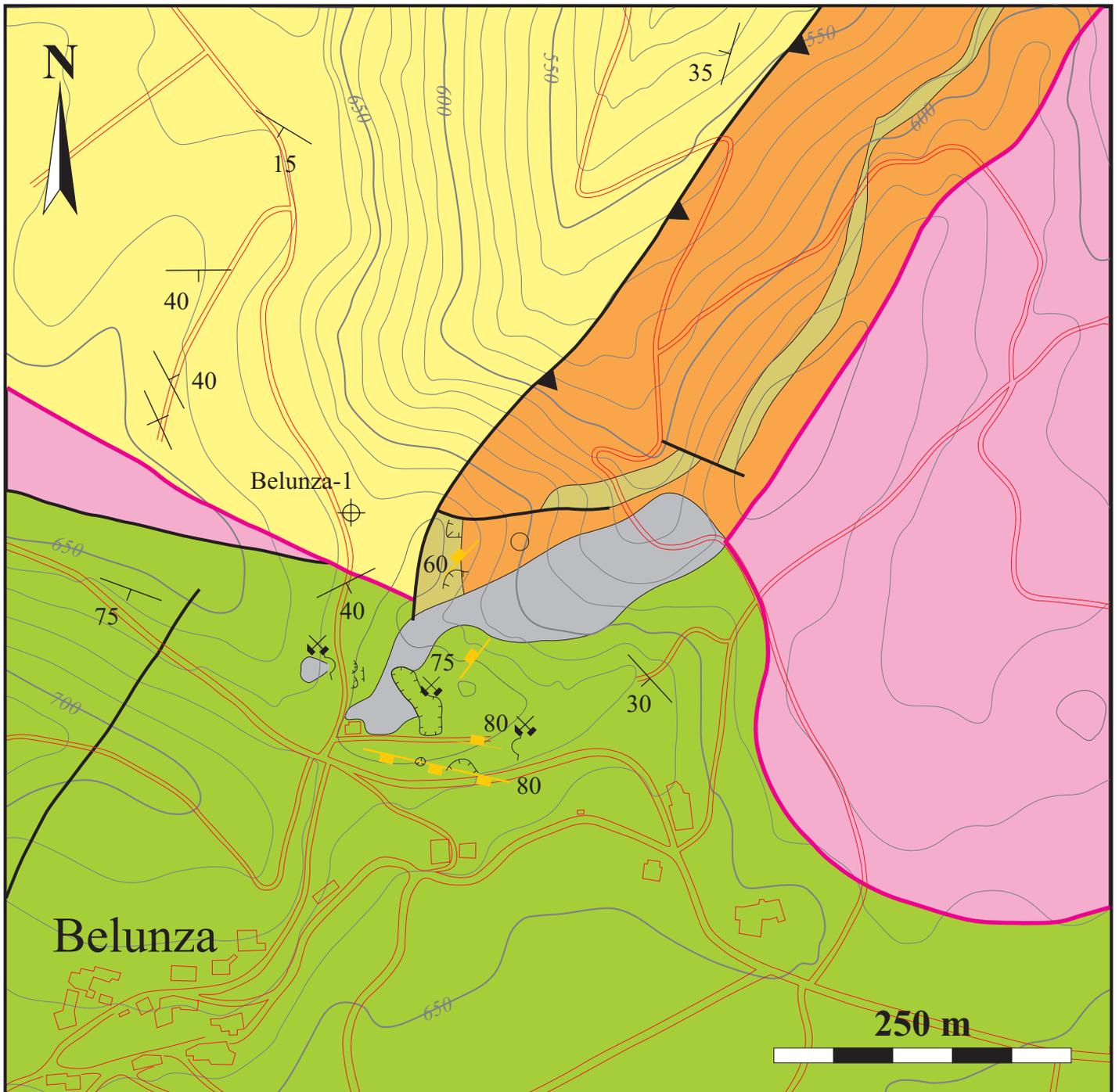
La presencia de materia orgánica en Aperregui responde a la misma pauta observada en Jugo: fragmentos de betunes sólidos englobados en la dolomita III, y también halos de impregnación en las interfases esfalerita – dolomita, en el límite entre clastos y dolomita II y en fracturas intraclasto (fotos 104 y 105).

4.2.6. Beluntza

La mineralización de Beluntza está ubicada en el margen occidental del diapiro de Murguía (figura 3.15), y corresponde a la Mina La Olvidada. Se localiza cerca del contacto con el diapiro, junto a la Ermita de la Virgen de la Piedad, en la carretera de Vitoria a Orduña. Las labores mineras son de cierta envergadura, e incluyen galerías, catas, un pozo y varias escombreras (figura 4.6). Actualmente, tanto los pozos como las entradas a las galerías se encuentran cegados, y la escombrera está cubierta por la vegetación.

Las labores se desarrollaron sobre dos filones, de potencia (70 cm) y dirección (105°) similares, encajados en calizas margosas y tableadas del Turoniense inferior, dolomitizadas en la proximidad de los filones. Estos materiales corresponden a la parte basal de las Calizas de Gárate, y están próximos a los niveles ricos en materia orgánica del techo de la Serie Rítmica Cenomaniense (EAO del tránsito Cenomaniense-Turoniense). Se desconoce la longitud de los filones, ya que no aparece citada en el informe de CGS (1996), y tampoco pudo ser estimada durante la campaña de campo. Las muestras se recogieron en las escombreras, y presentan una asociación mineral consistente en dolomita, calcita espática (se ha equiparado a la calcita I), barita, esfalerita y galena, así como piritita y cuarzo accesorios (fotos 111 y 112). Los sulfuros rellenan fracturas y espacios intercristalinos en la barita, y la reemplazan parcialmente. La calcita también es reemplazada por los sulfuros, a veces siguiendo la dirección de las exfoliaciones. La esfalerita presenta luminiscencia amarilla, por lo que se interpreta como esfalerita II.

En el año 1998 se realizó un sondeo (Belunza-1, ver la figura 4.10), dentro de la campaña de exploración emprendida por Outokumpu Minera España (OME) y el Ente Vasco de la Energía (EVE), con el objetivo de comprobar una anomalía de polarización inducida próxima al indicio de Beluntza. Sin embargo, el sondeo no interceptó ninguna zona mineralizada (Crespo y Villa, 1998a).



Calizas de Gárate

Margas y calizas laminadas (Turoniense Inf.)

Serie Rítmica Cenomaniense

Alternancia de calizas y margas (Cenomaniense Sup.)

Fm Valmaseda

Areniscas y lutitas (Albiense Sup.)

Calizas arrecifales (Albiense Sup.)

Keuper

Arcillas y yesos (Triásico)

Falla

Falla inversa

Contacto diapírico

Dirección y buzamiento

Dirección y buzamiento vertical

Escombrera

Entrada de galería

Labores mineras de superficie

Pozo

Sondeo

Filones: dirección y buzamiento

Figura 4.6: Mapa de las labores mineras de Belunza (CGS, 1996).

4.3. Los indicios mineros en el diapiro de Orduña

4.3.1. Artomaña

Indicio situado a unos 600 m al ESE de la localidad de Artomaña, en el margen oriental del diapiro de Orduña (figura 3.16). No se conservan evidencias claras de labores mineras, apenas indicios de una escombrera dispersa, que parecen confirmar una antigua explotación. De acuerdo con el informe de CGS (1996), existe una mineralización diseminada de esfalerita, que encaja en las calizas tableadas situadas a techo de la Serie Rítmica Cenomaniense. Sin embargo, durante la campaña de muestreo no se pudo encontrar ningún ejemplo. Todas las muestras estudiadas corresponden a brechas, con clastos de calizas micríticas del Cenomaniense superior, y una matriz de calcita y betún solidificado (foto 113). En los clastos, existen numerosas impregnaciones, aparentemente oleosas, siguiendo fracturas internas en los clastos (foto 114).

En la matriz, la calcita presenta un aspecto grisáceo, y forma sobrecrecimientos de cristales esparíticos, de entre 0,1 y 1 mm de tamaño, alrededor de los clastos (foto 115). Presenta una luminiscencia roja muy leve. Por su parte, el betún ocupa los espacios intersticiales que estos *rims* de calcita dejan entre los clastos. Existe otro tipo de calcita, que en contraposición a la primera, presenta un aspecto translúcido. Rellena fracturas en el betún (foto 116), y no presenta catodoluminiscencia.

Otras fases minoritarias son dolomita, cuarzo idiomórfico y pirita, que aparecen englobados en la calcita grisácea. La dolomita forma cristales idiomórficos de tipo *saddle*, transparentes y nítidos. Normalmente forma cristales de un tamaño entre 0,2 y 2 mm (foto 115), pero en ocasiones llegan a alcanzar 1 cm. A menudo presenta signos de corrosión en los bordes, o bien fracturas rellenas de los constituyentes de la matriz (calcita grisácea y betún), y es débilmente luminiscente, de color rojo. La pirita es una fase muy minoritaria, que aparece englobada en la calcita grisácea. Se trata de cristales idiomórficos, de entre 50 y 100 μm , en su mayoría alteradas pseudomórficamente a hematites.

La ausencia de esfalerita o galena en estas muestras ha hecho imposible establecer qué relación hay, si es que realmente hay una, entre los carbonatos de Artomaña y las mineralizaciones. En consecuencia, se ha preferido no asignarles ninguna denominación específica.

4.3.2. La Antigua

Se trata de un indicio situado en el margen NO del diapiro de Orduña (ver figura 3.16), correspondiente a la mina "La Milagrosa", en la que se explotó un filón descubierto poco antes de 1929 (CGS, 1996). Las labores mineras, muy deterioradas en la actualidad, consisten en dos galerías y unas escombreras totalmente colonizadas por la vegetación.

El filón, de dirección 140-160° (CGS, 1996), encaja en Calizas de Gárate, localmente muy dolomitizadas, y está constituido por calcita y galena, con esfalerita y pirita de grano fino como accesorios. En las escombreras se tomaron muestras del filón (fotos

117 y 118). También se recogieron muestras de disseminaciones en las Calizas de Gárate, constituidas por esfalerita y pirita de tamaño de grano sub-milimétrico y carácter reemplazante, y que localmente pueden llegar a constituir mineralizaciones masivas (foto 119).

El encajante (Calizas de Gárate) consiste en un *wackestone* con restos fósiles (foto 120) y elementos detríticos (clastos de cuarzo y moscovita). La matriz micrítica original está recristalizada, y constituida por cristales de calcita de unos 50 μm . Dispersos en la matriz, se han observado cristales de dolomita *saddle*, con tamaños de entre 50 y 500 μm (foto 121), no luminiscente. También hay cristales bipiramidales de cuarzo, con un tamaño de entre 50 y 100 μm , dispersos en el encajante.

La calcita es el principal componente del filón. Se trata de grandes cristales espáticos, de hasta 5 centímetros de tamaño, de color blanco, con una catodoluminiscencia muy tenue de color naranja. A pesar de ello, se ha considerado que se trata de calcita I. En ocasiones, la calcita presenta superficies de presión-disolución paralelas al contacto con el encajante (fotos 118 y 122). En los filones, y como fase minoritaria, también hay dolomita que aparece en el contacto con el encajante o bien relacionada con las superficies de presión-disolución. A diferencia de la dolomita disseminada en el encajante, la dolomita filoniana presenta una intensa luminiscencia roja, que define una zonación de crecimiento con una alternancia de bandas luminiscentes y no luminiscentes. Estas características la hacen coincidir bien con la dolomita III.

Los sulfuros consisten en esfalerita, galena y pirita. La esfalerita no presenta catodoluminiscencia, y por tanto, se ha interpretado como tipo I. Aparece disseminada en el encajante (foto 120) y asociada a las superficies de presión-disolución del filón (fotos 122 y 123). En ambos casos, los cristales tienen un tamaño entre 100 y 500 μm . Localmente, y especialmente en el contacto filón-encajante, la concentración de las disseminaciones puede ser mayor. En estos casos el tamaño de grano puede alcanzar los 2 milímetros. Asociados a la esfalerita hay pirita, en forma de cristales idiomórficos de 25 a 500 μm de tamaño, y cuarzo bipiramidal. La galena aparece solamente en el filón, reemplazando a la calcita.

4.3.3. Montaleón

Se trata del inicio de mayor entidad del diapiro de Orduña. Está situado en el borde NE del mismo (figura 3.16), en una zona con cierta complejidad estructural debido a un sistema de fallas anulares. Estas se disponen formando un conjunto de escamas tectónicas con morfología de abanico imbricado. La falla más importante es la más interna y cercana al diapiro. La mineralización está asociada a la falla de Montaleón, que corresponde a la más externa.

Las labores mineras se desarrollaron de manera intermitente desde 1868 hasta 1916 (CGS, 1996), con trabajos subterráneos y a cielo abierto. Aunque actualmente están deterioradas y cubiertas por la vegetación, son las mejor conservadas de todas las que se han visitado. Destacan cinco entradas a las galerías, que se han denominado A, B, C, D y E (figura 4.7), pero las escombreras están cubiertas por la vegetación y no se identifican fácilmente. Entre noviembre de 1997 y febrero de 1998, se realizaron dos sondeos (Montaleón-1 y -2), de 282 y 183 m de longitud respectivamente. Ambos

recuperaron margas y margocalizas, pero no interceptaron ningún nivel mineralizado (Crespo y Villa, 1998b).

El encajante está constituido por calizas margosas del Turoniense (Calizas de Gárate). Se trata de calizas con abundantes componentes bioclásticos (especialmente bivalvos) y detríticos (clastos de cuarzo, moscovita, turmalina y circón) englobados en una matriz micrítica, con una intensa luminiscencia naranja. Las muestras recogidas *in situ*, en el exterior de las minas, presentan un grado de dolomitización incipiente, con cristales de dolomita dispersos que destacan por su catodoluminiscencia de color rojo. En general, se trata de unas características comparables a observadas en el encajante de La Antigua. En cambio, el encajante correspondiente a las muestras de escombrera aparece completamente dolomitizado, con un tamaño de grano notablemente mayor (entre 50 y 250 μm). En lámina delgada forman un mosaico de cristales idiomórficos, con catodoluminiscencia roja, y con todos los componentes bioclásticos obliterados. Sin embargo, se continúan reconociendo los componentes detríticos. Se la denominará Dolomita 0, por su naturaleza de encajante, aunque no se trata del mismo material que los clastos en Jugo o Aperregui.

La mineralización consiste en diseminaciones de carácter reemplazante, localmente semimasivas, así como filones asociados (fotos 124 a 126), y está en relación con la falla de Montaleón. Las diseminaciones fueron el objetivo de la explotación principal, y consisten en cristales idiomórficos de esfalerita (algunos de tamaño centimétrico), galena y piritita dispersos en la dolomía encajante, acompañados de dolomita y calcita. A nivel microscópico se identifican cuarzo y albita. La mineralización filoniana está constituida principalmente por dolomita y calcita, con cantidades muy pequeñas de galena y esfalerita. La potencia de los filones supera los 10 cm (fotos 127 y 128). Dos filones subverticales y paralelos, con una dirección aproximada de 120° y a unas decenas de metros al SO de la mineralización principal, fueron el objetivo de labores mineras de menor envergadura (CGS, 1996).

La dolomita es de tipo *saddle*, de color blanco y ocasionalmente beige. Su luminiscencia roja y su asociación con los sulfuros la correlacionan con la dolomita III de otras localidades. Se distinguirán dos subtipos, dolomita IIIa y IIIb:

- Dolomita IIIa: su característica principal es la presencia de abundantes inclusiones de piritita de grano muy fino (entre 25 y 100 μm de diámetro). Estas inclusiones están distribuidas de manera homogénea (fotos 129 a 131) y le confieren a la dolomita IIIa un color verdoso en muestra de mano. Forma filones de hasta 1 centímetro de grosor atravesando las mineralizaciones (foto 124), aparece asociada a la esfalerita y la galena en filones de potencia decimétrica (foto 127), y rellena fracturas en la calcita, a veces aprovechando la exfoliación de aquella (foto 128). Aparentemente, este tipo de dolomita es anterior al tipo IIIb.
- Dolomita IIIb: en realidad un “cajón de sastre”, en el que se han agrupado todas las dolomitas *saddle* de color blanco sin inclusiones de piritita y que aparecen de diversas maneras: a) en filoncillos de hasta 1 centímetro; b) como cristales aislados asociados a los sulfuros de las diseminaciones (foto 124); c) en filones decimétricos, asociada a calcita espática; y d) reemplazando a la esfalerita (foto 126).

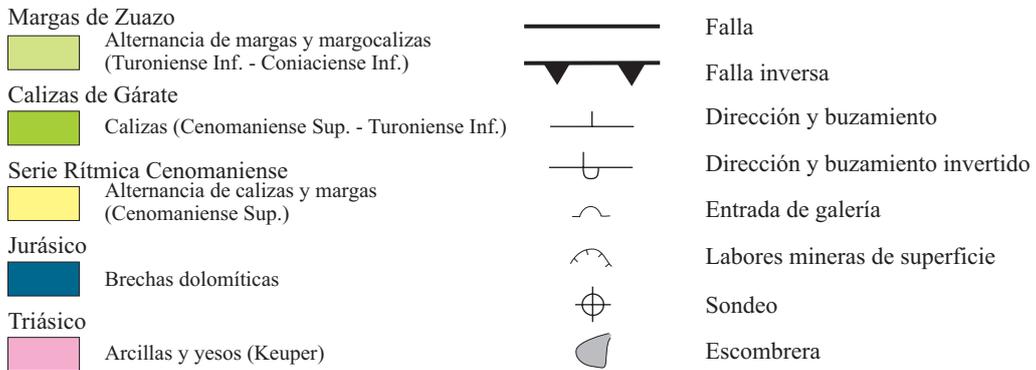
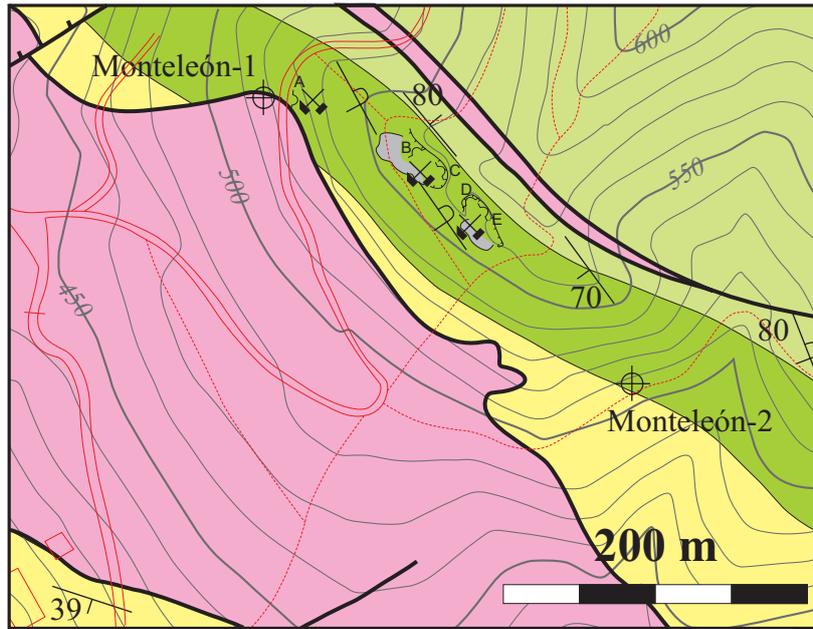


Figura 4.7: mapa del indicio de Monteleón, con la localización de las labores mineras y los sondeos. Elaborado a partir de CGS (1996) y Crespo y Villa (1998b).



Figura 4.8: Labores mineras en Monteleón: entradas a las galerías D (al fondo) y E (a la derecha, oculta por la vegetación). Junio de 2002.



Figura 4.9: Entrada a la galerías D.

También se ha reconocido una dolomita *saddle* tardía (Dolomita IV), que forma venillas de unos pocos milímetros de potencia y que corta a todas las otras fases, tanto en las diseminaciones como en los filones (fotos 127 y 128)

La calcita aparece en filones de grosor decímetro, asociada a dolomita III (tanto a la IIIa como a la IIIb), pero nunca en las diseminaciones. Forma grandes cristales espáticos de hasta 10 cm de tamaño, y presenta una tenue luminiscencia de color naranja homogéneo. A pesar de la débil luminiscencia, se ha clasificado como calcita I. Es una fase anterior a la Dolomita IIIa y la esfalerita, como indican sus relaciones texturales (fotos 127 y 128).

El cuarzo y la albita son minerales minoritarios. La albita aparece sólo en las muestras procedentes de la entrada de la galería B. Forma cristales maclados de entre 10 y 100 μm de tamaño, con secciones idiomórficas, idénticos a los descritos en Jugo y Aperregui. Aparecen diseminados en el encajante, y representan entre el 5 y el 10% en volumen. Los resultados de los análisis a microsonda (tabla II.3, Apéndice II) muestran una composición de 98,8% de albita. El cuarzo forma prismas bipiramidales de 50 a 250 μm de longitud, englobados siempre en la esfalerita.

La esfalerita es el sulfuro mayoritario de la mineralización. En las diseminaciones forma cristales idiomórficos, normalmente entre 2 y 5 milímetros, aunque no es extraño que superen un centímetro de diámetro, mientras que en los filones los cristales llegan a medir hasta 5 cm. Se ha comprobado la presencia de esfalerita I y II. La primera está asociada a dolomita IIIa y IIIb y, aunque normalmente parecen haber cristalizado simultáneamente, otras veces es claramente reemplazada por la dolomita (fotos 126, 132 y 133). La esfalerita II es menos frecuente y normalmente rellena fracturas y geodas de 1 ó 2 milímetros en la esfalerita I (foto 134), pero en algunas muestras constituye íntegramente la mineralización diseminada. La galena aparece asociada a la esfalerita, formando cristales de varios milímetros en las diseminaciones y de algunos centímetros en los filones. Es ligeramente posterior a la esfalerita, ya que rellena fracturas en ésta, y la reemplaza junto a la dolomita IIIb (foto 135). La pirita aparece siempre como pequeños cristales de 25 a 50 μm , aunque de manera excepcional pueden llegar a casi un milímetro. Aparece diseminada en el encajante y en la dolomita IIIa. En esta última, forma alineaciones de cristales siguiendo los planos de exfoliación (foto 129). Aunque a veces parece contemporánea respecto a la esfalerita, habitualmente se trata de una fase tardía que se concentra en el contorno de los cristales (foto 132) o rellena fracturas en la esta.

En Montaleón no se han encontrado betunes sólidos como en Altube, Jugo o Aperregui. Sin embargo, sí se han observado halos de impregnación alrededor de cristales de galena, similares a los descritos en Jugo y Aperregui.

4.3.4. Paúl

El indicio de Paúl se localiza en el margen meridional del diapiro de Orduña (ver figura 3.16), próximo al límite estratigráfico Cenomaniense-Turoniense, y muy cerca del contacto diapírico. Existen labores mineras consistentes en catas y cortas superficiales, así como escombreras asociadas (figura 4.10), pero están muy deterioradas y resulta prácticamente imposible reconocerlas. También existió una entrada de galería, pero actualmente ha desaparecido. La mineralización encaja en calizas margosas y en niveles

de lutitas negras, localizados en el techo de la Serie Rítmica Cenomaniense, muy cerca del contacto con la base de las Margas de Zuazo (Turoniense Inferior), y consiste en unos cuantos cuerpos estratoligados de sulfuros masivos, diseminaciones y filones asociados. De acuerdo con el informe de CGS (1996), el objetivo de las labores fue un *gossan* de limonita-goethita y calaminas que se desarrolla sobre dos niveles de arcillas negras. Estos dos niveles quedan expuestos en el talud que hay al lado de un riachuelo, en un afloramiento de unos 10 m de longitud (figura 4.11). El nivel inferior tiene una potencia de 45 cm, mientras que el superior es de 75 cm. Se trata de lutitas negras con una importante cantidad de sulfuros diseminados, de hasta un 30% en volumen de la roca. Además de las diseminaciones, en las escombreras se encontró un bloque de sulfuros masivos, de unos 40 cm de tamaño.

Entre mayo y noviembre de 1997, y dentro del convenio de reconocimiento e investigación de recursos mineros metálicos en el País Vasco entre OME y el EVE, en Paúl se realizaron algunos análisis y cuatro sondeos (ver figura 4.22). Los resultados de los análisis en el nivel superior (O-3) y e inferior (O-4 y O-5) se recogen en la tabla 4.2).

La información proporcionada por los sondeos (Crespo y Villa, 1998b) ha sido representada gráficamente e integrada en tres cortes (ver Apéndice IV). La interpretación ha sido complicada, ya que se recuperaron unos testigos muy fracturados. Además, la información ofrecida por los cuatro sondeos no siempre puede correlacionarse. En cualquier caso, se trata de una información sumamente útil, en la que se comprueba que:

- En el sondeo Paul-2, existe un tramo entre los metros 9 y 16 m, correspondientes con las cotas sobre el nivel del mar de 421 a 417 metros (ver corte C), en el que aparecen varias diseminaciones y algunos niveles de sulfuros masivos (metros 12,70, 13,80, 14,70 y 15,50, ver Apéndice IV). Los análisis de estos niveles masivos indican una ley de Zn entre el 2 y el 3% (Paul-2, Apéndice IV), valores del orden de los obtenidos en los niveles diseminados en superficie (entre 4 y >10% de Zn, tabla 4.2), si bien algo más bajos.
- El nivel masivo más desarrollado (metro 12,70 del sondeo Paul-2) se correlaciona estratigráficamente con las diseminaciones en los niveles de lutitas negras (ver corte B-B, de Paúl en Apéndice IV).

Todo ello sugiere que los niveles masivos subterráneos y las diseminaciones en superficie pertenecen a un mismo cuerpo estratoligado, asociado a las lutitas negras. Este nivel principal pudo ser el objetivo de las labores subterráneas, ya que la muestra de sulfuros masivos recuperada en el sondeo presenta idénticas características petrográficas y texturales que el bloque de sulfuros masivos encontrado en las escombreras (foto 136). Resulta extraño que no aparezcan trazas de este cuerpo en ningún otro sondeo de Paúl. En Paul-4, a 26,6 m de profundidad (cota 424 m sobre el nivel del mar, ver corte D) se intercepta un nivel de lutitas negras de potencia reducida (11 cm), pero es estéril, mientras que en Paul-1 y Paul-3 no se han descubierto ni lutitas negras ni mineralizaciones. Podría ser que la falta de continuidad de este nivel mineralizado esté relacionada con una distribución irregular del mismo o con fallas que lo han desplazado, o a la precaria recuperación del material de sondeo.

	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ag (ppm)	Ni (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Fe (%)
O-3	38927	3138	11	9	189	105	38	14
O-4	>99999	1807	9	11	246	302	295	13
O-5	62044	6739	23	22	155	179	30	13

Tabla 4.2: análisis de la ley de metales en tres muestras procedentes de los niveles de lutitas negras (CGS, 1996)

Se desconoce la continuidad de los niveles de lutitas negras de Paúl hacia otras zonas alrededor del diapiro de Orduña, así como su posible mineralización. Aparentemente, desaparecen lateralmente hacia el NO, pero la mala calidad de los afloramientos impide determinar con seguridad la morfología de los niveles. Se sabe que la superficie erosiva en la base del Turoniense (Calizas de Gárate) representa un suave paleorelieve que se eleva hacia los diapiros de Orduña y de Villasana de Mena, y deja en medio un gran surco (CGS, 1996). La presencia de un surco peridiapírico laxo en el tránsito Cenomaniense-Turoniense pudo significar la acumulación de facies euxínicas, como las detectadas en Paúl, con perspectivas de representar un metalotecto.

El encajante de la mineralización masiva consiste en rocas carbonatadas margosas, de color oscuro. Se trata de *wackestones* con una importante fracción lutítica, en los que abundan restos de foraminíferos pelágicos, especialmente calciesferas del género *Pithonella*, y bivalvos de pequeño tamaño. También hay fragmentos de equinodermos y clastos de cuarzo, moscovita y turmalina de tamaño arena. Los niveles masivos están constituidos por piritita/marcasita, con cantidades variables de esfalerita y galena, así como dolomita *saddle*, calcita espática y cuarzo (foto 136). En las diseminaciones, el mineral más abundante es la piritita, con cantidades menores de esfalerita y galena (foto 137).

Los filones observados en el afloramiento son subverticales y tienen de 1 a 10 centímetros de potencia (figura 4.11). Están completamente meteorizados, pero se adivina la presencia como mínimo de piritita. Los filones interceptados por el sondeo están constituidos principalmente por carbonatos (foto 138), con trazas de sulfuros. La mayoría tienen una potencia comparable a la de los filones observados en superficie. Sin embargo, en Paul-2 y Paul-3 existen filones con potencias aparentes de 1,5 a 3 metros. Resulta difícil establecer la potencia real, ya que se obtuvieron muy pocos datos de orientación de las capas, pero por paralelismo con los filones del afloramiento, se han interpretado como subverticales, y la potencia real podría estar entre 0,9 y 2 metros.

La dolomita *saddle*, asociada a los sulfuros masivos y también a los filones, forma cristales de hasta 1,5 cm. Normalmente es de color blanco, aunque ocasionalmente presenta tonalidades color marfil, y su luminiscencia es extremadamente tenue, a veces completamente nula (fotos 140 y 141). A pesar de ello, se considerará que se trata de dolomita III. La calcita espática es de color blanco y aparece en filones de más de 5 centímetros de potencia, a veces asociada con dolomita III. También aparece asociada a los sulfuros masivos (foto 142), rellenando fracturas o de manera intersticial, en forma de cristales poiquilíticos que a veces superan los 5 centímetros de tamaño. En ocasiones parece que los sulfuros la reemplazan, y otras veces la calcita espática rellena fracturas en los sulfuros. No siempre muestra luminiscencia, pero cuando lo hace, es homogénea y de color rojo anaranjado. Por todo ello se la ha considerado como calcita I. También

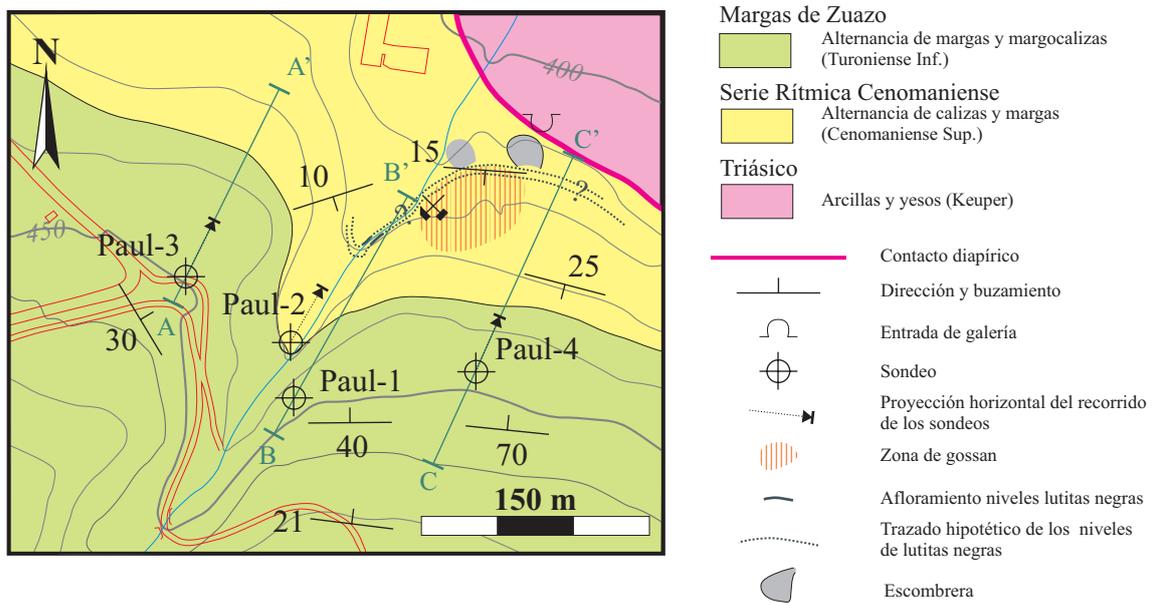


Figura 4.10: Mapa del inicio de Paúl con la localización de las labores mineras (CGS, 1996), los sondeos (Crespo y Villa, 1998b) y los cortes realizados a partir de aquellos (ver Apéndice 1).



Figura 4.11: Indicio de Paúl. Afloramiento de los niveles de lutitas negras (NS: nivel superior; NI: nivel inferior) y filones subverticales asociados (F). Orientación de la fotografía: SO-NE.

existen filones de calcita tardía, de tipo esparítico y equiparable al tipo II, que rellenan fracturas en los sulfuros y con una catodoluminiscencia de color rojo anaranjado. El cuarzo es una fase accesoria, que forma cristales prismáticos bipiramidales de entre 50 y 200 μm de longitud y aparece asociada preferentemente a la calcita I y los sulfuros masivos. Con frecuencia se ha observado la existencia de moldes vacíos de cristales prismáticos en la dolomita III y la calcita I (figura 4.139). En las lutitas negras que albergan las diseminaciones se comprobó la existencia de abundantes cristales de yeso, con una morfología y tamaño parecidos a los de los moldes. Inicialmente se interpretaron como un producto de alteración supergénica de los sulfuros. Pero si se asume que los moldes corresponden a dichos cristales de yeso, significaría que ya estaban presentes en el sedimento original antes de la mineralización.

La pirita es el sulfuro más abundante tanto en las diseminaciones como en los niveles masivos. Aparece estrechamente asociada con marcasita, en proporciones variables: por ejemplo, en el nivel masivo en la muestra Paul-2_15,50 solo aparece pirita y nada de marcasita, mientras que en Paul-2_12,70 la relación pirita/marcasita llega a ser de 3:1. La asociación pirita-marcasita aparece según dos patrones:

- a) Cristales prismáticos, de entre 100 μm y 2 mm de longitud, y aspecto cariado, constituidos por marcasita y pirita (fotos 144 y 145). Esta última parece estar reemplazando a la primera. Sólo aparecen en los niveles masivos.
- b) Cristales de pirita con hábito cúbico y aspecto nítido (no cariado), de entre 50 y 300 μm , con inclusiones de marcasita. Este caso parece más una relación de equilibrio que de reemplazamiento. Aparecen tanto en las diseminaciones (cristales cúbicos dispersos) como en los niveles masivos (coronas de sobrecrecimiento sobre los cristales prismáticos, fotos 146 y 147).

También se han observado espectaculares texturas en parrilla, en las que tabletas de pirita-marcasita reemplazan a los cristales de calcita I y dolomita III, siguiendo la exfoliación de los carbonatos (fotos 148 a 150).

La esfalerita I (no luminiscente, foto 142), aparece tanto en los sulfuros masivos como en las diseminaciones. En los sulfuros masivos forma cristales de entre 50 y 300 μm , con una evidente zonación de crecimiento (fotos 151 y 152). La calcita II puede reemplazar a la esfalerita I, preferentemente a partir del núcleo (foto 153). En las diseminaciones, la esfalerita I forma cristales idiomórficos con un tamaño similar al de los niveles masivos, entre 50 de 500 μm , aunque algunos cristales llegan a los 3 milímetros. La esfalerita II forma cristales de mayor tamaño, normalmente entre 1 y 5 mm, aunque algunos alcanzan los 2 cm (foto 140). Su catodoluminiscencia no es tan intensa como en otras localidades (foto 141). Aparece exclusivamente en los niveles de sulfuros masivos, donde aparece asociada con dolomita III o calcita I, a las que reemplaza (foto 154 y 155). La abundancia de la esfalerita es variable: en la muestra de sulfuros masivos Paul-2_12,70 o en las diseminaciones en lutitas negras representa el 25-30% del total de sulfuros, mientras que en Paul-2_15,50 sólo hay trazas. La galena está presente tanto en los niveles masivos (cristales cúbicos de hasta 5 mm) como en las diseminaciones en las lutitas negras (cristales cúbicos de hasta 1 mm, foto 137), pero en cantidades muy pequeñas. Reemplaza a la calcita I (foto 150) y a la dolomita III (fotos 154 y 155).

Se ha observado la existencia de halos de impregnación (foto 154) interpretados como hidrocarburos líquidos. También hay betún sólido, relleno de fracturas y porosidad

móldica en la dolomita III y la calcita I (fotos 156 y 157). Englobada en el betún hay una mezcla de fragmentos brechificados correspondientes a minerales transparentes y sulfuros. Esta característica también fue observada en otros indicios (por ejemplo, Altube). Junto a los fragmentos, existen cristales de sulfuros de mayor tamaño, que podrían haber precipitado en asociación con los betunes.

4.4. Barambio

Aunque la mineralización de Barambio, situada al norte de los diapiros de Murguía y Orduña (ver figura 3.1), no se encuentra directamente relacionada con estructuras diapíricas, se consideró que su estudio podría ser interesante a modo de comparación ya que comparte ciertas características con las mineralizaciones peridiapíricas:

- a) Encaja en areniscas de la Fm. Valmaseda, igual que algunas mineralizaciones peridiapíricas (mineralización principal de Altube, mineralizaciones menores en Jugo y Aperregui en el diapiro de Murguía).
- b) La tipología y paragénesis es similar en todas ellas, consistiendo principalmente en sulfuros de Zn-Pb y carbonatos.

En la zona de Barambio afloran materiales de la Fm. Valmaseda, constituidos por las lutitas y areniscas de la sección basal, de edad entre Albiense medio y superior, ricas en materia orgánica. Estructuralmente, la zona no implica especiales complicaciones, y la serie se dispone de manera monoclinas, con un buzamiento medio de 30° según la dirección 115°, paralela a los grandes accidentes que estructuran la CVC. En la zona se reconocen dos fallas principales (figura 4.12) que se disponen de manera subparalela a la dirección de capa, y por tanto, de la cuenca en general, denominadas Falla de San Antón y Falla de Barambio (CGS, 1996).

La Falla de San Antón es una estructura tardía, subvertical y de trazado rectilíneo. Tiene una componente sinistra, con un desplazamiento lateral de 80 m, y un salto vertical de 10 m, que hunde el bloque Norte (CGS, 1996). La Falla de Barambio es más compleja. Muestra un trazado irregular, con el plano de falla ligeramente deformado y buzando hacia el Norte, con ángulos entre 45 y 90°. El salto vertical estimado es de unos 200 m, hundiendo el bloque Sur, mientras que el desplazamiento direccional tiene carácter dextral y se ha estimado en 400 m (CGS, 1996), lo que configura un *horst* central limitado por las dos fallas. Esta estructura ha sido interpretada como una falla de crecimiento, con geometría lítrica y buzamiento hacia el Norte, que probablemente corresponde a un accidente de zócalo reactivado durante la fase extensiva del Aptiense superior. A favor de esta interpretación está el incremento del espesor de las areniscas al Norte de la falla, formando una cuña, y la existencia de niveles de calcarenitas de hasta 2 m de potencia en el bloque Sur, que desaparecen en el bloque Norte. Posteriormente, y durante la etapa de compresión Alpina, se habría producido la inversión de la falla, de manera que el antiguo bloque hundido (al Norte de la Falla) cabalgaría sobre el bloque Sur, configurando el salto inverso que se observa actualmente.

La mineralización encaja en la Fm Valmaseda, en el tercio superior de la sección basal, y va siguiendo la Falla de Barambio con un trazado sinuoso. Consiste en una franja de *stockworks* en la brecha de falla, con una potencia de 1 a 2 m, constituida por filones de espesor centimétrico a decimétrico. La mineralogía consiste en esfalerita, galena, piritita y trazas de calcopiritita, con calcita, dolomita/ankerita y cuarzo como ganga. Además,

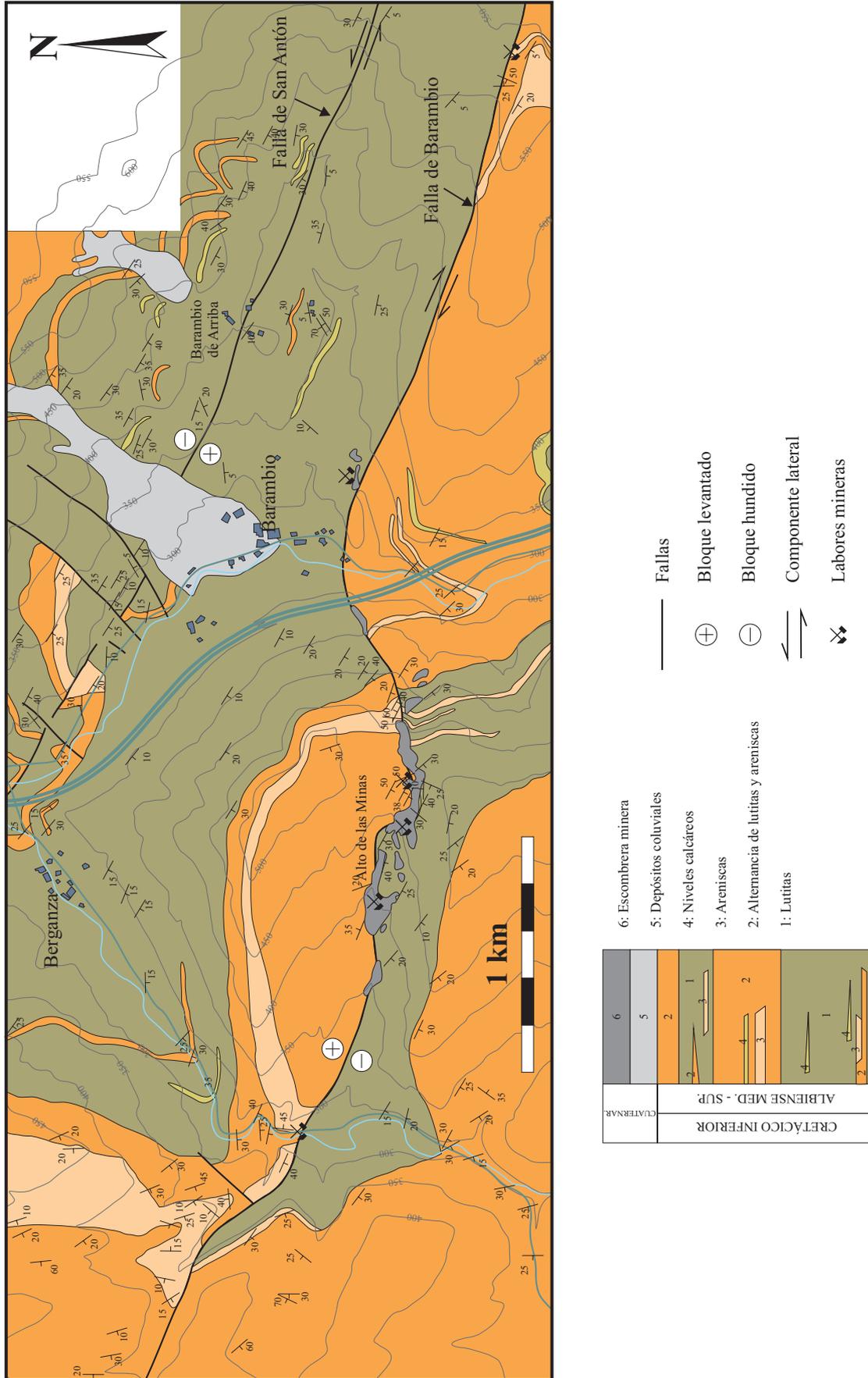


Figura 4.12: mapa de los alrededores de Barambio. Elaborado a partir de CGS (1996).

algunos fragmentos de la brecha, constituidos por areniscas y calcarenitas de la Fm. Valmaseda, presentan diseminaciones y reemplazamientos constituidos por pirita, esfalerita y galena. Existen labores mineras de cierta importancia, documentadas desde finales del siglo XIX, pero actualmente abandonadas (CGS, 1996). Dichas labores se extienden a lo largo de 4 km siguiendo el trazado del filón, aunque las labores más importantes se concentran en el denominado Alto de las Minas. Constituye una franja de casi 1500 m de longitud en la que existen numerosas catas, zanjas y registros, así como labores subterráneas actualmente inaccesibles, además de un gran volumen de escombreras. Las galerías siguen una dirección 160°, con numerosos pozos y chimeneas de ventilación, y cortan de manera casi perpendicular la zona de falla.

No existen mineralizaciones asociadas a las numerosas fallas post-sedimentarias, subverticales y de traza rectilínea que afectan a la formación Valmaseda, tales como la Falla de San Antón (CGS, 1996). Todas están asociadas a la Falla de Barambio, de geometría lítrica y relacionada con accidentes profundos de zócalo, asociada al régimen distensivo del Aptiense-Albiense. Esto hace suponer que los fluidos responsables de la mineralización podrían haber estado constituidos por salmueras metalíferas de origen profundo, que ascendieron por la falla durante la etapa distensiva de mediados del Cretácico (CGS, 1996) y mineralizaron la zona de falla y los materiales terrígenos adyacentes. Durante la inversión Alpina de la cuenca, tan sólo habría tenido lugar la removilización de las mineralizaciones.

El muestreo fue realizado en las escombreras del Alto de las Minas, donde se recogieron muestras de filones con potencia centimétrica y de brechas de falla. La pauta del relleno es siempre la misma, con el cuarzo tapizando ambas paredes del encajante. A continuación, y en dirección hacia el centro del filón, se desarrollan franjas simétricas de dolomita/ankerita, esfalerita, galena y finalmente calcopirita en el centro (fotos 158 y 159). Sin embargo, parece que no se trata de una secuencia pasiva, sino que existe un reemplazamiento parcial entre las fases. Por ejemplo, algunos cristales de cuarzo muestran evidencias de corrosión en los bordes por parte de la dolomita/ankerita. La esfalerita (no luminiscente), la galena y la calcopirita se implantan sobre la dolomita/ankerita, pero también la reemplazan parcialmente a partir de los límites intercrystalinos (foto 160) y llegan a entrar en contacto con el cuarzo, que también es reemplazado. Aunque los tres sulfuros están relacionados paragenéticamente, la galena y la calcopirita tienden a ocupar las partes centrales de los filones. Además, la galena rellena fracturas en la esfalerita (foto 161), y la calcopirita forma inclusiones de unos 5 µm de diámetro, dando lugar a la típica textura de la enfermedad de la esfalerita (Barton y Bettke, 1987). Todo ello sugiere que la aparición de la galena y la calcopirita es posterior a la esfalerita.

4.5. Los indicios mineros en el diapiro Villasana de Mena

Hasta la fecha, no se había documentado la existencia de mineralizaciones en el diapiro de Villasana de Mena. En este trabajo, se eligió como ejemplo para evaluar el posible potencial minero de diapiros aparentemente estériles. La zona de interés se centró en el margen occidental del diapiro, en el que aflora una escama tectónica correspondiente a materiales de la Fm. Valmaseda. Durante el muestreo se comprobó la presencia de sulfuros en al menos dos afloramientos, que han sido denominadas Concejero y San Juan.

El indicio de Concejero está situado en el margen O del diapiro, en la carretera de Concejero a Campillo de Mena, a poca distancia del núcleo urbano de la primera localidad (figura 3.17). Se trata de un *gossan* desarrollado en las capas verticalizadas de los materiales detríticos supraurgonianos de la Fm. Valmaseda. En roca fresca, la mineralización consiste en diseminaciones de barita, que forman unos parches blancos de hasta 1 cm de diámetro. Asociada a estos parches, hay caolinita, cuarzo y trazas de esfalerita. Destaca la presencia de abundante materia bituminosa impregnando la roca (foto 162).

La abundancia de caolinita en las areniscas de Concejero constituye una diferencia respecto al indicio de Altube, donde este filosilicato apenas está presente. La identificación de este mineral se ha llevado a cabo en base a a) las observaciones petrográficas, ya que aparece formando agregados en acordeón (también denominados en libro o vermiformes) característicos de la especie, y b) el análisis cualitativo SEM-EDS en el que sólo aparecen cationes de Al y Si. El betún es una fase muy abundante. Normalmente está asociado a la caolinita, aunque a veces aparece solo (foto 163). Esta fase es la responsable del color oscuro característico del encajante. La barita es una fase que aparece en cantidades muy limitadas, y fue identificada mediante SEM-EDS (presencia de los elementos Ba y S). Forma diseminaciones de carácter reemplazante, que en muestra de mano se manifiesta como unas manchas de color blanco (foto 164). Los cristales presentan inclusiones sólidas de color oscuro, posiblemente de betún, aunque no se ha podido confirmar. Asociados a la barita, hay cuarzo idiomórfico y esfalerita. La esfalerita forma cristales idiomórficos o subidiomórficos de entre 100 μm y 2 mm, no luminiscentes, que reemplazan claramente a los clastos de cuarzo, pero también a la barita (fotos 165 y 166).

El indicio de San Juan se localiza a unos 250 m al O del núcleo urbano de San Juan (ver figura 3.17), y consiste en un afloramiento en el talud de la carretera. La roca encajante está constituida por areniscas de la Fm Valmaseda, ricas en materia bituminosa, que en muestra de mano parecen no presentar mineralización. A diferencia del indicio de Concejero, en el que la esfalerita se puede identificar en muestras de mano con la ayuda de una lupa, en San Juan la esfalerita es extremadamente escasa, y sólo se reconoce al microscopio óptico, en forma de algunos cristales aislados.

4.6. Discusión

Uno de las cuestiones más evidentes del estudio petrográfico es la gran similitud existente entre todos los depósitos estudiados. Durante las primeras etapas de este trabajo, se propusieron cuatro tipologías: mineralizaciones diseminaciones en Fm. Valmaseda (Tipo 1), en rocas carbonatadas (Tipo 2), en lutitas negras (Tipo 3) y mineralizaciones filonianas (Tipo 4). Posteriormente, se redujeron a tres, al eliminar el tipo 4 y distinguir sólo entre el tipo de encajante. Aún así, y especialmente a medida que se acumulaban datos de isotopía, fueron apareciendo contradicciones e incongruencias. Es cierto que existen diferencias y similitudes entre las localidades en función del encajante, pero la clasificación no era funcional porque ignoraba la existencia de la ZCT. Su plena identificación no ha tenido lugar hasta las fases tardías de la investigación, y así, se incorporaban Jugo, Aperregui, Iturlum al mismo grupo que Montaleón, La Antigua o Beluntza, asumiendo que en todos, el encajante era carbonatado. Sin embargo, como se verá en el capítulo 7, la ZCT tiene una gran

influencia en la composición isotópica de los carbonatos asociados a la mineralización. En caso de tener que establecer una clasificación. Además, también se ignoraba que la mineralización de Ba de Iturlum probablemente no tiene relación con las de Zn-Pb, como se discutirá más adelante. En consecuencia, si fuese necesario elaborar una nueva clasificación, las categorías que mejor se ajustan a las observaciones serían tres: mineralizaciones encajadas en la Fm. Valmaseda, en la ZCT y en carbonatos marinos, con una cuarta correspondiente a mineralizaciones de Ba específicamente ligadas a la ZCT. Sin embargo, se ha decidido no seguir estrictamente esta clasificación, por la rigidez que implica y las pequeñas contradicciones que continúa planteando. Por ejemplo, en Altube la mineralización encaja en la Fm. Valmaseda pero también (en menor medida) en la ZCT. Sin embargo, presenta grandes diferencias geoquímicas respecto a Jugo o Aperregui. En consecuencia, y a partir de ahora, se hará referencia a las localidades concretas para realizar las discusiones necesarias. Eso no excluye en un momento u otro se agrupe localidades para discutir una u otra característica en común, pero siempre de manera flexible y sin encasillar las localidades.

La similitud de Iturlum con los depósitos de Ba-Sr asociados al *cap rock* de Hockley (Posey et al., 1994), Tatum (Saunders et al., 1988), Bou Khil (Perthuisot et al., 1987) y Djebel Doghra (Souissi et al., 2007) resulta notable. Aparte del encajante, comparten como característica principal la ausencia de sulfuros. Y en el caso particular de Jebel Doghra, las texturas resultan muy similares, como ya se indicó. Otras características que vale la pena destacar son que:

- a) se han identificado otros filones de barita en la ZCT de Jugo, no asociados con sulfuros.
- b) con la excepción de Beluntza, todas las demás ocurrencias de barita están ligadas a la ZCT: Jugo, Altube (donde la barita aparece solo en la ZCT), y probablemente Mina de Vila.
- c) Allí donde los sulfuros coexisten con la barita, representan una fase posterior, ocupando los espacios intercristalinos e incluso reemplazándola.

Por todo ello, se propone la hipótesis de que en realidad la barita corresponde a una mineralización temprana, ligada exclusivamente al *cap rock* – ZCT, a la que se superimpuso una mineralización de Zn-Pb, con la que no está necesariamente relacionada. Las observaciones realizadas en Altube, Jugo e Iturlum se ajustan a esta hipótesis. En el caso de Beluntza, no existen evidencias que la relacionen con la ZCT, pero sí se comprueba que la barita es una fase temprana respecto a los sulfuros.

Centrándose en los depósitos de Zn-Pb, una diferencia notable respecto a los depósitos equivalentes de Túnez es la magnitud de las mineralizaciones. Mientras que en Túnez se trata de depósitos de interés económico (ver capítulo 1), en la CVC son mineralizaciones demasiado pequeñas como para que su explotación sea viable. Aparte de tener menor tonelaje, en la CVC tampoco se observan algunas de las características texturales propias de los depósitos de Túnez. Allí, el tamaño de grano de la mineralización acostumbra a ser extremadamente fino (ver figura 1.2), y con frecuencia la esfalerita es de tipo botrioidal. En cambio, en los depósitos peridiapíricos de la CVC aparece siempre en forma de cristales bien desarrollados, algunos con un tamaño notable (>4 cm en Montaleón, por ejemplo).

En las mineralizaciones peridiapíricas estudiadas aquí, y en general en todas las mineralizaciones MVT -p.e. Galmoy (Irlanda), Riopar (Albacete) o San Vicente (Perú), Merino y Canals (2011)-, se han observado evidencias de reemplazamiento de unas fases minerales por otras. Las más evidentes en el presente trabajo han sido el reemplazamiento del encajante (cuarzo y el feldespató detrítico en la Fm Valmaseda o dolomita en las dolomías de todas las localidades) por sulfuros, así como el reemplazamiento mutuo entre las diferentes fases que componen las mineralizaciones. En los últimos años, se ha propuesto un modelo para explicar el reemplazamiento de fases minerales, según el cual la presión ejercida por el propio cristal al crecer disuelve y reemplaza unas fases por otras. Por tanto no existiría relación con los coeficientes de solubilidad y las concentraciones de solutos en los fluidos. Esto permite explicar que minerales que no comparten ningún elemento químico entre sí se reemplacen mutuamente, ya que el “motor” de la reacción no sería de naturaleza química, sino física (Merino y Dewers, 1998; Fletcher y Merino, 2001). Sin embargo, cuando los minerales que se reemplazan mutuamente sí tienen elementos químicos comunes, la reacción podría ser de tipo autoacelerante. Esto implica un incremento en la velocidad de la reacción, y en el caso de materiales no newtonianos (p.e. carbonatos cristalinos), se traduciría en una velocidad de deformación creciente. A su vez, la viscosidad del encajante aumentaría conforme progresa el reemplazamiento. En base a estas ideas se ha propuesto un modelo de dolomitización y mineralización asociada según el cual la génesis de los sulfuros se produce en diferentes ciclos o pulsos (Merino et al, 2006; Merino y Canals, 2011). En cada ciclo, el crecimiento de dolomita y sulfuros asociados se acelera hasta que se consume todo el Mg del fluido mineralizante, momento en que el proceso se para y vuelve a iniciarse cuando entra más Mg en el sistema. Entre ciclo y ciclo, se produciría el reemplazamiento no sólo del encajante, sino también de muchos de los minerales asociados a la mineralización formados previamente. En general, se trata de una hipótesis no aceptada por la mayoría de la comunidad científica. Una de las críticas mayores que ha recibido es que no se han establecido las bases físico-químicas del modelo. Sin embargo, dicho modelo que se ajusta bien a muchas de las observaciones realizadas en este trabajo, como a) la existencia de ciclos de disolución y recrecimiento observado en muchos cristales, b) el reemplazamiento mutuo entre esfalerita y dolomita *ore stage*, o c) el tránsito gradual entre los distintos tipos de dolomita (Dol 0 – Dol II – Dol III), así como las superficies de presión-disolución asociadas (filones auto-desplazantes).

Otra cuestión que queda abierta es la naturaleza de la mineralización de Paúl. En los inicios de este estudio y como primera hipótesis de trabajo, se consideró que esta mineralización podría ser de tipo exhalativo y parecido al depósito de Bou Grine, en Túnez, ya que ambos encajan materiales ricos en materia orgánica y de la misma edad (tránsito Cenomaniense-Turoniense). Sin embargo, la mineralización de Paúl está probablemente relacionada con las demás mineralizaciones de Zn-Pb estudiadas, ya que todas son similares. Además, desde hace unos años, la propia naturaleza exhalativa de Bou Grine ha sido puesta en entredicho, si bien la polémica no está cerrada (ver capítulo 1). En cualquier caso, y en adelante, la hipótesis de trabajo para esta investigación será que la mineralización de Paúl es de tipo epigenético.

Los motivos que causan la catodoluminiscencia en la esfalerita son poco conocidos. Se sabe que uno de los factores que tienen relación con esta propiedad es el contenido y composición de los elementos traza (p. ej. Kuhleman y Zeeh, 1995). En consecuencia, se realizaron análisis a microsonda en esfalerita, para poder determinar las diferencias

en los elementos traza de la esfalerita I y II. Los resultados se han recogido en la tabla II.4, y no han resultado concluyentes:

- El contenido de Fe es más elevado en la esfalerita I que en la esfalerita II. Por ejemplo, en Altube, el promedio en esfalerita I es de 0,50% (n=35), y de 0,20% en la esfalerita II (n=41); En Montaleón, de 1,10% en la esfalerita I (n=11) y de 0,34% en la esfalerita II (n=8); y en Paúl, de 0,47% en la esfalerita I (n=11) y de 0,19% en la esfalerita II (n=5).
- El contenido de Cd (<0,50%), In (<0,12%), Mn (<0,07%) es similar en los dos tipos.
- El Hg, Ga y Ge están por debajo del límite de detección del equipo en todas las muestras.

A excepción del contenido en Fe, no se ha podido establecer ninguna pauta composicional que diferencie esfalerita I y II. Sin embargo, se trata de una cuestión secundaria, que no tiene una especial trascendencia en el desarrollo de este trabajo, de manera que se decidió no insistir en el asunto.

4.7. Conclusiones

Como conclusión, se propone una secuencia paragenética común para los depósitos estudiados (figura 4.13). No implica necesariamente que todos sean contemporáneos, pero sí que los procesos que los originaron eran del mismo tipo. En el esquema no se incluye Barambio, que es una mineralización claramente distinta a las peridiapíricas.

Las fases más tempranas identificadas corresponden a aquellas que han sido incorporadas a los depósitos como elementos heredados. La dolomita 0 se encuentra en clastos de las mineralizaciones de Jugo, Iturlum y Aperregui, y su origen es desconocido. El cuarzo consiste en cristales idiomórficos con inclusiones de anhidrita (ZCT de Altube, Iturlum), típico del Keuper, y ha sido interpretado como una evidencia del precursor evaporítico en la ZCT. La dolomita I está constituida por cristales aislados, zonados y con signos de corrosión. Siempre aparecen ligados directa o indirectamente con la ZCT (Altube, Iturlum, Jugo) por lo que se han interpretado como relictos del Keuper. No se ha podido establecer si los filosilicatos presentes en la ZCT son heredados o neoformados. En cambio, los núcleos pleocroicos en la turmalina de la ZCT han podido ser caracterizados, y su composición química confirma que se trata de clastos, con un origen magmático o metamórfico en última instancia.

La ZCT se habría formado en un episodio anterior a las mineralizaciones de Zn-Pb. El mineral principal sería la dolomita II, formada a partir de un precursor evaporítico y de reacciones de SRB o SRT, en presencia de materia orgánica (betunes). Constituye los sobrecrecimientos en la dolomita I (megacristales) y la matriz en la ZCT de Altube (Dol IIa) así como la ZCT de Iturlum. En Jugo, Aperregui y probablemente Mina de Vila representaría el encajante de la mineralización principal (Dol IIb, dolomita gris en la matriz de brechas dolomíticas). Los filosilicatos que constituyen, junto a la dolomita IIa, la ZCT de Altube podrían haber cristalizado, al menos en parte, durante esta etapa, aunque se trata de una suposición sin demostrar. Las mineralizaciones de barita se habrían generado durante esta etapa, y no tendrían una relación directa con el resto de

mineralizaciones de Zn-Pb. También se habrían generado sobrecrecimientos en la turmalina y en los cristales de cuarzo del Keuper. En Iturlum se identificaron cristales neoformados de plagioclasa. Se trata de una fase accesoria, asociada con la barita, y que parece ser contemporánea.

Con posterioridad, se habrían formado las mineralizaciones de Zn-Pb, consistentes en diseminaciones, niveles masivos y filones, encajados en la ZCT, o en rocas sedimentarias detríticas (Fm. Valmaseda) y carbonatadas (Margas de Zuazo, Serie Rítmica Cenomaniense). La paragénesis es siempre la misma, con esfalerita, galena y pirita. Los minerales de ganga asociados a la mineralización son calcita, dolomita y cuarzo. La esfalerita puede ser no temprana y no luminescente (I) o tardía y catodoluminescente (II). Esta última es menos frecuente que la primera. La galena y la pirita tienden a aparecer un poco más tarde que la esfalerita. La calcita I, asociada con la mineralización, es de tipo espático, y aparece sólo en las mineralizaciones encajadas en rocas sedimentarias (Fm. Valmaseda de Altube, Calizas margosas del Cenomaniense superior de Paúl, calizas del Turoniense en Montaleón y La Antigua). En Jugo, la calcita *ore stage* no es de tipo espático, lo que ha motivado una denominación diferente (calcita Ib). En todas las localidades suele ser reemplazada por los sulfuros, por lo que parece ser una fase temprana dentro de la mineralización. La dolomita (III) aparece en todas las localidades. Es de tipo *saddle*, y sus relaciones texturales son complejas. Con frecuencia reemplaza y es reemplazada por esfalerita. En las localidades donde el encajante es la ZCT (Jugo, Aperregui, probablemente Mina de Vila) el tránsito entre la dolomita IIb y la III es progresivo, lo que hace suponer que forman parte de un mismo proceso. Por lo tanto podría ser que las mineralizaciones no estuvieran directamente relacionadas con la ZCT, pero sí haberse formado poco después. Se ha confirmado la presencia de betunes en la mayoría de localidades.

Los minerales accesorios en las mineralizaciones de Zn-Pb son cuarzo, albita y filosilicatos. El acostumbra a ser escaso y forma cristales idiomórficos. La albita aparece exclusivamente cuando el encajante es carbonatado (barras calizas intercaladas en la Fm. Valmaseda de Altube, calizas de Montaleón y ZCT de Jugo y Aperregui). Forma cristales idiomórficos con una composición de albita prácticamente pura. Se ignora si existe alguna relación con la plagioclasa observada en Iturlum. Sólo se han observado filosilicatos en las diseminaciones de la Fm. Valmaseda del diapiro de Villasana de Mena, y ni siquiera se ha podido establecer si existe realmente relación con la esfalerita.

También se ha incluido la barita como posible accesorio en la etapa *ore stage*. En Beluntza, la asociación exclusiva de este mineral con la ZCT no resulta evidente. Por otro lado, en Villasana de Mena la esfalerita aparece siempre asociada a barita. Sin embargo. Sin embargo, se confirma que en todos los casos es una fase anterior a los sulfuros, y es reemplazada por éstos.

Como fases tardías en la mayoría de localidades, e independientemente del tipo de encajante o de mineralización, se ha observado la presencia de calcita esparítica (II) y dolomita *saddle* (IV). Forman pequeños filones que post-datan claramente a la mineralización.

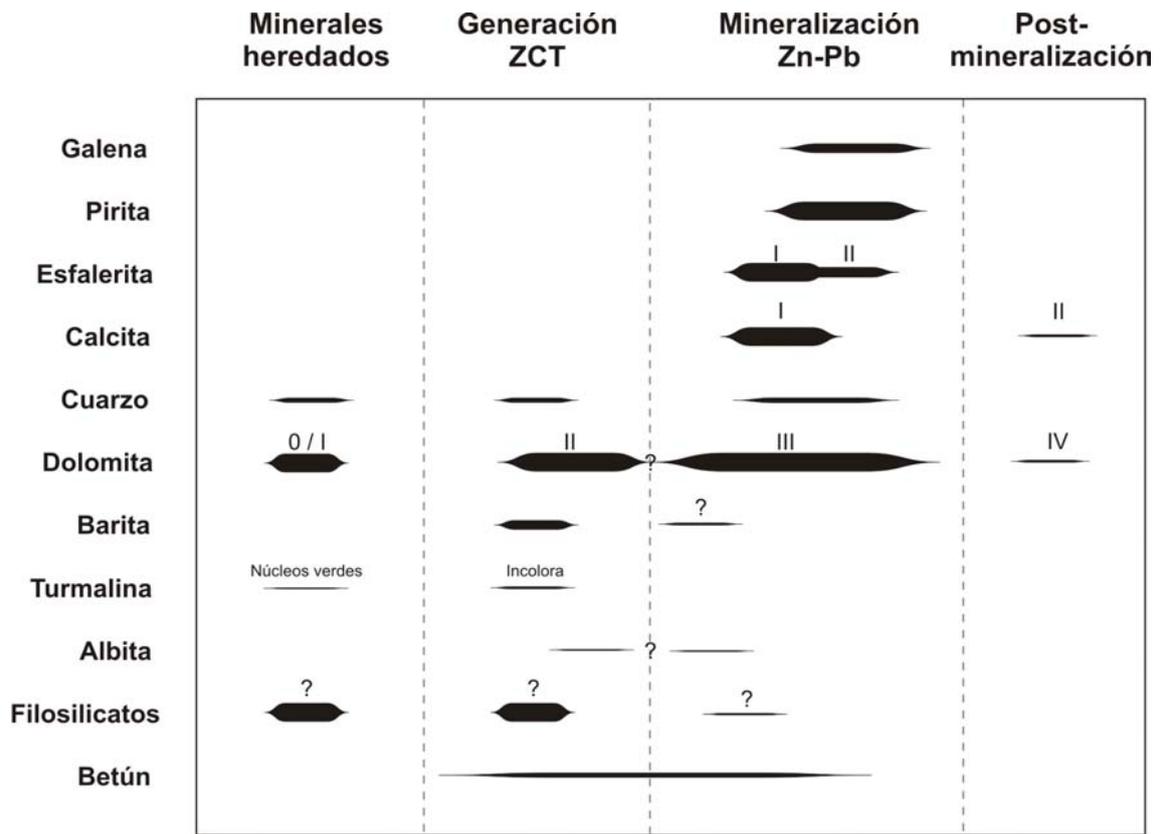


Figura 4.13: Secuencia paragenética propuesta para los depósitos asociados a los diapiros de la CVC.

Capítulo 5. Caracterización de la materia orgánica

5.1. Introducción

En los últimos años, se han producido importantes avances en el estudio de la relación que existe entre la materia orgánica y la génesis de muchos depósitos minerales, como atestiguan numerosas publicaciones especiales (p.e. Parnell et al., 1993; Gize, 1999; Giordano et al., 2000; Coveney y Pašava, 2004) y artículos (p.e. Eugster, 1985; Disnar y Sureau, 1990; Mossman, 1999). En particular, se ha demostrado que los betunes juegan un importante papel en la formación de muchos depósitos tipo Mississippi Valley (p.e. Powell y Macqueen, 1984; Marikos et al., 1986; Goodarzi y Macqueen, 1990; Disnar, 1996; Hu Ming An et al., 1997, 1998; Fallara et al., 1998; Spangenberg y Macko, 1998; Spangenberg et al., 1999; Rogers y Savard, 2002) y depósitos de U (p.e. Landais, 1993; Turner et al., 1993). Los betunes también han jugado un papel clave en los depósitos de Cu tipo manto de El Soldado o del área de Copiapó, Chile (p.e. Wilson y Zentilli, 1999; Wilson, 2000; Cisternas y Hermosilla, 2006), y en los depósitos de esmeraldas de Colombia (p.e. Giuliani et al., 2000). Por descontado, la presencia de hidrocarburos líquidos o sólidos ha sido ampliamente documentada en los depósitos de Zn-Pb asociados a diapiros del Norte de África y la Costa del Golfo, tal como se ha indicado en el capítulo 2. En la CVC, el depósito MVT de La Florida (Cantabria) constituye otro ejemplo de asociación entre materia orgánica y mineralizaciones (Hu Ming An et al., 1997, 1998). En los depósitos peridiapíricos objeto de este trabajo, dicha relación ha sido observada en los tres diapiros estudiados, ya que existen betunes sólidos impregnando el encajante y las mineralizaciones en prácticamente todas las localidades descritas. El objetivo del presente capítulo es caracterizar el betún, conocer su origen y su relación con las mineralizaciones. Para ello se ha llevado a cabo el estudio petrográfico de los betunes, así como la determinación de su reflectancia y su análisis mediante la técnica de Rock-Eval. Dicho trabajo se realizó en el ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans), organismo dependiente del CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) y de la Université d'Orléans.

5.2. Materia orgánica en las rocas

El término "materia orgánica" incluye todos los materiales ricos en carbono (normalmente de origen biológico) constituidos por sustancias que contienen enlaces C-H y/o C-C. Esta definición permite distinguir entre los materiales orgánicos y los inorgánicos presentes en la corteza terrestre, pero resulta demasiado amplio, siendo insuficiente si se pretende abordar su estudio en relación con los depósitos minerales (Leventhal y Giordano, 2000). La mayoría de las nomenclaturas usadas para describir la materia orgánica procede de disciplinas científicas especializadas, como la química del petróleo, la geología del carbón o las ciencias edáficas, y por ello no siempre son útiles en el contexto del estudio de los depósitos minerales. Además, no suelen ser términos familiares en el campo de la génesis de depósitos, por lo que a continuación se definirán brevemente algunos de los que se usarán a lo largo de este capítulo.

Atendiendo a su movilidad y solubilidad, la materia orgánica presente en la corteza terrestre puede ser clasificada en tres grandes grupos: kerógeno, betún y carbón (Mossman y Thompson-Rizer 1993, figura 5.1).

- El kerógeno es materia orgánica sedimentaria insoluble en disolventes orgánicos, y consiste en una compleja mezcla de compuestos orgánicos de elevado peso molecular (Giordano, 2000). Se trata de materia orgánica inmóvil, que quedó fijada en las rocas sedimentarias en el momento de su deposición, y no fue movilizad posteriormente. Petrográficamente, el kerógeno es un tipo de materia orgánica dispersa, constituida por partículas orgánicas con una morfología definida (macerales) y materia no estructurada (Gize, 2000).
- El betún consiste en materia orgánica móvil, y por tanto, con potencial migratorio. La magnitud de la migración es variable, pudiendo ser nula, milimétrica o incluso kilométrica. Se trata de sustancias líquidas (petróleo, gas condensado) que pueden sufrir una solidificación posteriormente (betunes sólidos). Su composición química es compleja, constituida por proporciones variables de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Landis y Castaño, 1995; Mossman y Nagy, 1996). Los betunes proceden de la evolución del kerógeno (Giordano, 2000; Gize, 2000).
- Los carbones son sustancias sólidas, constituidas principalmente por carbono. Pueden originarse a partir de materias orgánicas pobres en hidrógeno (restos de plantas vasculares), o bien a partir de la evolución térmica del kerógeno o de los betunes, por pérdida sucesiva de H, O y N (Mossman y Thompson-Rizer, 1993).

A estas tres categorías, se podría añadir una más, consistente en las sustancias húmicas (también denominadas material húmico). Se trata de geopolímeros amorfos, de color marrón o negro, constituidos por compuestos no del todo definidos, formados en los suelos y sedimentos a partir de biopolímeros. Las sustancias húmicas, entre las que se encuentran el ácido húmico, el ácido fúlvico y la humina, contienen proporciones de C, H y O prácticamente iguales, y se hallan presentes en los primeros centenares de metros de la columna sedimentaria. A mayor profundidad, tiene lugar su evolución térmica, dando lugar al kerógeno. No hay que confundir las sustancias húmicas con la materia orgánica húmica. Esta última es el término usado para denominar los productos de la descomposición y polimerización de la lignina, el tanino y la celulosa de los restos vegetales, además de la materia orgánica carbonizada depositada en zonas pantanosas y suelos aeróbicos pero con contenidos en oxígeno inferiores a la media (Giordano, 2000)

Otro esquema de clasificación orgánica se refiere a los macerales. Se trata de partículas orgánicas discretas, que constituyen la materia orgánica sólida, y se caracterizan por su

morfología y sus propiedades químicas, físicas y ópticas, lo que permite su identificación mediante microscopía óptica. Los macerales son el análogo a los minerales de las rocas inorgánicas, con la diferencia de que un maceral no es una fase en el sentido termodinámico, puesto que su composición química y sus propiedades físicas no son uniformes. Se puede dividir a los macerales en diferentes grupos (Giordano, 2000; Gize, 2000), entre los cuales, los más frecuentes son:

- Grupo de la liptinita: originados a partir de restos orgánicos de plantas, tanto terrestres como acuáticas. Incluye los macerales esporinita, cutinita, alginita, bituminita, resinita y exudatinita. Este último maceral también es conocido como migrabetún o betún sólido, lo que representa una fuente de confusión.
- Grupo de la vitrinita: macerales cuyo origen está en las plantas terrestres leñosas. La maduración térmica produce en la vitrinita un incremento progresivo de la reflectancia. Aunque este fenómeno también ha sido observado en macerales de otros grupos, la relativa abundancia de la vitrinita, unido a la homogeneidad en sus propiedades físicas y químicas, hace que la reflectancia en la vitrinita sea usada de manera estándar para estimar el índice de madurez térmico de la materia orgánica en las rocas.
- Grupo de la inertinita: es un grupo de macerales formados a partir de procesos oxidativos, como incendios forestales u oxidación subaérea. Incluye los macerales micrinita, fusinita, esclerotinita e inertodetrinita. Tienen un alto contenido en carbono, un contenido bajo en hidrógeno y una reflectancia alta.

También existen clasificaciones químicas, en las que la materia orgánica es normalmente proyectada en función de sus relaciones atómicas H/C vs O/C (diagrama de Van Krevelen) o de datos procedentes de la pirólisis Rock-Eval, como el diagrama del índice de H vs índice de O. Ambas representaciones gráficas permiten describir la fuente del kerógeno, distinguiéndose tres tipos principales: tipo I (origen lacustre algal), tipo II (origen marino) y tipo III (origen continental). El kerógeno tipo I está relacionado composicional y evolutivamente con el maceral alginita, y representa los valores de kerógeno más rico en H. En cambio, el tipo III representa la evolución del maceral vitrinita, habiendo sido relacionado durante mucho tiempo con los carbonos (Leventhal y Giordano, 2000).

Existen otros términos relacionados con el proceso de maduración de la materia orgánica en cuencas sedimentarias, denominados diagénesis, catagénesis y metagénesis (Giordano, 2000; Leventhal y Giordano, 2000):

- En los estudios de materia orgánica, la diagénesis es el estadio durante el cual las sustancias húmicas se transforman en kerógeno.
- La catagénesis representa el estadio principal de generación de hidrocarburos, y corresponde a temperaturas entre 50 y 150°C y presiones entre 300 y 1500 bar. Durante este estadio, el kerógeno evoluciona y produce petróleo y gas natural. Al final de la catagénesis, el kerógeno ha perdido totalmente las cadenas alifáticas de carbono. La reflectancia equivalente de vitrinita va de 0.5 a 2.0%.
- La metagénesis es el estadio correspondiente a temperaturas entre 150 y 250°C, durante el cual se genera metano. En el residuo carbonoso que queda en las rocas, comienza a desarrollarse cierto grado de ordenamiento cristalino. Equivale a una reflectancia de vitrinita entre 2 y 4%.

5.3. Betunes sólidos

Los betunes consisten en hidrocarburos líquidos, o sólidos pero previamente líquidos. Los betunes sólidos, denominados también *migrabetún* por Jacob, (1989, 1993) o *hidrocarburos sólidos* por Landis y Castaño (1995) pueden definirse como aquellas sustancias sólidas de color y dureza variable, solubles en disolventes orgánicos y CS₂. Otro término relacionado es *pirobetún*, refiriéndose a aquellos betunes sólidos que han sufrido un grado de maduración mayor, siendo infusibles y relativamente insolubles en disolventes orgánicos (Landis y Castaño, 1995; Giordano, 2000).

Se han propuesto diversas nomenclaturas para la clasificación de los materiales bituminosos, pero ninguna de ellas es de uso generalizado y aceptada de manera unánime. Las primeras clasificaciones correspondían a esquemas puramente descriptivos, basados en la solubilidad en CS₂ (Abraham, 1960; en Jacob, 1989), y no resultaban distintivas de la fuente ni indicativas de la génesis. Posteriormente, Jacob (1989, 1993) propuso una compleja clasificación basada no sólo en la solubilidad en CS₂, sino también en otras propiedades como reflectancia, fluorescencia, relación H/C, temperatura de ablandamiento, microdureza y densidad. Además, establece series genéticas continuas, en las que los distintos términos se caracterizan por una mayor reflectancia y diferentes propiedades químicas en función de su grado de evolución térmica.

Los betunes sólidos pueden ser el resultado de procesos muy diversos. Curiale (1986) distingue dos grandes tipos: *pre-oil* y *post-oil*. Los primeros son materiales inmaduros, producto de la generación temprana de petróleo en rocas madre, y probablemente extruídos como fluidos muy viscosos, que han migrado hacia fracturas recorriendo distancias mínimas. Por el contrario, los betunes sólidos *post-oil* son el producto de la alteración de un petróleo líquido, que se generó y migró desde una roca madre madura. Tras su generación y expulsión, tanto los betunes sólidos *pre-oil* como los *post-oil* pueden ser sometidos a los mismos procesos de modificación, tales como biodegradación, devolatilización y alteración térmica, resultando en materiales equivalentes, que sólo se pueden distinguir mediante una caracterización geoquímica orgánica. Mossman y Nagy (1996) coinciden con Curiale, y postulan que los betunes sólidos pueden formarse directamente a partir de kerógenos (*pre-oil*) o bien formarse a partir de un petróleo líquido por coagulación de los asfaltenos, como consecuencia de procesos de alteración tales como *cracking* térmico, oxidación, biodegradación, lixiviación o deshidratación. El proceso de coagulación consistiría en un sucesivo aumento de viscosidad por pérdida de los componentes más volátiles, hasta alcanzar un estado sólido, constituido por asfaltenos totalmente coagulados. El aumento de viscosidad va acompañado de un enriquecimiento en ¹³C, y en compuestos heteroatómicos (con radicales de N, O o S) y aromáticos. Otros autores sugieren que los betunes sólidos son el producto residual que permanece en las rocas madre o en sus inmediaciones tras la generación del petróleo (Jacob, 1989; Landis y Castaño, 1995). En cualquier caso, ninguna de estas hipótesis es excluyente, estando todas ellas relacionadas con los procesos de formación y/o alteración de los hidrocarburos líquidos.

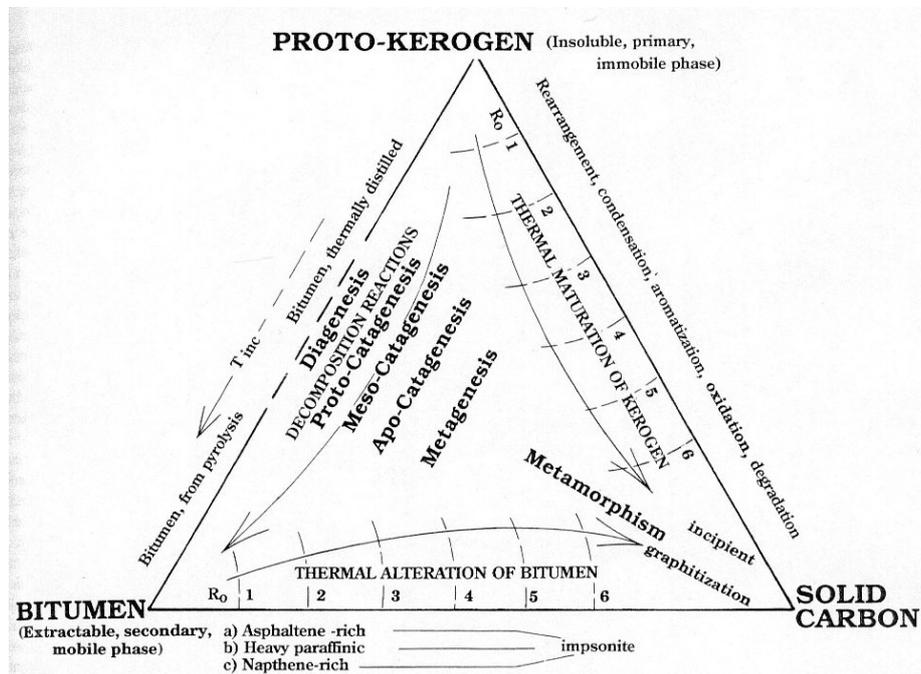


Figura 5.1: Clasificación de la materia orgánica presente en las rocas precámbricas y fanerozoicas (Mossman y Thompson-Rizer, 1993).

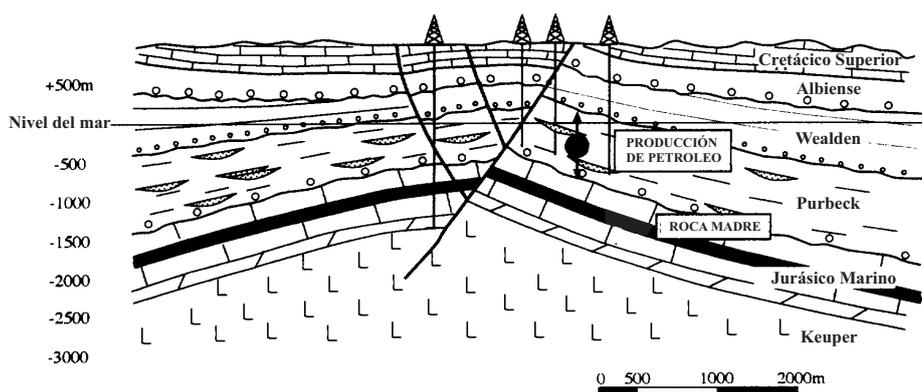


Figura 5.2: Corte geológico esquemático de la estructura de Ayoluengo (Quesada et al., 1997). El núcleo de la estructura está constituido por materiales del Keuper.

5.4. El papel de la materia orgánica en la génesis de depósitos minerales

Cuando se habla de *materia orgánica* que puede participar en la génesis de yacimientos minerales, se han considerado las sustancias húmicas, los kerógenos, betunes y carbones, que constituyen la "materia orgánica muerta" presente en la litosfera. Sin embargo, existen microorganismos que pueden influir en la geoquímica de los procesos de cuenca a profundidades de hasta 1000 m, y que puede ser considerada como "materia orgánica viva". En Southam y Saunders (2005) se recopilan los distintos papeles que pueden jugar las bacterias en la génesis de depósitos minerales, como por ejemplo la movilización o fijación de metales o la reducción del sulfato. Sin embargo, en el presente trabajo se usará el término materia orgánica en referencia a la "muerta".

Tanto los microorganismos como la materia orgánica pueden actuar de manera activa o pasiva durante la formación de determinados depósitos. Se entiende por papel activo aquel en que la materia orgánica participa de manera directa o indirecta en el transporte o deposición de los constituyentes de la mineralización, mientras que un papel pasivo es aquel en que la materia orgánica es movilizada o alterada por los procesos formadores del depósito, pero no está involucrada ni directa ni indirectamente en el transporte o la deposición de los componentes de la mineralización (Leventhal y Giordano, 2000).

5.4.1. Papeles activos

El rol de la materia orgánica en los depósitos minerales depende en gran medida de la temperatura de formación. Existen evidencias de que no juega ningún papel activo significativo en la formación de depósitos por encima de 350°C. Además, existen modelos inorgánicos adecuados para explicar el transporte y la deposición en los depósitos hidrotermales de alta temperatura (>250°C), incluyendo los depósitos tipo skarn, pórfido cuprífero y Kuroko, así como muchos otros tipos de depósitos filonianos y de reemplazamiento. En cambio, la materia orgánica ha sido un agente activo en la génesis de muchos depósitos de temperatura baja (<50°C) y moderada (50 a 250°C) (Leventhal y Giordano, 2000).

Existen seis procesos clave que forman y preservan depósitos, que puede implicar tanto a materia inorgánica como orgánica, así como microorganismos: movilización, transporte, deposición, reducción, oxidación y preservación.

Los microorganismos pueden influir, especialmente, en el transporte y la deposición de minerales, mediante diferentes procesos metabólicos y no metabólicos, tales como la creación de materia orgánica mediante la fotosíntesis, la acumulación de metales base en la membrana celular, y su posterior liberación al medio geoquímico tras la muerte del organismo, la modificación química de los constituyentes del depósito (p.e. cambio de estado de oxidación en S, C o metales) y de los fluidos mineralizantes (pH, Eh, etc.). Uno de los papeles biogénicos más importantes en la formación de depósitos es la producción de $H_2S_{(aq)}$ a partir de la sulfatoreducción bacteriana (Leventhal y Giordano, 2000; Southam y Saunders 2005).

En la litosfera, la materia orgánica "muerta" es más abundante que los microorganismos, y tiene una distribución más amplia en los sistemas formadores de

depósitos, por lo que su influencia sobre la génesis de mineralizaciones es más frecuente (Leventhal y Giordano, 2000). Los papeles activos de esta materia orgánica pueden ser directos o indirectos. Un papel activo directo es aquel en que la materia orgánica participa directamente en la movilización, transporte, deposición y/o preservación del depósito, en reacciones químicas que implican metales y especies orgánicas en forma de reactivos y productos. Algunos ejemplos son la formación de complejos organometálicos acuosos (que influirían en la movilización y transporte), la adsorción de metales en la superficie de materia orgánica sólida (deposición), y la reducción por materia orgánica de especies metálicas solubles para formar un precipitado insoluble (deposición). En cambio, un papel activo indirecto es aquel en que no se forma o rompe ningún enlace químico entre la materia orgánica y el metal durante la génesis del depósito. El ejemplo más importante es la reducción del sulfato, tanto bacteriana como termoquímica. En ambos casos, la materia orgánica participa en la reducción del sulfato para producir ácido sulfhídrico, que a su vez reacciona con metal para formar sulfuros, siendo este último proceso el responsable de la génesis del depósito.

5.4.2. Papeles pasivos.

Si la materia orgánica presente en un determinado depósito fue introducida de manera tardía, puede haber jugado un papel nulo en la génesis del depósito. No siempre será fácil determinar en qué momento se produjo la entrada de dicha materia orgánica en el sistema, pero incluso confirmando que la materia orgánica se emplazó antes o durante la formación del depósito, podría no haber desempeñado ningún papel.

5.5. Hidrocarburos en la CVC

Desde el punto de vista de la prospección de hidrocarburos, la CVC es una de las cuencas más interesantes de la Península Ibérica. Existe una gran variedad de rocas madre, reservorios y sellos a lo largo de la sucesión sedimentaria, así como abundantes trampas estructurales y estratigráficas. Además, la existencia de hidrocarburos en superficie es bien conocida, y ha llevado a una intensa exploración petrolera desde los años 60 (Quesada et al., 1997). Un buen ejemplo de indicio superficial son los betunes sólidos explotados en los flancos del diapiro de Maestu. A pesar de un escenario tan prometedor, los campos de gas y petróleo descubiertos hasta ahora son escasos, y se agrupan en dos zonas *onshore* (campo petrolífero de Ayoluengo e indicios no comerciales de Hotomin, Huidobro y Tozo, en la provincia de Burgos; y el campo de gas de Castillo, cerca de Vitoria) y otra *offshore* (campos de gas Gaviota y Albatros en la plataforma continental) (ver localización en figura 2.1).

El campo de Ayoluengo, el único campo petrolífero *onshore* en la Península Ibérica, fue descubierto en 1963, entró en producción en 1964, y ha producido 17 M de barriles de crudo, así como gas (metano, y cantidades menores de etano y propano). Tiene reservas recuperables de 16,5 millones de barriles de petróleo y 70 millones de m³ de gas (Álvarez, 1994). La roca almacén está constituida por niveles siliciclásticos del Jurásico Superior - Cretácico Inferior (megasecuencia Purbeck), y la roca madre consiste en dos intervalos de lutitas negras de edad Pliensbaquiense - Toarciense (Liásico superior), ricos en materia orgánica (García, 1994; Quesada et al., 1997). La estructura del campo corresponde a un anticlinal fallado orientado NE-SO, de edad Jurásico Inferior - Cretácico Superior, con un núcleo salino (García-Mondéjar, 1989; Quesada et al., 1997)

(figura 5.2). Dicha estructura estaría relacionada con el régimen transpresivo que tuvo lugar durante el Jurásico Superior-Cretácico Inferior, que se relaciona también con el rejuego de los accidentes del zócalo y con el subsiguiente inicio de la halocinesis. En relación a esta hipótesis, es interesante señalar que el campo de Ayoluengo está alineado con los diapiros de Villasana de Mena y Salinas de Rosio (figura 2.1), tal y como apuntó García-Mondéjar (1989). Los estudios de la geoquímica orgánica tanto en los petróleos como en las rocas madre del Lias llevados a cabo por García (1994) permitió concluir que la materia orgánica corresponde al tipo II y fue depositada en un ambiente arcilloso.

Los indicios no comerciales de Tozo, Hortomín y Huidobro también están ubicados en las facies detríticas del complejo Purbeck-Weald, de los cuales Hontomín es el segundo descubrimiento en importancia después de Ayoluengo. Ambos se hallan en trampas estructurales tempranas, poco afectadas por deformaciones posteriores y preservadas en los mantos de cabalgamiento. Por el contrario, los entrampamientos ligados a las estructuras alpinas en las bandas de cabalgamiento han mostrado ser un productor con un potencial muy pequeño. Probablemente, esto es debido a que el momento de migración principal de los hidrocarburos coincidió con el desarrollo de las estructuras; Quesada et al. (1993) apuntan que la migración tuvo lugar en el Cretácico medio, dirigida hacia estructuras preformadas durante el Jurásico Superior y el tránsito Jurásico - Cretácico.

El campo de gas Castillo, cerca de Vitoria, es de pequeño volumen y fue descubierto en el año 1961. Estuvo en producción desde el año 1963 hasta 1981, suministrando un total de 33 millones de m³ de gas, y actualmente está abandonado. La roca almacén corresponde a calizas margosas fracturadas del Turoniense y areniscas de edad Albiense-Cenomaniense (EVE, 1994).

El campo de Gaviota, situado *offshore*, produce gas y petróleo, y fue descubierto en el año 1980. La roca almacén está constituida por calizas del Cretácico superior, de carácter autóctono, sobre las que cabalgan los materiales que afloran en tierra firme. Esta unidad autóctona descansa directamente sobre el Permotrias y en algunos casos, sobre el Carbonífero, cuyos carbones estefanienses son considerados la roca madre generadora de los hidrocarburos del área. Sus reservas de gas han sido evaluadas en 12.000 millones de m³. La explotación se inició en 1986, alcanzando producciones máximas de 4 a 5 millones de m³ de gas al día. Hasta diciembre de 1993, ha producido un total de 7.062 millones de m³ de gas y 4.4 millones de barriles de petróleo (EVE, 1994). El campo Albatros, descubierto en 1981, está situado al noroeste de Gaviota y tiene las mismas características en cuanto a roca madre y roca almacén. Las reservas estimadas son de unos 1.000 millones de m³ de gas (EVE, 1994). La localización de los campos de gas (Castillo, Gaviota) también encaja con el patrón estructural NO-SE y NE-SO de las fracturas de zócalo que condicionaron la estructura general de la cuenca (García-Mondéjar, 1989).

En los alrededores del diapiro de Maestu (figura 2.1), existen impregnaciones y filones de potencia centimétrica de betunes sólidos en sedimentos del Cretácico superior y el Terciario. En particular, las calcarenitas del Campaniense medio - superior presentan una riqueza importante, habiendo sido objeto de explotación para la extracción de betunes destinados a la fabricación de losetas de asfalto. No se ha determinado de manera exacta la roca madre, pero García (1994) encontró evidencias que apuntan a un

ambiente marino de tipo carbonatado-evaporítico, de manera que no parece coincidir con la roca madre del campo de Ayoluengo, que también habría sido de origen marino, pero depositada en un ambiente de sedimentación arcillosa.

Según Gómez et al. (2002), y basándose en la modelización de la subsidencia tectónica combinada con los análisis de maduración de los hidrocarburos, la generación de petróleo a nivel de cuenca se habría iniciado durante el estadio de *rift* del final del Mesozoico. Posteriormente, habría tenido lugar un periodo de relajación térmica, seguido de un estadio de subsidencia relacionada con el plegamiento, y un periodo final de cabalgamiento y exhumación. Durante la etapa de subsidencia, habría tenido lugar la sobremaduración de la materia orgánica, disminuyendo el potencial petrolífero de la cuenca. Eso explicaría la relativa escasez de indicios petroleros en la CVC, a pesar de su gran potencial teórico.

5.6. Betunes sólidos asociados a las mineralizaciones de Zn-Pb en los diapiros de Murguía, Orduña y Villasana de Mena.

5.6.1. Introducción

Se han observado betunes sólidos a simple vista en muestras de mano de Altube, Jugo, Aperregui y Artomaña, aunque en la última localidad no se apreciaron criterios para asociarlos claramente a los sulfuros. En Altube impregnan el encajante (Foto 168) o la propia mineralización masiva (Foto 169), mientras que en Jugo y Aperregui forman masas y gotas asociadas a sulfuros, sulfatos y carbonatos (Fotos 82 y 169), llegando a cementar en Artomaña los clastos de brecha (Foto 113). En todos los casos son sólidos, de color negro, brillo vítreo y con fractura concoide, características propias de un betún en avanzado estado de maduración, o pirobetún. En Paúl, aunque el color oscuro del encajante de la mineralización (lutitas negras) indica un alto contenido en materia orgánica, sólo se observan betunes sólidos al microscopio (Foto 4.156, Apéndice 4-3).

Se muestrearon areniscas de la Fm. Valmaseda alejadas de los diapiros, con la intención de determinar si los betunes tenían una distribución amplia o en cambio sólo aparecen en las proximidades de los diapiros. En general, fuera del entorno diapírico, la Fm. Valmaseda está libre de materia orgánica. Las únicas muestras alejadas de los diapiros con altos contenidos en betún proceden de los alrededores de la mineralización de Barambio, próximas a fallas (FV-21, FV-22 y FV-23). En particular las dos últimas se sitúan a unos 500 m de la falla de Barambio (ver mapa de la figura 4.1 para localización).

El estudio de los betunes se llevó a cabo mediante microscopía óptica. Se usaron objetivos de inmersión en aceite (coeficiente de refracción del aceite: $n = 1,5180$), con luz transmitida y reflejada. Siempre que ha sido posible se han utilizado láminas delgadas y probetas pulidas, lo que permite estudiar los betunes *in situ*. En aquellos casos en que no pudo llevarse a cabo un pulido adecuado de los betunes *in situ*, se realizaron probetas por concentración densimétrica.

El primer paso para realizar una separación densimétrica consiste en triturar entre 10 y 50 mg de muestra, dependiendo de la riqueza en materia orgánica. A continuación se tamiza con una malla de 200 μm de luz. Seguidamente, se vierte la muestra en una

solución de bromoformo y alcohol (densidad 1,7) y se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm. La materia mineral se deposita en el fondo del recipiente, mientras que la materia orgánica queda en suspensión en la solución bromoformo-alcohol. La suspensión se filtra al vacío, usando filtros *Millipore*. La materia orgánica queda retenida por el filtro, que se coloca en una lámina de metacrilato. A continuación, se añade acetona hasta que el filtro queda disuelto. Las partículas de materia orgánica quedan fijadas a la lámina, lo que permite someterlas a un proceso de pulido metalográfico.

5.6.2 Petrografía

5.6.2.1. Betún en mineralizaciones encajadas en la Fm. Valmaseda

Se estudiaron muestras de la Fm. Valmaseda procedentes de los indicios de Altube y Jugo, en el diapiro de Murguía, y de los de Concejero y San Juan, en el diapiro de Villasana de Mena. En todos los casos corresponden a areniscas, excepto en Altube, donde se han estudiado también niveles de lutitas negras y calizas arenosas. Tras el estudio petrográfico de los betunes, se han puesto de manifiesto las siguientes características:

- Aparecen formando impregnaciones peliculares alrededor de los granos, o rellenando porosidad y espacios intergranulares (Foto 171). En ocasiones el betún reemplaza parcialmente los granos de cuarzo.
- Con frecuencia, el betún presenta texturas fluidales (Foto 172), poniendo en evidencia un comportamiento fluido o plástico previo a la solidificación del mismo.
- Otros rasgos indicadores de un comportamiento fluido temprano son la presencia de vesículas de desgasificación (Foto 173) y fisuras de contracción (Foto 174). Texturas similares se observan en otros depósitos con betún sólido asociado, como por ejemplo las mineralizaciones de Cu tipo manto en Copiapó (Cisternas y Hermosilla, 2006).
- Presencia de betunes con textura brechoide incluidos en filones de calcita, lo que indica un comportamiento frágil durante el transporte y/o emplazamiento de dichos betunes (Foto 175).
- Asociación entre betunes y caolinita (Fotos 176 a 178), muy evidente en el indicio de Concejero, y en menor medida en Altube. Los agregados de caolinita parecen haber precipitado de manera autigénica, durante o después de la solidificación del betún, ya que los cristales tabulares aparecen sin ningún signo de deformación, y distribuidos de manera aleatoria, sin orientaciones preferentes debido a flujo.
- Con frecuencia, pirita, esfalerita y galena aparecen englobados en el betún o en contacto con el mismo. La pirita suele aparecer como framboides (Fotos 172, 179 y 180), que en ocasiones se alinean siguiendo las líneas de flujo del betún. Esto sugiere que precipitaron y fueron transportados mientras el betún todavía tenía un comportamiento líquido o viscoso. En cambio, la esfalerita, la galena, la pirita en forma de cristales idiomórficos así como también algunos framboides, parecen haber cristalizado durante o tras la solidificación de los betunes, ya que con frecuencia rellenan vesículas de desgasificación (Foto 173), y parecen reemplazar al betún (Foto 181), mientras que en otras ocasiones la cristalización parece haber sido inducida por el propio betún (Foto 199). En el indicio de Concejero, existe relación entre el betún y los cementos de barita. Ambos rellenan espacios intergranulares de una manera similar (Foto 182). La barita muestra un aspecto turbio, con pequeñas

inclusiones oscuras que podrían corresponder a relictos de betún, lo que sugiere un reemplazamiento del betún por el sulfato, o bien una cristalización simultánea. Los carbonatos asociados a la mineralización también parecen haber precipitado tras la solidificación de los betunes, como demuestra el hecho que cementan los betunes fracturados y rellenan vesículas (Fotos 183 y 184).

- Si bien la mayoría de los betunes tienen un comportamiento isótropo, algunas muestras son anisótropas (Fotos 185 y 186), lo que suele indicar un elevado grado de madurez térmica en cualquier tipo de materia orgánica (kerógeno, betún o carbón).
- En general, los betunes de todas las muestras estudiadas parecen corresponder a una única generación. Sin embargo, en el indicio de San Juan (Diapiro de Villasana de Mena), se ha observado tres poblaciones distintas, caracterizadas por una diferente reflectancia (Fotos 187 y 188). Este fenómeno podría corresponder a la inyección de betunes en diferentes episodios.
- Además de los betunes, y de manera ocasional, se han identificado macerales del grupo de la inertinita. Concretamente, se trata de fusinita, con una estructura interna característica correspondiente a paredes celulares (Foto 189).

5.6.2.2. Betún en la Fm. Valmaseda

Las muestras alejadas de los diapiros con presencia de materia orgánica se localizan en las proximidades de la falla de Barambio. Presentan abundante betún, así como trazas de esfalerita (Foto 190). Las características texturales de estos betunes son similares a las descritas en las muestras mineralizadas de los diapiros de Murguía y Villasana de Mena, y presentan una manifiesta anisotropía (Fotos 191 y 192).

5.6.2.3. Betún en mineralizaciones encajadas en dolomías y brechas

Las muestras de dolomías y brechas dolomíticas proceden de escombreras o de afloramientos en los diapiros de Murguía (brechas dolomíticas de Aperregui y Jugo) y de Orduña (brechas margosas de Artomaña, dolomías de Montaleón). Las observaciones más destacadas han sido las siguientes:

- En todos los betunes asociados este grupo, la reflectancia es homogénea e isótropa.
- En Montaleón, sólo se han encontrado betunes en impregnaciones peliculares, ocupando posiciones intercristalinas y mostrando texturas fluidales (Fotos 193 y 194).
- En Artomaña, los betunes son muy abundantes, y aparecen cementando brechas (ver capítulo anterior). Estos betunes están asociados a dolomita *saddle*, cuarzo y calcita de aspecto turbio, tal como se expuso en el capítulo anterior. Presenta vesículas de desgasificación y fisuras de contracción cementadas por un segundo tipo de calcita tardía, de aspecto nítido (Foto 195).
- En Jugo y Aperregui, los betunes aparecen en el relleno de las brechas dolomíticas, de manera masiva o como gotas englobadas en carbonatos o sulfatos. Muestran una textura brechoide, cementada por barita, calcita o dolomita (Foto 196). Esto sugiere que el betún ya se había solidificado, o lo estaba haciendo, cuando se formó la mineralización. También se observan vesículas de desgasificación (Foto 197).

5.6.2.4. Betún en mineralizaciones encajadas en lutitas negras

Paúl es el único indicio que encaja en lutitas negras. En los sulfuros masivos hay betunes que rellenan fisuras y porosidad móldica en los carbonatos asociados a la mineralización. Estos betunes engloban una gran cantidad de fragmentos brechificados, correspondientes principalmente a minerales transparentes, pero también algunos sulfuros (Fotos 4.156 y 4.157, Apéndice 4-3). En las diseminaciones de las lutitas negras parece haber un alto contenido en materia orgánica, por lo que se realizó una concentración densimétrica. Muchas partículas están rotas y no conservan su morfología original, por lo que ha perdido información textural clave para la caracterización. Sin embargo, en algunas partículas se observan vesículas de desgasificación (Foto 198). Esto sugiere que se trata de betunes sólidos. También se constata una amplia variación de la reflectancia en las partículas de materia orgánica. Esta variabilidad podría estar relacionada con procesos de meteorización, ya que las muestras fueron tomadas en afloramiento.

5.6.3. Reflectancia en los betunes.

De manera paralela a como sucede con la vitrinita y otros macerales, la reflectancia de los betunes aumenta con el estado de madurez térmica. Esta propiedad ha permitido a varios autores establecer una correlación entre la reflectancia de la vitrinita (R_0) y la del betún (BR_0) (p.e. Jacob, 1989; Bertrand, 1993; Riediger, 1993; Landis y Castaño, 1995). Sin embargo, existen discrepancias sensibles entre las diferentes correlaciones. Así, mientras Jacob (1989) obtiene la recta $BR_0 = 1,618 R_0 - 0,647$, Landis y Castaño (1995) proponen $BR_0 = 1,09 R_0 - 0,41$. Probablemente, estas discrepancias están relacionadas con la mayor variabilidad de las propiedades físico-químicas de los betunes, en comparación con la vitrinita. Algunos autores han demostrado que durante la evolución térmica de los hidrocarburos, las propiedades del betún sólido final dependen en gran medida de la composición inicial de los hidrocarburos, así como las condiciones particulares de presión y temperatura bajo las que han evolucionado, y la composición de la roca madre en la que ha tenido lugar la maduración (p.e. Pahlavan y Rafiqul, 1995; Gao et al., 2001). Sin embargo, a pesar de estas limitaciones, el estudio de la reflectancia en los betunes sólidos puede aportar una valiosa información sobre la evolución térmica de una región.

5.6.3.1. Objetivos y metodología

El estudio de la reflectancia de los betunes sólidos se ha llevado a cabo con un doble objetivo: 1) evaluar su grado de maduración y 2) comparar los resultados entre los betunes de las diferentes localidades. Para ello se seleccionaron las muestras con un tamaño de grano lo suficientemente grande (mayor de 20 μm) como para que la medición de la reflectancia fuese posible.

Las medidas de la reflectancia se han tomado en el mismo equipo usado para el estudio petrográfico y de fluorescencia UV, con una longitud de onda de 546 nm y objetivos de inmersión en aceite (coeficiente de difracción: $n = 1,5180$). Se ha medido únicamente la reflectancia aleatoria (BR_0). Cuando las muestras presentan anisotropía, resulta apropiado medir la reflectancia mínima y máxima para cada punto (BR_{min} y BR_{max}). Sin embargo, la anisotropía ha aparecido en muy pocas muestras, y además era poco

intensa. En consecuencia, se decidió tomar sólo la reflectancia aleatoria también en los betunes anisótropos.

5.6.3.2. Resultados

Los resultados obtenidos se han agrupado de acuerdo con las localidades, y se muestran en la tabla 5.1. En la mayoría de las localidades los histogramas definen una única población, siguiendo una distribución normal (ver histogramas en el Apéndice III). No se han considerado los datos correspondientes a las partículas de fusinita (con reflectancias por encima del 4%), ya que no se corresponden con los objetivos de este capítulo.

5.6.3.2.1. Diapiro de Murguía

Se midió la reflectancia en muestras de la Fm Valmaseda del indicio de Altube, especialmente en las procedentes del sondeo Altube-7 (entre las profundidades 23,85 m y 297,50 m), pero también, de manera menos sistemática, en muestras de otros sondeos (Altube-2, 3, 6 y 9) y de una muestra de la escombrera (DM-01-03). Todas ellas presentan unos valores de reflectancia con una mediana dentro del rango comprendido entre 2,54 y 3,22% (n=3097), aunque hay algunos picos puntuales de 1,47% (muestra ALT7-233,70) o de 3,84 (ALT6-195,50). No existen diferencias significativas en función de la profundidad de un sondeo dado, ni entre los diferentes sondeos. En el indicio de Aperregui el valor medio de la reflectancia es comparable, siendo de 3,50%.

En el indicio de Jugo (diapiro de Murguía), se han estudiado muestras de la Fm Valmaseda y de las brechas dolomíticas. En el primer caso, no se puede hablar de mediana, ya que la dispersión de los datos, entre 1,01 y 1,46% (n=39), es muy grande. Aún así, el rango de valores es comparable a los de las brechas dolomíticas, con una mediana de 1,62% (n=90). Ello parece indicar que los betunes en las mineralizaciones de Jugo se han visto sometidos a los mismos procesos de maduración térmica, independientemente de la roca encajante. Por otro lado, es interesante señalar que se trata de valores por debajo de los observados en Altube y Aperregui, a pesar de que ambos indicios están localizados en el mismo diapiro, a una distancia de 5 y 10 km respectivamente.

5.6.3.2.2. Diapiro de Orduña

En Montaleón, los valores de las reflectancias corresponden a partículas de materia orgánica de morfologías angulosas dispersas en las dolomías encajantes. La muestra DO-03-02 presenta un rango de variación de 2,53 a 4,36% (n=14), con una dispersión demasiado elevada, por lo que no tiene sentido calcular la mediana. En DO-03-06 la distribución es normal, con una mediana de 3,54% (n=87). La representatividad de estos valores debe ser tomada con precaución, ya que las partículas no han podido ser identificadas de una forma inequívoca como betunes. En Artomaña no existen evidencias de asociación entre betunes y sulfuros, a pesar de que la esfalerita ha sido citada en el indicio (CGS, 1996). Los valores obtenidos tienen una mediana de 1,24%

Mineralizaciones de Zn-Pb asociadas a los diapiros de Murguía y Orduña (Cuenca Vasco-Cantábrica)

Muestras	Litología	Preparación	Rango de BR ₀ (%)	Mediana BR ₀ (%)	Desv. Estandar	Varianza	n	
Diapiro de Murguía								
Altube								
DM-01-03	Arenisca	LD	2,17 - 3,11	2,80	0,12	0,02	274	Isotropo
ALT 2 180,10	Arenisca	LD	2,18 - 3,32	2,90	0,25	0,06	42	Isotropo
ALT 3 328,00	Dolomía	LD	2,21 - 3,34	2,51; 2,74; 2,90; 3,10	0,22	0,05	58	Isotropo
ALT-6 195,50	Caliza	LD	2,03 - 3,90	2,52; 2,93; 3,17; 3,84	0,46	0,21	68	Isotropo
ALT-6 201,40	Filón de calcita	LD	2,51 - 3,12	2,91	0,10	0,01	202	Isotropo
ALT-6 206,70	ZCT	LD	2,71 - 3,47	3,17	0,15	0,02	107	Isotropo
ALT-7 023,85	Lutitas	PSD	1,87 - 3,03	2,54	0,24	0,06	266	Anisotropo
ALT-7 045,85	Lutitas	PSD	1,53 - 3,28	2,58	0,22	0,05	294	Anisotropo
ALT-7 194,30	Arenisca	LD	2,20 - 4,00	2,97	0,28	0,08	242	Isotropo
ALT-7 211,80	Arenisca	LD	2,15 - 3,61	2,72	0,27	0,07	132	Anisotropo
ALT-7 228,30	Arenisca	LD	2,03 - 3,44	2,70	0,15	0,02	291	Anisotropo
ALT-7 231,50	Arenisca	LD	1,85 - 3,48	2,04; 2,80	0,41	0,17	34	Anisotropo
ALT-7 231,50	Arenisca	PSD	1,76 - 3,35	2,60	0,24	0,06	299	Anisotropo
ALT-7 233,70	Arenisca	LD	1,16 - 3,63	1,47; 2,69	0,38	0,14	228	Isotropo
ALT-7 283,50	Arenisca	LD	2,28 - 3,25	2,74	0,15	0,02	302	Anisotropo
ALT-7 297,50	Arenisca	LD	2,53 - 3,61	3,22	0,15	0,02	224	Anisotropo
ALT-9 160,60	Filón de calcita	LD	2,49 - 3,33	3,02	0,16	0,03	34	Isotropo
Jugo								
FV-1	Arenisca	LD	1,01-1,46	-	0,13	0,02	39	Isotropo
DM-03-02	Brecha dolomítica (ZCT)	PR	1,38 - 1,77	1,62	0,08	0,01	90	Isotropo
Aperregui								
DM-05-04	Brecha dolomítica (ZCT)	PR	3,21 - 3,71	3,50	0,08	0,01	299	Isotropo
Diapiro de Orduña								
Artomaña								
DO-01-01	Brecha dolomítica	LD	1,07 - 1,38	1,24	0,05	0,01	197	Isotropo
Montaleón								
DO-03-02	Dolomía	LD	2,53 - 4,36	-	0,47	0,22	14	Isotropo
DO-03-06	Dolomía	LD	3,15 - 4,53	3,54	0,24	0,06	87	Isotropo
Paúl								
DO-04-NI	Lutitas negras	PSD	0,42 - 5,39	1,94	0,77	0,60	506	Isotropo
DO-04-NS	Lutitas negras	PSD	0,61 - 4,67	2,54	0,88	0,88	193	Isotropo
Muestras Fm Valmaseda alejadas de diapiros								
FV-22	Arenisca	LD	3,07 - 4,65	3,67	0,26	0,07	140	Anisotropo
Diapiro de Villasana de Mena								
Concejero								
VM-02-03	Arenisca	LD	0,53 - 1,01	0,71	0,08	0,01	73	Isotropo
VM-02-03	Arenisca	PSD	0,51 - 1,45	0,99	0,12	0,02	259	Isotropo
San Juan								
VM-02-10B	Arenisca	LD	0,20 - 2,02	0,56; 1,22	0,41	0,17	206	Isotropo
VM-02-10B	Arenisca	PSD	0,14 - 2,01	0,43; 1,40	0,49	0,24	203	Isotropo

Tabla 5.1. Reflectancia aleatoria en betunes (BR₀) en muestras de los diapiros de Murguía, Orduña y Villasana de Mena. PSD= Preparación con Separación Densimétrica; LD= Lámina Delgada; PR= Probeta.

(n=197), comparable a la del indicio de Jugo (diapiro de Murguía). En la localidad de Paúl, las partículas de materia orgánica concentradas a partir de las lutitas negras presentan unas medianas de 1,94% (nivel inferior, n=506) y 2,54% (nivel superior, n=193). El histograma (ver Apéndice 5-3) muestra una distribución muy amplia (desviación estándar de 0,81, varianza de 0,65), lo que podría indicar una mezcla de varias poblaciones de betunes, o bien la existencia de algún proceso (alteración subaérea, por ejemplo) que ha modificado la reflectancia de los betunes dando como resultado una gran variabilidad de la misma.

5.6.3.2.3. Diapiro de Villasana de Mena

En los dos indicios de este diapiro, se han estudiado las reflectancias del betún *in situ* (en lámina delgada) y en preparaciones elaboradas por separación densimétrica, con resultados comparables entre ellos. En el indicio de Concejero, la mediana en la separación densimétrica es de 0,99% (n=259), mientras que en la lámina es algo más baja, de 0,71% (n=73).

Durante el estudio petrográfico se advirtió la presencia de varias poblaciones de betunes en el indicio de San Juan. A pesar de ello, la más abundante presenta una reflectancia con una mediana de 0,43% en la separación densimétrica y de 0,56% en la lámina delgada. En conjunto, son valores de menor magnitud que los del indicio de Concejero. En promedio, los datos obtenidos a partir de la lámina delgada son algo menores debido al importante contraste de durezas entre el encajante detrítico y los betunes, que dificulta la obtención de un pulido de calidad en los betunes.

5.6.3.2.4. Muestras alejadas de los diapiros

Se estudió la reflectancia en la muestra FV-22, próxima a la falla y la mineralización de Barambio, y se obtuvo un valor medio relativamente elevado, de 3,70% (n=140). Se trata de la muestra con una anisotropía muy manifiesta.

5.6.3.3. Conclusiones del estudio de la reflectancia

Se ponen de manifiesto diferencias en el valor de la reflectancia entre indicios próximos. Dado que la reflectancia en macerales y sustancias orgánicas, como el betún, es una propiedad que depende del grado de madurez térmico, si los betunes que se han estudiado hubieran sido sometidos a un evento térmico regional (por enterramiento) cabría esperar una reflectancia similar en todos los indicios. Sin embargo, se comprueba que en localidades de un mismo diapiro, situados a menos de 10 km unas de otras, la reflectancia es significativamente diferente. Por lo tanto, hay que suponer que existieron anomalías térmicas locales, que actuaron con diferente intensidad en las distintos puntos del entorno peridiapírico.

5.6.4. Fluorescencia UV

La irradiación con luz ultravioleta (UV) puede inducir fluorescencia en betunes sólidos y en inclusiones fluidas de petróleo, así como en macerales como la liptinita o la vitrinita. La fuente de luz UV es una lámpara de mercurio o xenon a alta presión, que irradia la muestra con una longitud de onda determinada mediante filtros (normalmente 350-410 nm) (Gize, 2000). El color de la fluorescencia depende de la composición de

los hidrocarburos aromáticos, que a su vez reflejan el origen de la materia orgánica y el grado de maduración térmica. En el caso particular de los betunes, la fluorescencia UV es inversamente proporcional a la reflectancia, siendo menos fluorescentes cuanto mayor es la madurez, y dejando de ser fluorescentes cuando su estado de maduración equivale a la vitrinita con 1,3% de reflectancia (Gize, 2000). De acuerdo con la correlación de Jacob (1989), la BR₀ equivalente a este límite sería 1,5%, mientras que con la correlación de Landis y Castaño (1995), sería de 1,0%. En consecuencia, de entre las muestras estudiadas en este trabajo, las únicas que podrían presentar fluorescencia son las de Villasana de Mena. No obstante, el estudio de este parámetro que se llevó a cabo con el equipamiento del ISTO reveló que las muestras de Concejero y de San Juan no presentan fluorescencia. Se deduce que se debió producir algún tipo de evento que eliminó los componentes volátiles. Podría tratarse de alteración meteórica, ya que las muestras de Villasana de Mena fueron tomadas en afloramiento. En cuanto a las muestras de Barambio y de los diapiros de Orduña y Murguía, y tal como era de esperar dado su elevado valor de reflectancia, no presentaron fluorescencia en ningún caso.

5.7. Pirólisis Rock-Eval

5.7.1. Introducción

A partir de los años 70, la caracterización de la materia orgánica en las rocas se lleva cabo mediante distintos métodos de pirólisis, siendo el denominado Rock-Eval (Espitalié et al., 1977) el más destacado de ellos. Este método consiste en el calentamiento programado en una atmósfera inerte (He o N₂) de una pequeña cantidad (alrededor de 100 mg) de muestra triturada. Los parámetros que se obtienen corresponden a los picos S₁, S₂, S₃ y S₄ (figura 5.3). El pico S₁ corresponde a los hidrocarburos libres, que se volatilizan antes de los 300°C, mientras que los picos S₂ y S₃ indican, respectivamente, los hidrocarburos y los compuestos con oxígeno (CO₂) liberados durante el *cracking* de la materia orgánica insoluble (kerógeno, resinas y asfaltos) de la roca entre los 300 y los 600°C. El pico S₄ se obtiene mediante la oxidación en atmósfera de aire, en un segundo horno, del carbono orgánico residual después de la pirólisis. La magnitud de los picos se obtiene integrando sus áreas, y las unidades corresponden a mg de hidrocarburos por g de muestra en los dos primeros y mg de CO₂ por g muestra en los dos últimos. Otro parámetro importante es la T_{max} (°C), calculada a partir de la temperatura a la que se produce la máxima liberación de hidrocarburos durante la pirólisis (pico S₂). Es un parámetro indicador de la madurez de la muestra, de manera que cuanto mayor sea la T_{max}, mayor será la madurez. El Carbono Orgánico Total (*Total Organic Carbon, TOC*) se estima en función del pico S₄. Otros parámetros habituales son el HI, índice de Hidrógeno (mg HC / g TOC) y el IO índice de Oxígeno (mg CO₂ / g TOC), que dependen, respectivamente, del área de los picos S₂ y S₃ (Espitalié et al., 1986). Tras ser proyectados en diagramas HI-OI y HI-T_{max}, estos parámetros proporcionan información sobre la fuente del kerógeno original y la historia térmica de la materia orgánica (Simoneit y Gize, 2000)

El Rock-Eval es una técnica rutinaria desde hace 20 años, y en lo esencial, no ha cambiado durante todo este tiempo. Sin embargo, las sucesivas versiones han ido introduciendo mejoras. La última versión se denomina Rock-Eval 6, y entre las innovaciones incorporadas destacan la determinación *on-line* de manera continua de CO y CO₂ y la ampliación de los rangos de temperatura en la pirólisis y la oxidación (Lafargue et al., 1998). En las versiones anteriores, el CO₂ era atrapado y medido a

posteriori, cuantificando así S_3 pero no la temperatura a la que se producía. Por otro lado, el CO no era medido. En el Rock-Eval 6, la medición del CO y el CO₂ durante la pirólisis y la oxidación permite distinguir el tipo de kerógeno, así como la cantidad de Carbono procedente de la descomposición de la matriz mineral. También permite calcular el Índice de Oxígeno (OI_{RE6}), definido como los mg de CO₂ en relación con los g de TOC, que en las anteriores versiones no podía ser calculado. Una consecuencia lógica de ello ha sido, además, el aumento del rango de temperaturas, que en las versiones anteriores iba de 180 a 600°C. El límite superior quedaba fijado en 600°C, para evitar la descomposición de la calcita y la dolomita, ya que esto habría introducido un error en la estimación del CO₂. Sin embargo, este límite de temperatura no permite degradar completamente la materia orgánica más refractaria (petróleos pesados, coke, betunes sólidos) o la perteneciente al tipo III (continental), que en ocasiones no se degradan totalmente a 600°C. Esto introducía errores en la determinación del pico S_2 y el TOC, que eran subestimados. En cambio, el método Rock-Eval 6 permite distinguir el C procedente de la descomposición de los carbonatos, y se ha podido aumentar el límite superior a 850°C, mejorando la combustión de la materia orgánica. Por otro lado, el límite inferior ha disminuido a 100°C, lo que permite estudiar mejor los componentes más ligeros y volátiles.

Con el fin de evaluar y comparar el grado de madurez de los betunes sólidos, se ha llevado a cabo el análisis mediante pirólisis Rock-Eval de diversas muestras de betunes. Siempre que se ha podido, se han elegido las mismas muestras que en el estudio de la reflectancia, ya que ambas técnicas son complementarias, siendo deseable aplicarlas de manera conjunta. Por otro lado, para realizar análisis Rock-Eval, y tal como señalan Leventhal y Giordano (2000), es preferible evitar las muestras tomadas en superficie, ya que la materia orgánica podría estar parcialmente oxidada. Sin embargo, sólo se cuenta con muestras de sondeo en el indicio de Altube. Los resultados se presentan en la tabla 5.2.

5.7.2. Resultados

5.7.2.1. Diapiro de Murguía

Un buen número de las muestras estudiadas proceden del indicio de Altube, y en particular del sondeo Altube-7. Las ocho muestras de dicho sondeo proporcionaron valores de T_{max} entre 616 y 632°C (tabla 5.2). Por otro lado, tanto la muestra ALT-CM, recogida en escombrera de Altube, como la FV-6, procedente del Nivel Anóxico de Altube (tramo de lutitas negras correspondientes al segmento inferior de la Fm. Valmaseda, ver localización en la figura 3.1) presentan valores de T_{max} comparables a los anteriores, de 602 y de 613°C, respectivamente. También hay que señalar que un buen número de muestras no han proporcionado ningún resultado. En algunos casos, esto se debe a la ausencia de materia orgánica, pero en otros podría corresponder a un estado de maduración excesivo, de manera que al finalizar la pirólisis la combustión todavía no habría tenido lugar.

En el indicio de Aperregui se ha estudiado un betún asociado a la dolomita III, así como los clastos de la brecha. En el caso del betún, el valor de T_{max} es de 620°C, siendo comparable a los obtenidos en Altube. Por otro lado, el resultado nulo obtenido en los clastos indicaría la ausencia de materia orgánica en los mismos.

Muestras	Litología	Tmax (°C)	TOC (%)	IH	OI
Diapiro de Murguía					
Altube					
ALT-NM	Arenisca	-	0,2	-	-
DM-01-3	Arenisca	602	7,0	7	15
ALT-7 159,95	Lutitas	-	1,4	-	-
ALT-7 189,20	Lutitas	627	3,4	4	13
ALT-7 193,75	Arenisca	-	0,2	-	-
ALT-7 197,50	Arenisca	-	0,0	-	-
ALT-7 207,00	Lutitas	-	4,3	-	-
ALT-7 210,00	Arenisca	-	0,0	-	-
ALT-7 211,80	Arenisca	616	5,0	5	7
ALT-7 213,60	Lutitas	624	4,2	2	7
ALT-7 218,90	Lutitas	629	1,3	2	18
ALT-7 221,75	Lutitas	632	2,3	2	14
ALT-7 228,30	Betún	620	82,3	12	0
ALT-7 231,50	Arenisca	627	1,5	1	12
ALT-7 233,70	Arenisca	-	0,8	-	-
ALT-7 234,00	Arenisca	-	0,2	-	-
ALT-7 236,15	Lutitas	630	1,1	2	26
ALT-7 273,40	Lutitas	-	0,6	-	-
ALT-7 276,20	Dolomía	-	0,6	-	-
ALT-7 297,50	Arenisca	-	1,0	-	-
ALT-7 313,25	Arenisca	-	0,5	-	-
ALT-7 318,90	Lutitas	-	1,1	-	-
FV-6	Nivel anóxico	613	0,9	8	72
Jugo					
DM-03-02	Betún	483	63,3	105	3
DM-03-02	Dolomía	-	0,1	-	-
Aperregui					
DM-05-04	Betún	637	84,0	6	9
DM-05-04	Clasto de dolomía	-	0,3	-	-
Diapiro de Orduña					
Montaleón					
DO-03-06	Dolomía	-	0,2	-	-
DO-03-02	Dolomía	-	0,2	-	-
La Antigua					
DO-02-04	Dolomía	-	0,3	-	-
Artomaña					
DO-01-01	Betún	504	44,0	114	3
DO-01-01	Clasto de caliza	-	0,1	-	-
DO-01-01	Dolomía	-	0,0	-	-
Paúl					
DO-04-NI	Lutitas negras	-	0,3	-	-
Muestras Fm Valmaseda alejadas de diapiros					
FV-19	Arenisca	-	0,1	-	-
FV-17	Arenisca	-	0,0	-	-
FV-18	Arenisca	-	0,0	-	-
FV-21	Arenisca	630	1,2	2	16
Diapiro de Villasana de Mena					
Concejero					
VM-02-03	Arenisca	446	2,51	180	16
San Juan					
VM-02-10B	Arenisca	431	0,96	155	31

Tabla 5.2: Datos de Rock-Eval en muestras de los diapiros de Murguía, Orduña y Villasana de Mena, y de la falla de Barambio. Las muestras con resultados negativos están referidos con un guión.

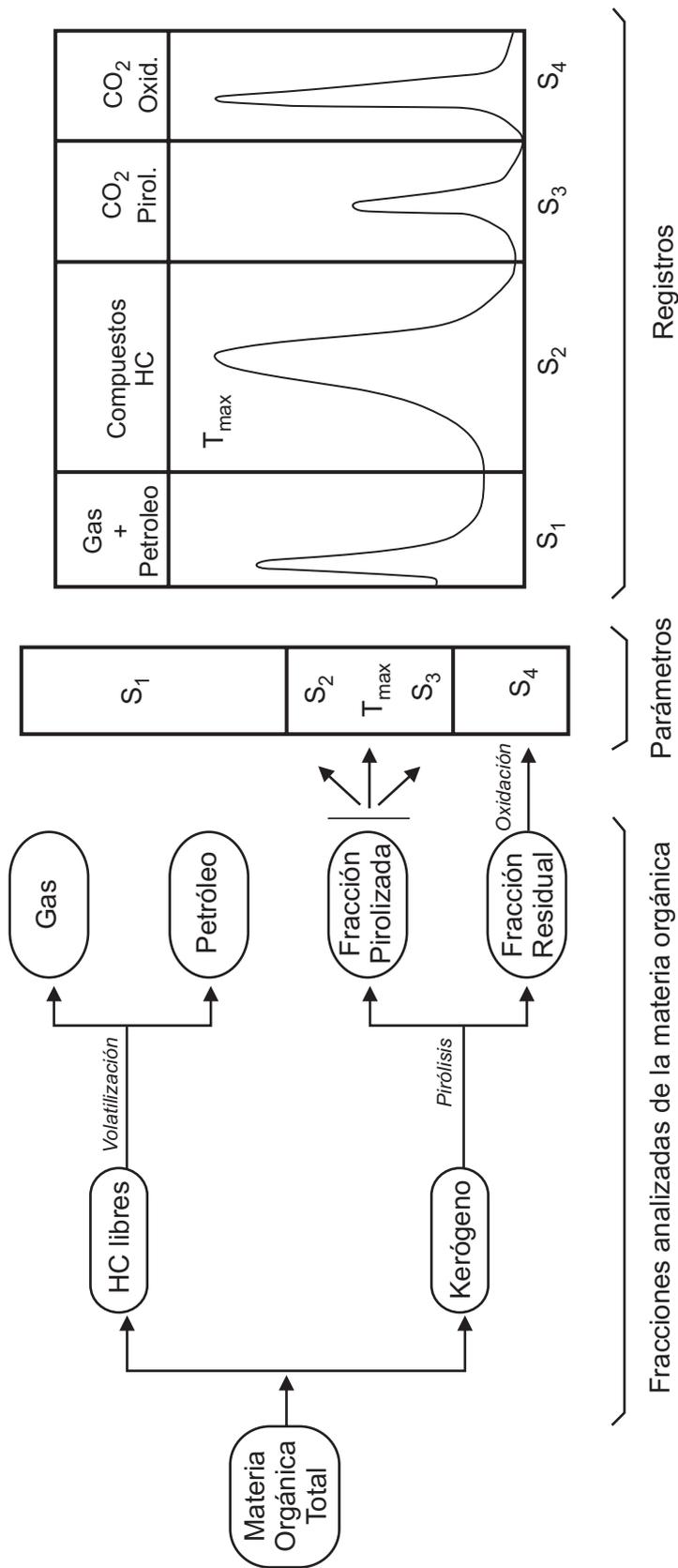


Figura 5.3: Diagrama general que muestra las diferentes fracciones de la materia orgánica total incluida en las rocas analizadas, los parámetros correspondientes y su registro (Lafargue et al., 1998).

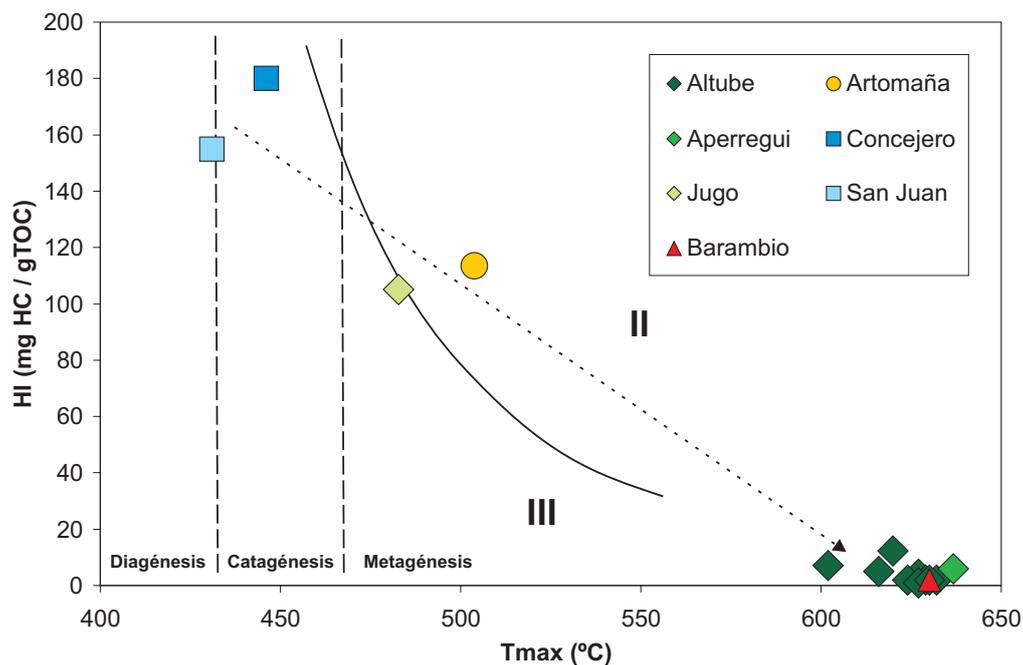


Figura 5.4: Diagrama T_{max}-HI. Se observa una secuencia de maduración térmica que va de las muestras de Concejero y San Juan a las de Altube, Jugo y Barambio.

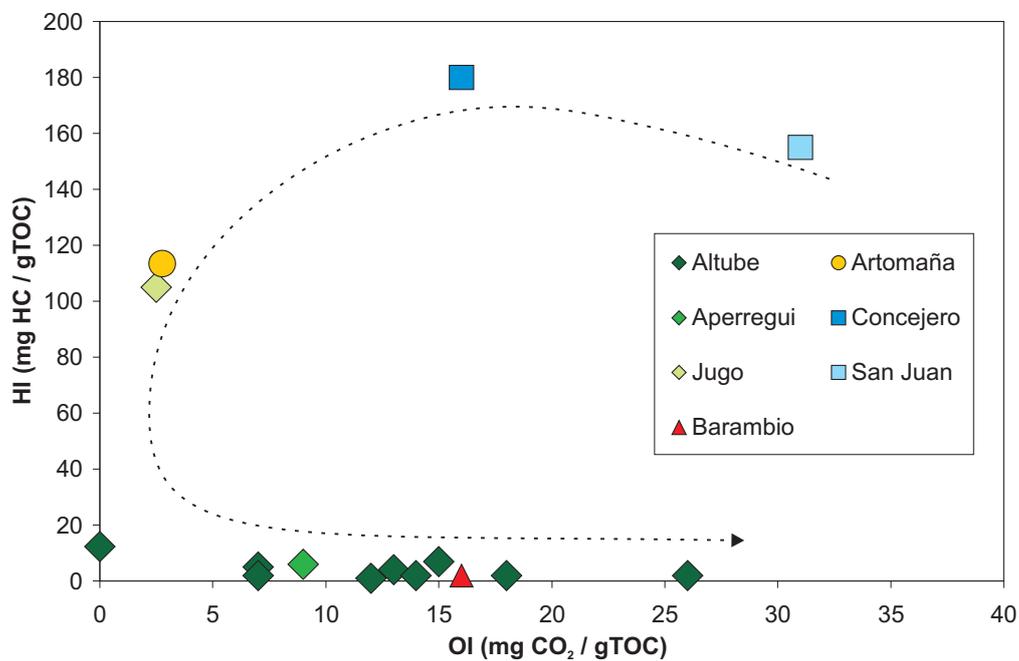


Figura 5.5: Diagrama OI-HI. Los resultados trazan una secuencia de maduración térmica.

En el indicio de Jugo se han analizado betunes y clastos de las brechas. En el primer caso, la T_{\max} es de 485°C, mientras que en los clastos, como ya sucedió en Aperregui, el resultado es nulo debido probablemente a la ausencia de materia orgánica. Llama la atención que, si bien la T_{\max} en los betunes de Altube y Artomaña es equivalente, en Jugo es significativamente menor. Este resultado es consistente con el obtenido en el estudio de la reflectancia.

5.7.2.2. Diapiro de Orduña

El análisis de los betunes en las brechas de Artomaña, proporcionó una T_{\max} de 506°C. El análisis de los clastos de la brecha, así como de la roca no brechificada en el mismo indicio, dio resultados nulos, lo que se interpreta como ausencia de materia orgánica. A pesar de no haber encontrado cantidades significativas de betún en los indicios de Montaleón y La Antigua, se analizaron las dolomías encajantes, porque su color oscuro parece indicar la presencia de materia orgánica dispersa. Sin embargo, no se obtuvieron resultados, lo que tal vez pueda significar que la materia orgánica está sobremadurada.

También se estudió una muestra de lutitas negras correspondiente al nivel anóxico inferior de Paúl. A pesar de la abundante materia orgánica presente, confirmada en el estudio petrográfico, el resultado del análisis resultó infructuoso, algo que era de esperar ya que las muestras se recogieron en afloramiento, y probablemente han sufrido procesos de meteorización.

5.7.2.3. Diapiro de Villasana de Mena

En el diapiro de Villasana de Mena, se analizaron muestras correspondientes a los indicios de Concejero y San Juan, obteniéndose una T_{\max} de 446 y 431°C, respectivamente.

5.7.2.4. Muestras de la Fm Valmaseda alejadas de los diapiros

Durante el estudio petrográfico de la materia orgánica, las muestras FV-2B, FV-16, FV-17, FV-18 y FV-19 (ver fig 3.1 para localización) no se observó presencia de materia orgánica. El resultado negativo de los análisis Rock Eval confirma esta evidencia. En cambio, la muestra FV-21 (equivalente a FV-22, usada en el estudio de la reflectancia) es rica en betunes, para los que se han obtenido una T_{\max} de 630°C, valor comparable a los de Altube y Aperregui, en el diapiro de Murguía.

5.7.3. Gráficos T_{\max} -IH y OI-HI

Durante el proceso de maduración, de manera paralela al aumento de la reflectancia, los betunes pierden los componentes volátiles, lo que se traduce en una deshidrogenación, y un aumento del contenido en oxígeno (Jacob, 1989). Ello se puede observar de manera gráfica en las proyecciones T_{\max} -HI (figura 5.4) y OI-HI (figura 5.5). En ellas, se pone de manifiesto una secuencia de maduración térmica, en la que se distinguen tres tipos de comportamiento:

a) Muestras situadas al inicio de la catagénesis, o ventana del petróleo (*oil window*). Corresponden a los indicios de Concejero y San Juan, en el diapiro de Villasana de Mena.

- b) Muestras situadas en la zona de la metagénesis. Corresponden a los indicios de Artomaña (diapiro de Orduña) y Jugo (diapiro de Murguía). Se trata de muestras muy maduras, que han dejado atrás el límite petróleo-gas (figura 5.4).
- c) Muestras sobremaduradas, correspondientes a los indicios de Altube y Aperregui (diapiro de Murguía) y al afloramiento de la Falla de Barambio.

Esta secuencia de maduración cubre un rango muy amplio, desde el inicio de la catagénesis hasta los últimos estadios de la metagénesis. Teniendo en cuenta la proximidad de las muestras entre sí, esto representa un elevado gradiente térmico en un espacio reducido.

Los gráficos T_{\max} -HI y OI-HI pueden ser útiles para establecer, de manera orientativa, el origen de la materia orgánica. Sin embargo, la proyección en el campo del tipo III de las muestras estudiadas no indica necesariamente un origen terrestre de la misma. Podría ser que, efectivamente, los bajos contenidos en hidrógeno de los betunes fueran debidos a una materia orgánica original poco hidrogenada. Pero también podría ser que los betunes (o sus precursores) hubieran perdido el hidrógeno durante un proceso de alteración térmica. Las anomalías en la T_{\max} y la reflectancia parecen confirmar la existencia de eventos térmicos locales, que justificarían por sí solos la deshidrogenación de las muestras. El hecho de haber recogido algunas de las muestras en afloramientos también ha podido contribuir a este resultado, ya que los procesos de meteorización contribuyen a oxidar la materia orgánica. En consecuencia, los gráficos T_{\max} -HI y OI-HI no resultan indicativos, en nuestro caso, del origen de la materia orgánica.

5.8. Discusión y conclusiones

La información proporcionada por la materia orgánica asociada a los depósitos peridiapíricos estudiados puede resumirse en los siguientes puntos:

- Se trata de betunes sólidos originados a partir de hidrocarburos líquidos, como evidencian las texturas fluidales. En particular, resulta notable que la Fm Valmaseda sólo aparece impregnada con betún en el entorno peridiapírico y en las proximidades de la falla de Barambio.
- La sobremaduración y solidificación de los hidrocarburos líquidos habría tenido lugar antes o durante la formación de los depósitos de Zn-Pb, como sugieren las fracturas y vesículas rellenas por sulfuros, sulfatos y carbonatos.
- La madurez de las muestras de betún, deducida a partir de la medida de la reflectancia y los datos de Rock-Eval, cubre un amplio rango de estadios, que van desde el inicio de la catagénesis hasta el final de la metagénesis. Si la maduración térmica de los betunes hubiera tenido lugar por enterramiento, cabría esperar unas características homogéneas en todas las localidades, dada la proximidad entre ellas. En consecuencia, hay que suponer una maduración causada por anomalías térmicas locales. Resulta verosímil asociar dichas anomalías con la circulación de los fluidos hidrotermales relacionados con las mineralizaciones.
- Existen evidencias de que los hidrocarburos habrían podido tener un papel activo en la génesis de los depósitos e indicios peridiapíricos de Murguía, Orduña y Villasana de Mena, tal como sugiere la asociación espacial de betunes y sulfuros. Además, de

manera ocasional, algunas texturas sugieren la cristalización de sulfuros a partir de betunes (ver foto 5.32). El papel de la materia orgánica como agente reductor del sulfato está ampliamente documentado (ver referencias en Disnar y Sureau, 1990 y Warren, 1999). Los valores de la $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos, tal como se verá en el Capítulo 7, también apoyan esta idea.

- Hubiera sido interesante conocer el origen de los hidrocarburos. Para obtener información sobre la roca madre hubiera sido necesario analizar los biomarcadores, pero resulta imposible en las muestras que se han trabajado. La mayoría están sobremaduradas, y las que *a priori* ofrecen un mayor potencial (muestras de Villasana de Mena), han sido meteorizadas. En ambos casos, eso implica la pérdida de los compuestos biomarcadores. Como alternativa, el estudio de las resinas y asfaltenos aportaría información sobre la roca madre, ya que estos componentes son relativamente resistentes a la alteración. No obstante, este tipo de estudio queda fuera de los objetivos iniciales de este trabajo, pero no se descarta como línea de investigación para el futuro.

Capítulo 6.

Estudio de los fluidos asociados a las mineralizaciones

6.1 Introducción y objetivos

Las inclusiones fluidas son evidencias directas de los fluidos mineralizantes. Su estudio puede aportar información clave sobre el origen de las mineralizaciones, así como las condiciones de presión y temperatura propias del momento en que tuvo lugar la precipitación mineral. Las principales técnicas utilizadas han sido las mediciones microtermométricas, complementadas con espectrometría Raman, y el análisis mediante *crush-leach*.

6.2. Estudio de las inclusiones fluidas

El estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas se realizó en una platina Linkam THMS-600 del Departamento de Geología de la Universitat Autònoma de Barcelona, calibrada con inclusiones fluidas de agua destilada y CO₂ puro. La reproducibilidad de las medidas por debajo de 0°C es de $\pm 0,2^\circ\text{C}$, y de $\pm 2^\circ\text{C}$ para las temperaturas de homogenización. Las temperaturas de fusión del hielo y la hidrohalita han sido determinadas siguiendo el método de congelación secuencial de Haynes (1985). Durante el estudio microtermométrico se puso de manifiesto la presencia de clatratos y de hidrocarburos en algunas de las inclusiones. La composición de los mismos ha sido estudiada en el servicio de espectrometría Raman de los Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona, usando un espectrómetro dispersivo Jobin-Yvon T64000, acoplado a un microscopio óptico Olympus BH2. La fuente de excitación utilizada corresponde a un láser de argón coherente Innova 306. La longitud de onda del láser es de 514,5 nm y su potencia sobre la muestra entre 1 y 5 mW. Se utilizaron los objetivos 50x y 100x.

6.2.1. Microtermometría

Se han estudiado 322 inclusiones fluidas, en 14 secciones pulidas a doble cara correspondientes a otras tantas muestras del entorno peridiapírico de Murguía y Orduña, así como de la localidad de Barambio. La mayoría de las mediciones se han realizado en esfalerita procedente de Altube (n=43), Aperregui (n=34), Jugo (n=23), Paúl (n=67), Montaleón (n=46) y Barambio (n=11). Concretamente, se trata principalmente de Esfalerita I en filones, venillas y mineralizaciones masivas. La esfalerita diseminada sólo ha podido ser estudiada en Montaleón y Paúl, ya que en las demás localidades los cristales diseminados son demasiado pequeños como para obtener preparaciones microtermométricas adecuadas. Tampoco fue posible realizar mediciones en la esfalerita de Belunza y Mina de Vila debido a la falta de transparencia. También se han realizado mediciones en cuarzo procedente de Altube (n=56) y Barambio (n=4), en barita de Iturlum (n=28) y calcita de Altube (n=10). Se ha intentado realizar mediciones en la calcita de La Antigua y la dolomita de Artomaña, pero las inclusiones no superaban los 5µm. Los datos obtenidos están recogidos en la tabla 6.1 y en las figuras 6.2, 6.3 y 6.4.

Más del 90% de las inclusiones fluidas observadas en esfalerita son bifásicas (líquido + vapor) a temperatura ambiente, con un grado de relleno ($F=V_{\text{líquido}}/V_{\text{total}}$) de 0,90 a 0,95. De manera ocasional se han observado inclusiones fluidas monofásicas, formadas por fase líquida. La mayoría de las inclusiones son primarias, con un tamaño típico menor de 20 µm, aunque se han medido algunas de 40-50 µm, y aparecen alineadas siguiendo bandas de crecimiento (puestas de manifiesto por cambios en el color de la esfalerita). Con frecuencia, muestran morfologías regulares, correspondientes a cristales negativos (figura 6.1A). En Paúl, también existen inclusiones monofásicas, bifásicas y trifásicas, con morfologías irregulares y planas, que incluyen una fase líquida no acuosa, probablemente hidrocarburos; estas inclusiones han sido interpretadas como secundarias. En todos los casos las inclusiones con hidrocarburos se localizan en un mismo plano, como consecuencia de la recristalización de inclusiones mayores.

6.2.1.1. Diapiro de Murguía

6.2.1.1.1. Indicio de Altube

La mayoría de las inclusiones de Altube estudiadas corresponden a esfalerita I procedente de pequeños filones y de los sulfuros masivos, y sólo una de las muestras es de esfalerita II. Sin embargo, y de acuerdo con los datos microtermométricos, no existen diferencias relacionadas ni con el tipo de esfalerita ni con la morfología de la mineralización. En menor proporción también se han obtenido datos en cuarzo y calcita. Las temperaturas eutécticas de las inclusiones en esfalerita van de -61 a -38°C, con una media de -55°C (n=27). En las inclusiones del cuarzo y la calcita, las temperaturas de primera fusión son algo superiores, entre -50 y -31°C, con una media de -42°C (n=52). En la mayoría de las inclusiones, el hielo es la última fase que se funde (n=97), y se pueden distinguir tres grupos de temperaturas de fusión (T_{mi}): uno alrededor de -25°C, otro entre -20 y -16°C medidas principalmente en cuarzo, y otro grupo minoritario (n=4) entre -4 y -2°C. Como se expondrá más adelante, existen dudas sobre la naturaleza de este último grupo. En algunas muestras (n=4) la última fase en fundir es hidrohalita ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), con temperaturas de fusión (T_{mhh}) de -19,7 a -17,6°C.

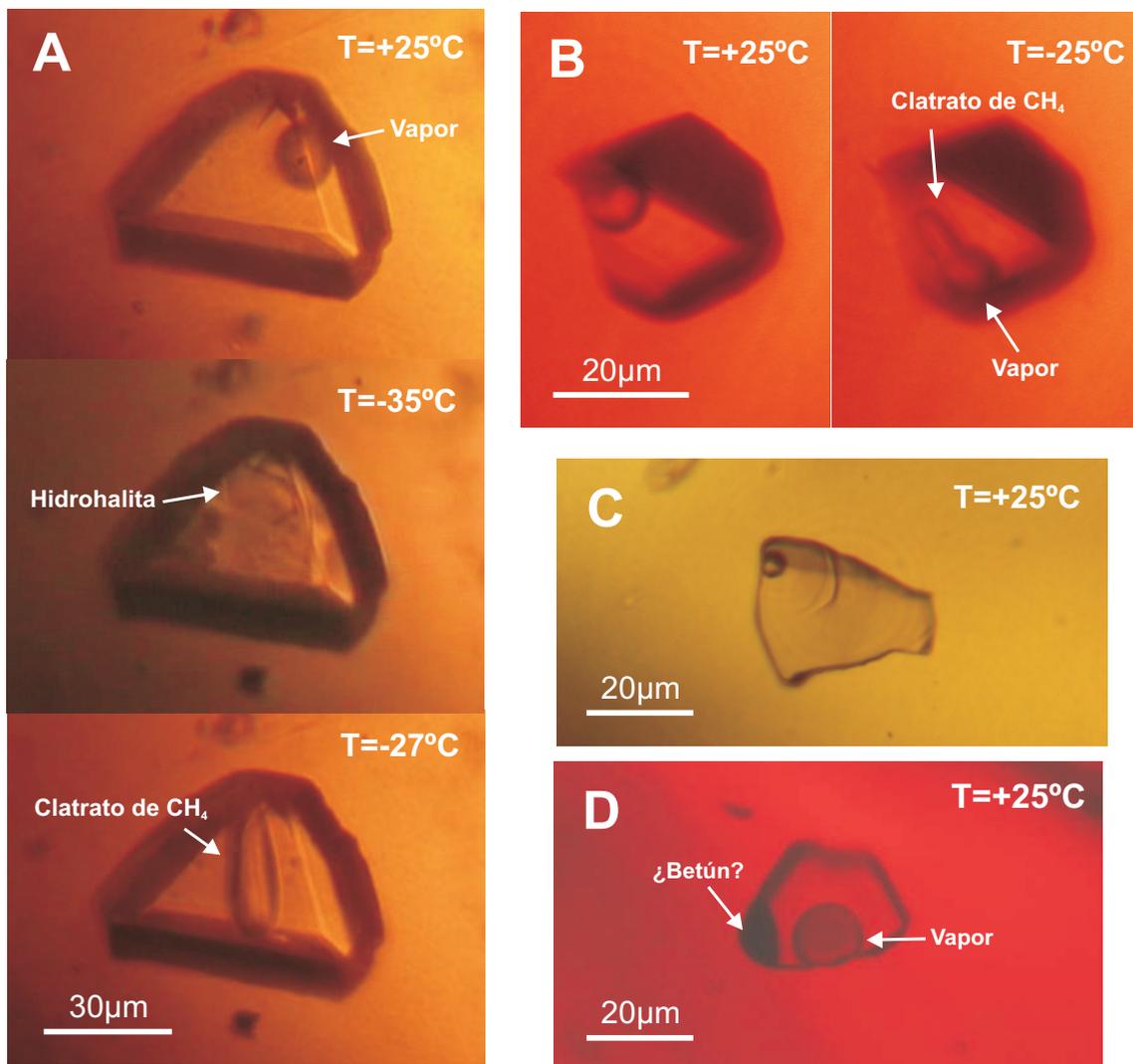


Figura 6.1: Inclusiones fluidas. A: Montaleón, muestra DO-03-06; B: Aperregui, muestra DM-05-01; C: Paúl, muestra DM-04-01; D: Barambio, muestra DBA-01-01.

Muestra	Mineral	Localidad	T _h (°C)			T _{mi} (°C)			T _{mhh} (°C)					
			Min.	Media	Max.	n	Min.	Media	Max.	n	Min.	Media	Max.	n
Diapiro de Murguía														
ALT-2_198,30	Esfalerita I	Altube	164	174	184	2	-19,7	-17,2	-15,9	4	-	-	-	-
ALT-2_198,30	Cuarzo	Altube	144	177	207	7	-24,1	-12,4	-2,8	8	-	-	-	-
ALT-3_040,90	Esfalerita	Altube		264		1	-	-	-	-	-19,7	-18,9	-17,6	4
ALT-3_040,90	Calcita I	Altube					-18,7	-16,5	-12,7	10	-	-	-	-
ALT-6_209,60	Esfalerita II	Altube	145	219	295	10	-27,5	-22,7	-8,2	18	-	-	-	-
ALT-7_233,10	Esfalerita II	Altube	180	201	220	4	-24,9	-23,4	-19,1	11	-	-	-	-
ALT-7_312,75	Cuarzo	Altube	120	148	196	41	-24,3	-18,5	-5,6	46	-	-	-	-
DM-02-02	Barita	Iturium	160	204	240	7	-23,8	-10,7	-3,3	28	-	-	-	-
DM-03-01	Esfalerita I	Jugo	115	132	160	11	-27,0	-23,3	-17,0	13	-	-	-	-
DM-03-05	Esfalerita I	Jugo	126	154	175	6	-16,9	-13,0	-7,3	7	-	-	-	-
DM-05-01	Esfalerita I	Aperregui	150	182	202	17	-25,8	-22,4	-19,4	33	-	-	-	-
Diapiro de Orduña														
DO-03-04	Esfalerita I	Montaleón	175	180	184	2	-26,5	-22,5	-11,1	15	-	-15,3	-	1
DO-03-05	Esfalerita I	Montaleón	180	192	204	2	-22,1	-20,6	-16,7	9	-	-	-	-
DO-03-06	Esfalerita I	Montaleón	135	217	241	7		-25,5		1	-22,3	-17,8	-15,2	17
DO-04-01	Esfalerita II	Paúl	84	141	196	33	-25,8	-17,1	-8,9	44	-21,6	-16,1	-12,9	4
DO-04-01(HC)	Esfalerita I	Paúl	100	107	120	8	-23,4	-21,3	-18,5	9	-	-	-	-
DO-04-NI	Esfalerita I	Paúl	80	101	118	12	-25,1	-18,4	-11,9	13	-	-	-	-
Barambio														
DBA-1	Esfalerita	Barambio		180		1	-11,7	-11,0	-9,0	11	-	-	-	-
DBA-2	Cuarzo	Barambio	140	160	182	4	-6,6	-6,2	-6,0	3	-	-	-	-

Tabla 6.1: Datos de microtermometría para las inclusiones fluidas en los depósitos estudiados.

Además, en algunas inclusiones, tanto en esfalerita como en cuarzo, se ha observado la formación de clatratos, caracterizados por su típica morfología en huso y su estrecha relación espacial con la fase vapor (figura 6.1A y B). Su composición, determinada por Raman, corresponde a clatrato de metano. Se ha estimado que el error en el cálculo de la salinidad debido a la formación de estos clatratos es insignificante ya que en promedio, la salinidad deducida está por encima del 15% en peso equivalente de NaCl.

La temperatura de homogenización (T_h) presenta valores que van de 120 a 196°C, con una media de 148°C (n=41). Las temperaturas menores corresponden a inclusiones en cuarzo (tabla 6.1).

6.2.1.1.2. Indicio de Aperregui

Todas las medidas microtermométricas de Aperregui proceden de esfalerita I asociada a brechas. Las temperaturas de primera fusión van de -69 a -48°C, con un promedio de -54°C (n=24), similar a la obtenida en Altube. Los valores de la T_{mi} van de -25,8 a -19,4°C (n=33, tabla 6.1). Sin embargo, en la mayoría de ocasiones, la última fase en fundir no fue el hielo, sino el clatrato de metano (figura 6.1.B), a temperaturas entre -11,5 y -5,0°C (media de -7,7, n=14).

Los valores de las temperaturas de homogenización están entre 150 y 202°C, con una media de 182°C (n=17, tabla 6.1). En un buen número de inclusiones no fue posible medir la T_h , debido a que se produjeron decrepitaciones antes de que la burbuja de vapor se solubilizara en la fase líquida. Este comportamiento está en relación con la presencia de componentes volátiles.

6.2.1.1.3. Indicio de Jugo

Las medidas de Jugo se realizaron en esfalerita I asociada a brechas y a uno de los filones de potencia decimétrica. En las brechas, las temperaturas de primera fusión están entre -41 y -58°C, con una media de -49°C (n=13). La última fusión corresponde en todos los casos al hielo, con temperaturas entre -27,0 y -17,0°C (media -23,3°C, n=13). Las temperaturas de homogenización van de 115 a 160°C (media 132°C, n=11) (tabla 6.1). Las medidas en la esfalerita del filón dan temperaturas de primera fusión similares a las brechas, entre -59°C y -50°C (media -56°C, n=7). La última fase que funde también es el hielo, con valores de T_{mi} entre -16,9 y -7,3°C, siendo el promedio de -13,0°C (n=7). En cuanto a la Temperatura de homogenización, no se observan diferencias importantes entre la brecha y el filón, ya que en este último varían entre 126°C y 175°C, con un valor promedio de 154°C (n=6) (tabla 6.1).

6.2.1.1.4. Indicio de Iturlum

En el indicio de Iturlum los datos microtermométricos proceden exclusivamente de inclusiones en barita, concretamente de la población de cristales de mayor tamaño. La primera fusión tiene lugar a temperaturas entre -53 y -31°C, con una media de -42°C (n=27). La última fusión corresponde en todos los casos estudiados a hielo, con temperaturas entre -23,8 y -3,3 °C. La distribución de dichas temperaturas no es homogénea: hay una única medida de -23,8°C, una población de medidas entre -15,2 y -5,4°C, con una media de -11°C (n=24), y un tercer grupo de medidas (n=3) de -3,4°C. Las temperaturas de homogenización van de 160 a 240°C, con un promedio de 204°C

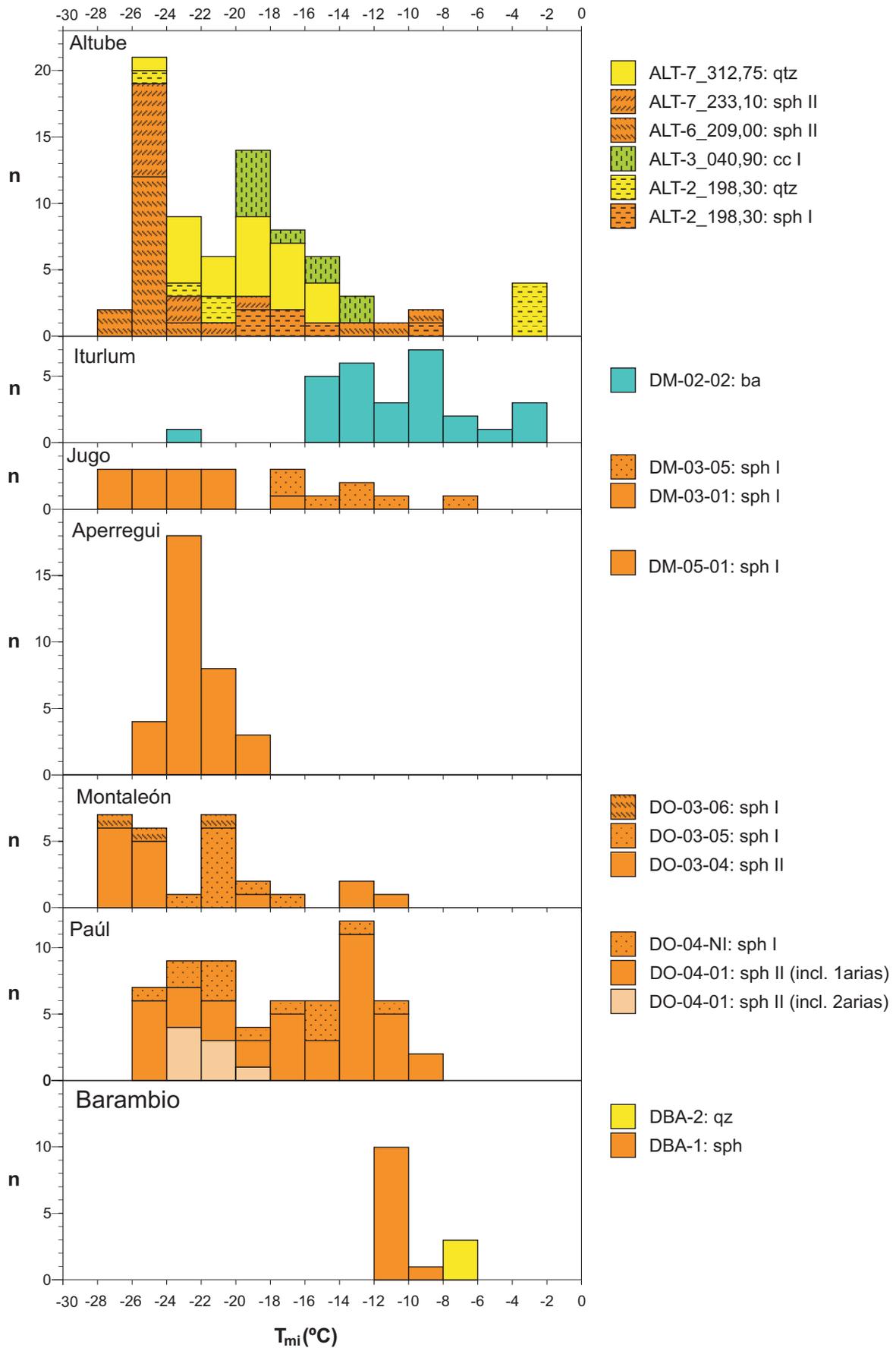


Figura 6.2: Histogramas con los valores de T_{mi} para las mineralizaciones estudiadas.

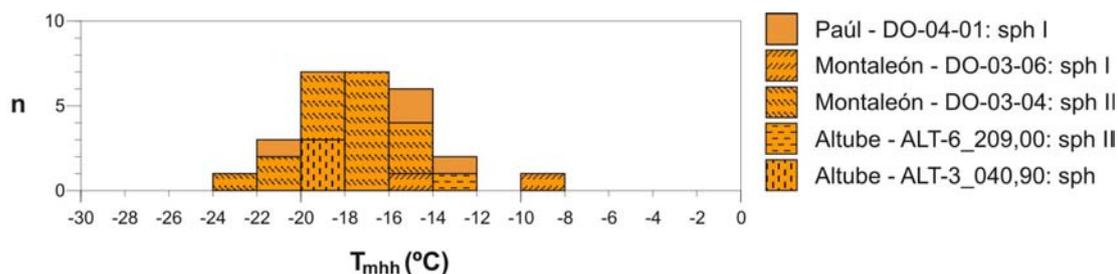


Figura 6.3: Histogramas con los valores de T_{mhh} para las mineralizaciones de los diapiros de Murguía y Orduña.

($n=7$). La mayoría de las inclusiones decrepitaron antes de la homogenización. Este fenómeno, junto al escaso número de datos obtenidos y su gran dispersión, hacen poco fiable la temperatura de homogenización para este indicio.

6.2.1.2. Diapiro de Orduña

6.2.1.2.1. Montaleón

La mayoría de medidas proceden de esfalerita I, pero también hay una muestra (DO-03-04) de esfalerita II. No se han encontrado diferencias significativas entre los dos tipos de esfalerita. La temperatura de primera fusión es similar en todas las muestras, con un valor promedio de -55°C ($n=20$). En las muestras DO-03-04 y DO-03-06 el hielo fundió antes que la hidrohálita, con unas T_{mi} entre $-26,5$ y $-11,1^{\circ}\text{C}$ ($n=16$), mientras que en la muestra DO-03-05 el hielo fue la última fase en fundir, entre $-22,1$ y $-16,7^{\circ}\text{C}$ ($n=9$) (figura 6.1.A). La última fase en fundir en la práctica totalidad de las muestras fue el clatrato de metano (figura 6.1A). Se detectó la presencia de hidrocarburos en algunas inclusiones, aunque la fluorescencia de la matriz de esfalerita impidió la determinación por Raman. Durante los ensayos de Raman, dichos hidrocarburos se degradaron, produciendo metano y un residuo carbonoso. Con frecuencia se produjo la decrepitación de las inclusiones al alcanzar temperaturas superiores a 120°C , lo que impidió obtener el valor de la T_h en la mayoría de las ocasiones. En total, se obtuvieron 8 medidas de T_h , con una amplia dispersión de valores que van de 135 a 241°C (tabla 6.1).

6.2.1.2.2. Paúl

En el indicio de Paúl se estudió la esfalerita I diseminada en las lutitas negras y la esfalerita II presente en los sulfuros masivos. En el primer caso, los cristales de mayor tamaño ($>1\text{mm}$) fueron separados a mano para ser englobados en resina y realizar una preparación para microtermometría. En la esfalerita II de los sulfuros masivos, se distinguieron inclusiones primarias bifásicas acuosas (figura 6.1C) y posiblemente inclusiones secundarias bifásicas con hidrocarburos. Para las primeras, las temperaturas de primera fusión se encuentran entre -57 y -40°C , con un promedio de -50°C ($n=43$), y para las segundas, entre -53 y -46°C , con un valor medio de -51°C ($n=9$). En las inclusiones acuosas, la última fase en fundir correspondió a hielo en la mayoría de ocasiones, con un rango de temperaturas entre $-25,8$ y $-8,9^{\circ}\text{C}$ (tabla 6.1), siendo la media de $-17,1^{\circ}\text{C}$ ($n=44$). En 4 inclusiones la última fusión correspondió a hidrohálita, con temperaturas entre $-21,6$ y $-12,9^{\circ}\text{C}$. En las inclusiones con hidrocarburos, el hielo

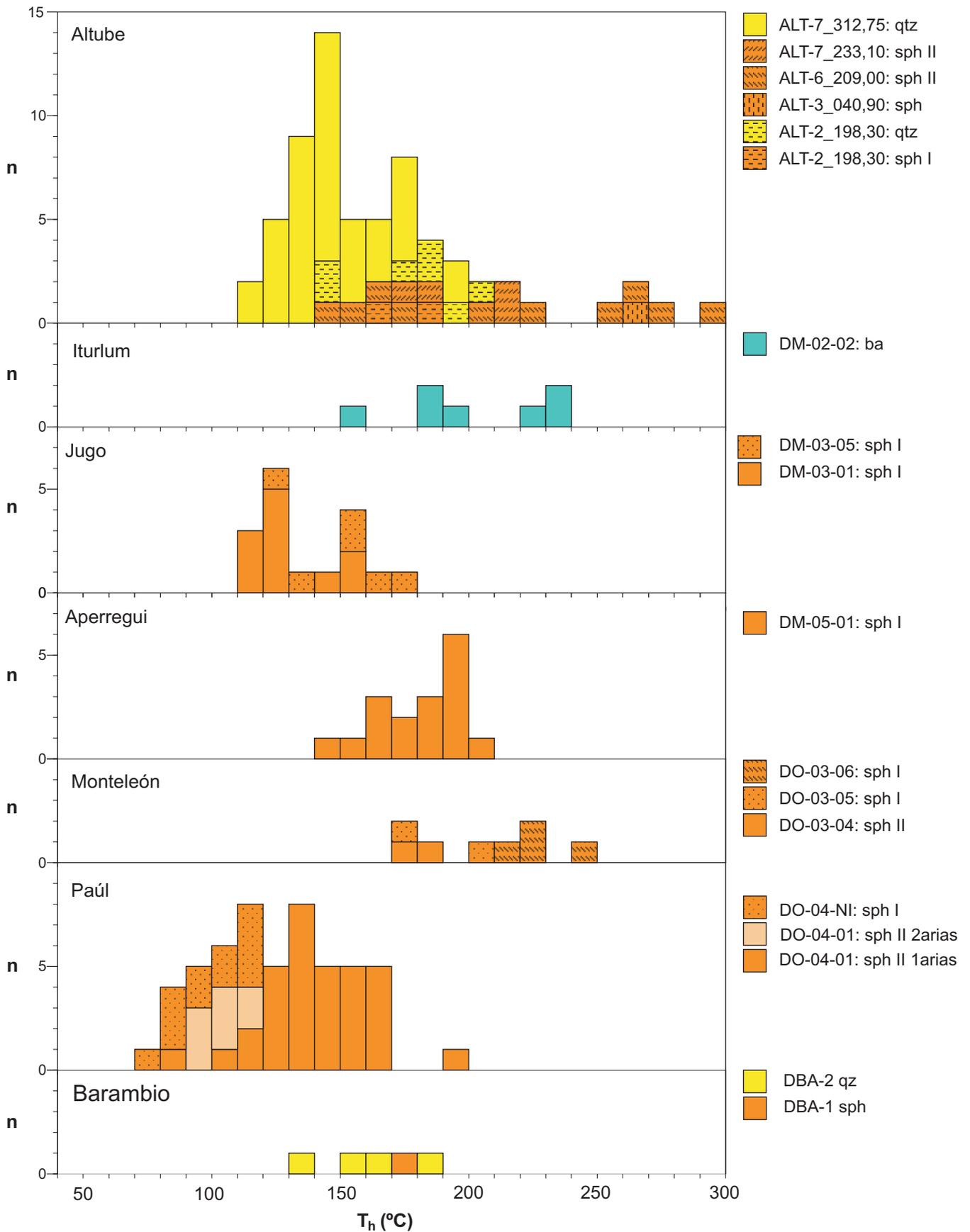


Figura 6.4: Histogramas con los valores de T_h para las mineralizaciones estudiadas.

fue la última fase en fundir, con temperaturas entre $-23,4$ y $-18,5^{\circ}\text{C}$, y una media de $-21,3^{\circ}\text{C}$ ($n=9$). La temperatura de homogenización presenta un amplio rango de variación en las inclusiones acuosas, yendo de 84 a 196°C (media de 141°C , $n=33$), mientras que en las inclusiones con hidrocarburos, el rango es menor, de 100 a 120°C (107°C de media, $n=8$). En la esfalerita I diseminada, la primera fusión tiene lugar a temperaturas entre -58 y -40°C , con -53°C de promedio ($n=13$), valores comparables a los de la esfalerita II en los sulfuros masivos. La última fusión corresponde al hielo, con temperaturas entre $-25,1$ y $-11,9^{\circ}\text{C}$, siendo el promedio de $-18,4^{\circ}\text{C}$ ($n=13$), equivalente también a los resultados de la esfalerita II. Sin embargo, la temperatura de homogenización resultó algo inferior, con valores entre 80 y 118°C (promedio de 101°C , $n=12$). Como en Montaleón, se intentó identificar a los hidrocarburos mediante espectrometría Raman, pero en todas las ocasiones se produjo una intensa fluorescencia.

6.2.1.3. Barambio

Se han estudiado inclusiones en esfalerita y cuarzo. En la esfalerita, la primera fusión tiene lugar alrededor de los -50°C ($n=11$), y la última fusión correspondiente a hielo y ocurre entre $-11,7$ y $-9,0^{\circ}\text{C}$ (media de $-11,0^{\circ}\text{C}$, $n=11$). Sólo se ha obtenido una temperatura de homogenización, de 180°C . En el cuarzo, la primera fusión ocurre alrededor de los -35°C , y la última fusión también corresponde a hielo, con T_{mi} de $-6,6$ a $-6,0^{\circ}\text{C}$ ($n=3$). La temperatura de homogenización va de 140 a 182°C ($n=4$).

6.2.2. Estimación de la salinidad

Para estimar la salinidad de los fluidos en las inclusiones primero hay que establecer el sistema químico al que pertenecen. Para ello se utilizan los valores de la primera fusión, entendidos como temperaturas eutécticas. En la mayoría de las localidades, el promedio de las temperaturas eutécticas obtenidas están alrededor de -50°C . En la tabla 6.2 se han indicado los sistemas salinos que podrían representar a los fluidos atrapados.

Se asumirá que los fluidos atrapados en las inclusiones pertenecen al sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$. El sodio representa un elemento mayoritario en las salmueras de cuenca (Sverjensky, 1984; Kharaka y Hanor, 2007), y es un componente mayoritario más probable que el potasio o el magnesio.

Para poder estimar las proporciones de los componentes en el sistema se puede utilizar bien el diagrama ternario de Oakes et al. (1990) y realizar los cálculos gráficamente

Sistema salino	Te ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$	-52
$\text{H}_2\text{O} - \text{KCl} - \text{CaCl}_2$	$-50,5$
$\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$	$-52,2$
$\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$	$-49,8$
$\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$	-56

Tabla 6.2: Temperaturas eutécticas para los sistemas salinos más probables en las mineralizaciones peridiapíricas estudiadas. Datos procedentes de Goldstein y Reynolds (1994).

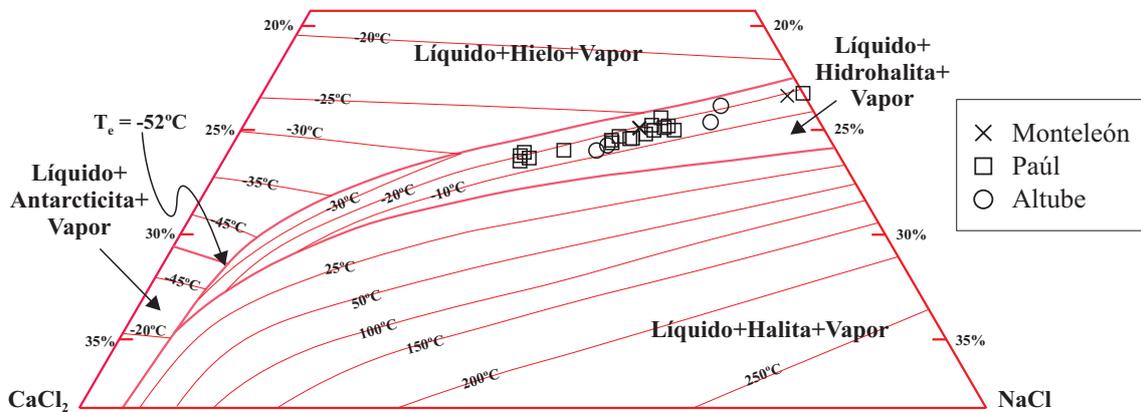


Figura 6.5: Diagrama de fases NaCl-CaCl₂-H₂O (parcial, adaptado de Oakes et al., 1990). Se han proyectado las inclusiones en las que fue posible determinar T_{mi} y T_{mh} de manera conjunta.

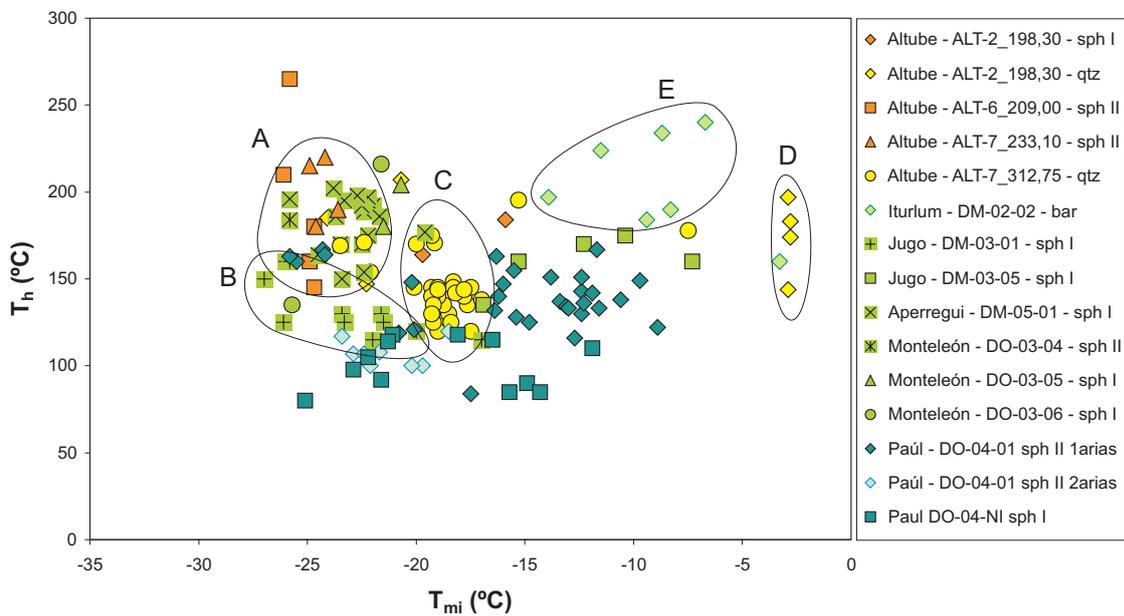


Figura 6.6: Temperaturas de homogenización vs fusión de hielo para inclusiones fluidas de los depósitos peridiapíricos de Orduña y Murguía. Se han indicado los minerales y el tipo de mineralización. Grupos A, B, C, D y E referidos en el texto.

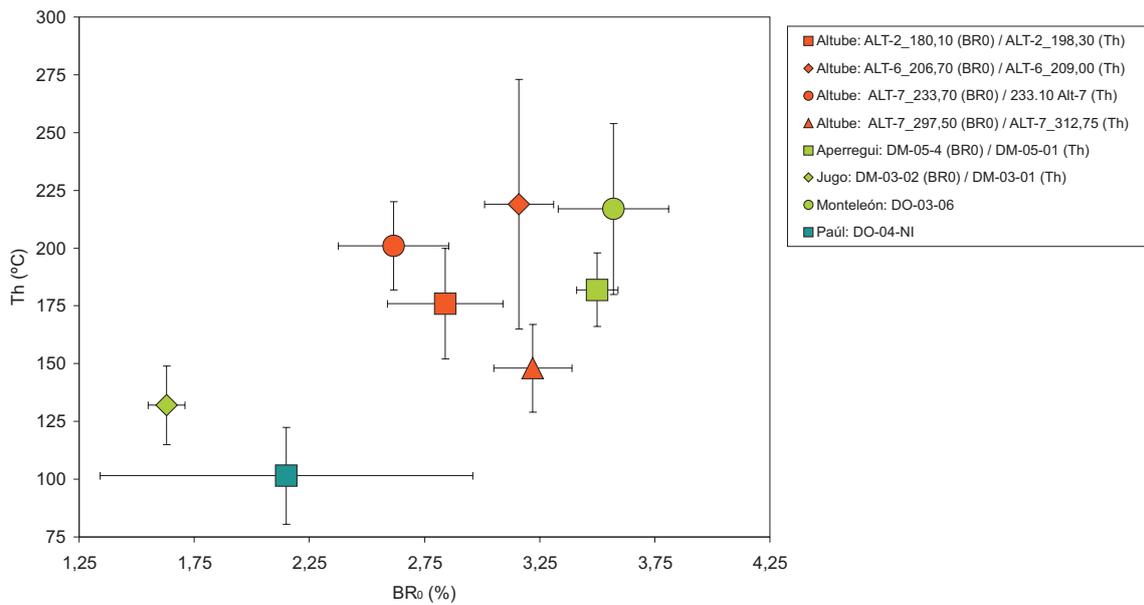


Figura 6.7: Relación de los valores promedio de las temperaturas de homogenización (T_h) y las reflectancias del betún (BR_0). Se observa cierta correlación positiva entre los dos parámetros.

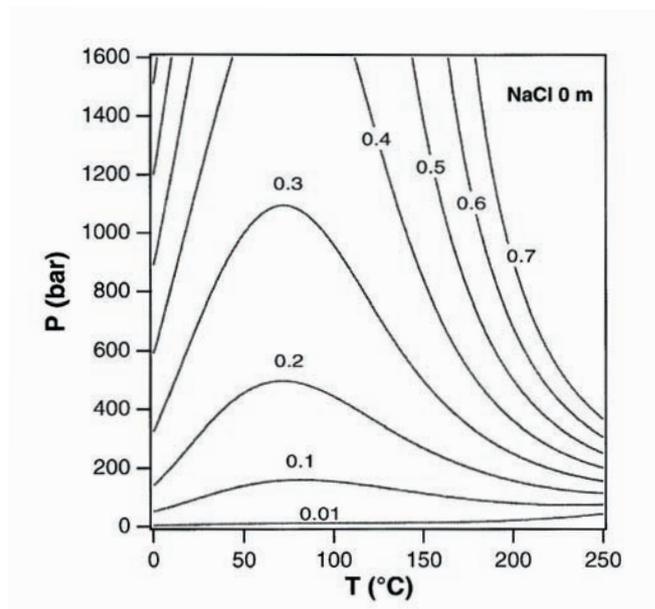


Figura 6.8: Proyección de algunas isopletas en el plano P-T del sistema H_2O-CH_4 calculadas a partir del modelo de Duan et al. (1992), en Dubessy et al. (2001). La concentración de metano está indicada en escala molar en cada isopleta.

Muestra	Mineral	Localidad	% peso eq NaCl (cálculo gráfico)	% masa de sales (calculado con el programa de Bakker, 2003)				Método 1: intersección exacta de los campos						Método 2: ajuste según Nader et al. 1996					
				Min.	Media	Max.	n	NaCl			CaCl ₂			NaCl			CaCl ₂		
Salinidades en base a la fusión de hielo e hidrohailita																			
ALT-3_040,90	Esfalerita	Altube	23,4	24,5	25,0	3	23,1	23,3	23,7	0,4	2,3	3,2	16,3	18,7	23,4	2,6	7,9	10,6	
DO-03-04	Esfalerita I	Montaleón	25,4	25,8	26,2	2	23,4	23,6	23,7	3,1	4,0	4,9	15,3	16,2	17,0	10,4	11,5	12,5	
DO-03-06	Esfalerita I	Montaleón	23,3	25,2	26,3	17	9,1	18,9	24,0	2,5	7,7	17,1	10,3	14,5	18,2	9,3	12,3	15,7	
DO-04-01	Esfalerita II	Paúl	23,8	25,0	26,0	4	22,7	23,4	24,2	1,5	3,1	5,1	14,6	17,6	20,1	6,8	9,7	12,6	
Salinidades estimadas únicamente en base a la fusión del hielo																			
ALT-2_198,30	Esfalerita I	Altube				4													
ALT-2_198,30	Cuarzo	Altube				8													
ALT-3_040,90	Calcita I	Altube	16,6	19,8	20,5	10													
ALT-6_209,60	Esfalerita II	Altube	11,9	23,5	25,0	18													
ALT-7_233,10	Esfalerita II	Altube	21,0	24,0	24,5	11													
ALT-7_312,75	Cuarzo	Altube	17,8	21,0	24,0	46													
DM-02-02	Barita	Iturlum	5,4	14,7	24,0	28													
DM-03-01	Esfalerita I	Jugo				13													
DM-03-05	Esfalerita I	Jugo	10,9	16,9	20,1	7													
DM-05-01	Esfalerita I	Aperregui	22,0	23,5	24,7	33													
DO-03-04	Esfalerita II	Montaleón	15,1	23,5	25,0	15													
DO-03-05	Esfalerita I	Montaleón	21,0	23,0	23,0	9													
DO-03-06	Esfalerita I	Montaleón				1													
DO-04-01	Esfalerita II	Paúl	12,7	21,5	25,0	44													
DO-04-01 (HC)	Esfalerita II	Paúl				9													
DO-04-NI	Esfalerita I	Paúl	15,9	21,5	25,0	13													
DBA-1	Esfalerita	Barambio	12,5	15,0	15,9	11													
DBA-2	Cuarzo	Barambio	9,2	9,5	10	3													

Tabla 6.3: Salinidad estimada para los fluidos en los depósitos estudiados.

(Figura 6.5) o bien el programa AqSo2e de Bakker (2003). En los dos métodos son necesarias las temperaturas de fusión del hielo y de la hidrohalita, por lo que los cálculos se llevaron a cabo exclusivamente con las inclusiones en que se obtuvieron ambos datos. Las salinidades obtenidas según el método gráfico están entre 23,3% y 26,3% en peso equivalente de NaCl, que coinciden con las calculadas mediante el programa AqSo2e.

Puesto que la temperatura de fusión del hielo es menos dependiente de la relación Ca/Na que en el caso de la hidrohalita, en aquellas muestras en las que no se ha podido establecer la fusión de la hidrohalita se puede usar el método gráfico para estimar la salinidad, de manera aproximada y asumiendo cierto margen de error. Los resultados de dicha estimación están entre 11,9% y 25,0% en peso equivalente de NaCl para la mayoría de depósitos peridiapíricos (tabla 6.3, publicados en Grandia et al., 2003), y entre 9,2% y 15,9% en peso equivalente de NaCl para Barambio. En el caso de Iturlum, existe un mínimo de 5,4%.

A pesar de que la última fusión pertenece en muchas ocasiones a clatratos de CH₄, su influencia sobre la estimación de la salinidad se ha considerado no significativa, dado que la salinidad es relativamente elevada, y esto limita en gran medida la solubilidad de dicho gas en la solución (Sørensen et al., 2002).

6.2.3. Discusión

En la figura 6.6 se han representado aquellas inclusiones en las que ha podido medir tanto temperatura de homogenización como la fusión del hielo (cuando el hielo fue la última fase en fundir). A pesar de la dispersión de la T_{mi}, se puede apreciar la existencia de diferentes conjuntos de datos.

Los grupos A, B y C están constituidos por tres *cluster* de datos. El primero engloba inclusiones en esfalerita de Aperregui, Altube y Montaleón, con T_{mi} entre -27 y -21°C y T_h entre 150 y 220°C, el segundo incluye datos de esfalerita de las brechas de Jugo, con T_{mi} entre -27 y -21°C y T_h entre 100 y 150°C, y el tercero corresponde a inclusiones en cuarzo de Altube, T_{mi} entre -20 y -17°C y T_h entre 120 y 175°C. El grupo D está compuesto por inclusiones (n=4) de Altube con T_{mi} alrededor de -3°C y T_h entre 144 y 197°C. Finalmente, el grupo E corresponde a las muestras de Iturlum, con una gran dispersión en la T_{mi} (variaciones entre -14 y -7°C), pero no de T_h (valores entre 184 y 240°C).

Una primera conclusión es que no existe una correlación clara entre T_h y T_{mi}. La T_{mi} es similar en las inclusiones de los grupos A y B, y algo más baja en el C. La T_h presenta una variación amplia en los tres grupos, estableciéndose un rango continuo entre ellos que va de 100 y 220°C. Esta variación puede ser explicada mediante fenómenos de recristalización, que varían el volumen de las inclusiones, o también en relación con las características de la circulación de los fluidos (de manera difusa o canalizada), así como a la evolución del equilibrio térmico roca-fluido. La existencia de canales de circulación de mayor o menor flujo puede influir en la conservación de la temperatura del fluido, dando como resultado un conjunto de inclusiones fluidas con una T_h más homogénea. Los factores implicados en el equilibrio térmico roca-fluido (conductividad térmica de la roca, contraste térmico entre la roca y el fluido...) también influye en la T_h, de manera que un proceso de equilibrio más lento dará como resultado una mayor

dispersión. Las variaciones observadas en la T_h podrían tener relación con algunos de estos fenómenos. Existe una explicación alternativa, no relacionada con variaciones de temperatura durante la cristalización, sino con cambios en la densidad del fluido en relación con la incorporación no homogénea de componentes volátiles. Esto podría suceder durante procesos de maduración local de materia orgánica, hipótesis reforzada por la relación existente entre los sulfuros y betunes sólidos. Además, estos últimos presentan texturas de desgasificación (ver capítulo 5). Además, la espectrometría Raman ha identificado componentes volátiles en las inclusiones.

Las lecturas de T_h obtenidas en las inclusiones de barita de Iturlum (grupo E) son poco fiables, en relación con problemas generados por la exfoliación del mineral. Sin embargo, están dentro del rango obtenido en las demás localidades. Respecto a la salinidad, y atendiendo a los resultados, se observa que en general es menor si se compara con los grupos de inclusiones A, B y C. En el capítulo 4 se indicó que la mineralización de Iturlum podría estar relacionada con la ZCT (ausencia de mineralización de Zn-Pb, presencia de turmalina, característica observada sólo en Iturlum y en la ZCT de Altube), y ser equivalente a las mineralizaciones de celestina y barita existentes en el *cap rock* de diapiros de Túnez (p. ej. Bou Khril y Jebel Doghra). De ser así, la menor salinidad en las inclusiones de Iturlum podría indicar la participación de fluidos con una composición tal vez algo diferente. En el grupo D, correspondiente a cuarzo de Altube y una medida de Iturlum, se puede decir algo similar a lo expuesto para E: las T_h son equivalentes a las obtenidas en A, B y C, pero las T_{mi} son notablemente inferiores. No obstante, existen motivos para pensar que las últimas fusiones asociadas a estas bajas temperaturas en D y E no correspondían a hielo, sino a hidrohalita. La identificación errónea de hidrohalita como hielo es muy habitual, tal como advierte Bodnar (2003). En el sistema $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (fig. 6.5) la superficie cotéctica H_2O -hidrohalita tiene una pendiente muy pronunciada, de manera que grandes variaciones de temperatura de fusión corresponden en realidad a cambios insignificantes de salinidad. De hecho, si en lugar de hielo, las temperaturas de fusión de los grupos D y E se asocian con hidrohalita, la salinidad del fluido sería del orden de alrededor del 20% en peso eq NaCl, que coincide con el rango de salinidades calculadas para los grupos A, B y C. Esto daría mucho más sentido y lógica a la interpretación de los fluidos. Sería conveniente revisar las medidas de las inclusiones en los grupos D y E, poniendo énfasis en confirmar si la última fusión es hielo o hidrohalita para acabar de confirmar la hipótesis. Sin embargo, y ante la imposibilidad de revisar de las mediciones dentro del marco temporal de este trabajo, se considerará a partir de ahora que en realidad las medidas de T_{mi} D y E son en realidad T_{mhh} .

Fuera de los grupos descritos, existen una cantidad de datos, correspondientes sobre todo al indicio de Paúl, caracterizados por una gran dispersión de valores de T_{mi} . Se observa que la esfalerita asociada a los sulfuros masivos tiene datos de T_h entre 125 y 175°C, que se solapan con los grupos A y B, mientras que la esfalerita procedente de las diseminaciones presenta temperaturas más bajas (entre 75 y 125°C), que sólo se solapan con el rango de temperaturas inferiores de A, B y C. De la misma manera que se razonó en los grupos D y E, podría ser que la gran dispersión observada en la T_{mi} , y en consecuencia, en la salinidad, no fuese tal. En realidad podría ser que la última fusión hubiera sido incorrectamente interpretada como hielo, y en realidad correspondiese a hidrohalita, con lo que la salinidad no tendría una dispersión tan grande.

En ninguno de las inclusiones estudiadas se ha observado la presencia de cristales de halita, en relación seguramente con la presencia de Ca en los fluidos, que aumentaría la solubilidad del cloruro de sodio.

Como se recordará, en el capítulo 5 se planteó que las diferencias en la reflectancia de betunes de las distintas localidades podrían haber sido causadas por anomalías térmicas locales, y no por el gradiente geotérmico regional. La figura 6.7 muestra el valor promedio de las reflectancias (BR_0) respecto al promedio de las T_h para cada localidad. Siempre que ha sido posible, ambos promedios corresponden a una misma muestra, como es el caso de DO-03-06 (Montaleón), DO-04-NI (Paúl) o DM-05-01 / DM-05-04 (Aperregui, todas las muestras de este indicio proceden del mismo afloramiento, por lo que son equivalentes entre sí). Sin embargo, las muestras DM-03-01 y DM-03-02 de Jugo se corresponden a dos bloques distintos, aunque se han considerado equiparables, y en Altube se han asociado datos de reflectancia de betunes y T_h de muestras localizadas en puntos próximos entre sí dentro de un mismo sondeo. De acuerdo con el gráfico, parece que efectivamente existe una correlación entre BR_0 y T_h , aunque la desviación estándar es importante, de manera que hay que aceptar esta posibilidad con reservas.

Anteriormente se ha apuntado que durante los ensayos de homogenización, a menudo se produjo la decrepitación de las inclusiones fluidas. Es muy probable que este fenómeno sea debido a la presencia de metano. La formación de clatratos indican concentraciones de CH_4 de al menos 0,06 molal. Sin embargo, la presencia de sales (que desestabilizan el clatrato) sugiere que el límite de detección podría estar por encima de 0,1 molal (Dubessy et al., 2001). Además, es suficiente con una pequeña concentración de metano para aumentar significativamente la presión de la burbuja, especialmente en el rango de temperaturas encontrado, tal como se observa en la figura 6.8, que representa algunas isopletas del sistema H_2O-CH_4 según el modelo de Duan et al. (1992; en Dubessy et al., 2001). Aunque no disponemos de la misma figura con salinidad, de acuerdo con Dubessy et al. (2001) el incremento de la salinidad en la inclusión implica una presión mayor. Esto explicaría las frecuentes decrepitaciones que se produjeron durante los ensayos de homogenización.

6.3. Crush-Leach

La salinidad de una salmuera de cuenca puede ser adquirida mediante diferentes procesos, como son la disolución de evaporitas, la evaporación de agua marina o la ósmosis inversa en niveles de arcillas (Hanor, 1994). Cada uno de estos procesos da origen a salmueras con un contenido característico en halógenos, y su análisis permite obtener información sobre el origen de la salinidad. En las salmueras derivadas de la evaporación del agua marina tiene lugar un enriquecimiento progresivo de Br en relación con el Cl y el Na, dando lugar a relaciones Cl/Br y Na/Br menores que el agua marina. Por el contrario, unas proporciones mayores que en el agua marina están relacionadas con la disolución de evaporitas. Otros cationes, como el K y el Ca, son susceptibles de verse involucrados en procesos de interacción agua/roca, como la alteración de feldespatos o la precipitación/disolución de carbonatos. Cuando los términos extremos de una mezcla de fluidos han adquirido su salinidad como resultado de diferentes mecanismos (p.e. disolución de halita o evaporación de agua marina), los datos de halógenos pueden ayudar a identificar procesos de mezcla.

6.3.1. Método analítico

Se seleccionaron 32 muestras (esfalerita, cuarzo, calcita, dolomita y barita), procedentes de todos los indicios peridiapíricos así como de Barambio, para el análisis de sus halógenos. Algunas de ellas habían sido previamente estudiadas mediante microtermometría.

Las concentraciones relativas de Na, K, Li, Cl y Br en las inclusiones fluidas fueron analizadas siguiendo el método de Banks y Yardley (1992), en el *Earth Sciences Department* de la Universidad de Leeds. Las muestras, trituradas hasta alcanzar un tamaño de grano de 1 a 2 mm, fueron lavadas una vez en agua hirviendo y tres veces en agua milli-Q. Las muestras secas (alrededor de 2 g cada una) fueron trituradas en un mortero de ágata y el polvo fue transferido a un recipiente *Sterlin* de 7 ml. Se añadieron 6 ml de agua milli-Q para redissolver las sales. Las muestras fueron filtradas usando filtros de nylon de 0,2 μm y a continuación se analizó el Cl y el Br mediante cromatografía iónica (Dionex 4500i). El Na, el K y el Li fueron analizados por espectrometría de emisión de flama. La precisión analítica para el Cl y el Br está por encima del 10% (2σ), y para el K y el Na, alrededor del 10% (2σ) a bajas concentraciones (menos de 200-300 ppb), y alrededor del 5% (2σ) para concentraciones mayores. El Ca no fue determinado porque muchas de las muestras corresponden a carbonatos.

6.3.2. Resultados y discusión

Las relaciones de halógenos de las muestras analizadas están recogidas en la tabla 6.4. (Grandia et al., 2003). Muchos de los depósitos peridiapíricos tienen firmas de halógenos que sugieren la participación de salmueras procedentes de disolución de halita (gráfico Cl/Br vs Na/Br, figura 6.9), lo cual resulta coherente con la amplia disponibilidad de evaporitas Triásicas que forman el núcleo de los diapiros. No obstante, hay otras inclusiones en los indicios estudiados que podrían ser interpretadas como aguas marinas evaporadas.

La gráfica Cl/Br vs [Cl] (figura 6.10), que combina la salinidad (en aquellas muestras en las que se dispone de este dato) con la relación de halógenos, permite determinar hipotéticas mezclas entre fluidos de origen y salinidad diferente, ya que los términos finales quedan mejor definidos. Los resultados en los depósitos peridiapíricos definen una tendencia que va desde una alta relación Cl/Br y una alta salinidad a una baja relación Cl/Br y una baja salinidad. Esta tendencia fue interpretada en Grandia et al. (2003) según un modelo teórico de mezcla donde uno de los términos extremos sería una salmuera generada por disolución de halita (que denominaremos término A) y otro sería un fluido altamente evaporado, pero que ha sufrido dilución antes de producirse la mineralización (término B) (ver Grandia et al., 2003). Según el modelo, cuando el término B representa una proporción menor del 20%, se pueden producir cambios importantes en el valor de Cl/Br, sin que ello represente variaciones importantes de salinidad. Este comportamiento permitiría explicar los datos de Altube, con relaciones Cl/Br iguales o superiores a 2000 pero variaciones de salinidad de sólo un 5% de peso equivalente de NaCl. Al mismo tiempo, las muestras de Altube con una baja relación Cl/Br (existe un caso de tan sólo 402, ver tabla 6.3) podrían corresponder a muestras en las que el término B sería predominante (entre el 60 y el 80% en peso). Altube reproduciría en una sola localidad lo que se observa en el conjunto de todos los demás indicios: el modelo de mezcla sugiere que los fluidos de la mayoría de mineralizaciones

peridiapíricas de Murguía y Orduña corresponderían a una mezcla en la que el término A representaría, en general, más de 75% en peso. En este modelo, el término A tendría una salinidad de alrededor del 26% en peso equivalente de NaCl, lo cual correspondería a un fluido saturado en halita a 25°C. El término B, correspondiente a una salmuera altamente evaporada y posteriormente diluida, y resultaría comparable a los fluidos de muchos otros depósitos MVT del distrito de Vizcaya Occidental (Grandia et al., 2003). En el caso de Barambio, a pesar de tener unas relaciones Cl/Br mayores que el agua de mar, no encaja bien con el modelo de mezcla propuesto. Sus relaciones de halógenos y salinidades podrían explicarse con la presencia de un tercer fluido (p.e. agua marina o meteórica) que podría haber interactuado con la mezcla previamente descrita (línea discontinua en la figura 6.10).

Aparentemente, una limitación del modelo es que está basado en fluidos con unas proporciones de Na-K-Cl-Br típicas de agua marina actual, pero en realidad dicha relación no ha sido constante a lo largo del tiempo. A pesar de ello, se ha considerado que las variaciones en el agua marina durante el Fanerozoico (Lowenstein et al., 2001) son probablemente menores que el error analítico de la técnica del *crush-leach*, y por tanto el modelo se podría usar para interpretar datos fósiles.

Las relaciones Na/K y Na/Li en la halita son mucho mayores que en el agua marina o en un fluido residual procedente de la evaporación de ésta. Por eso cuando pequeñas proporciones de fluidos altamente evaporados son añadidos a una salmuera que ha disuelto halita se produce una gran variación de las relaciones Na/K y Na/Li. En consecuencia, los procesos de mezcla también se pueden identificar usando dichas relaciones. Sin embargo, y a diferencia de la relación Cl/Br, las relaciones que implican cationes como el Na, K y Li son mucho más sensibles a la interacción fluido-roca. Esto se pone de manifiesto en algunas muestras de los depósitos peridiapíricos de Murguía y Orduña, con relaciones Na/K y Na/Li algunos órdenes de magnitud por debajo de los esperados según el modelo de mezcla propuesto (figura 6.11). Las bajas relaciones obtenidas no pueden explicarse mediante la disolución de sales potásicas, ya que tales materiales no existen en las series evaporíticas triásicas (Serrano y Martínez del Olmo, 1990). En consecuencia, se deben invocar otros mecanismos, como precipitación de halita o interacción con rocas siliciclásticas (Chan et al., 2002). A este respecto, hay que recordar la presencia de albita autigénica en las rocas encajantes de Montaleón (diapiro de Orduña), Altube, Aperregui y Jugo (diapiro de Murguía), tal como se ha observado en el capítulo 5. La baja relación Na/K podría estar relacionada, al menos en parte, con la cristalización de albita a partir de los fluidos asociados a la mineralización.

El problema de la hipótesis de la mezcla de fluidos, tal como se planteó en Grandia et al. (2003), es que no se han observado indicaciones de mezcla de fluidos mediante ninguna otra técnica. Sin embargo, existe una explicación alternativa a las variaciones de $(Cl/Br)_{molar}$ vs $(Na/Br)_{molar}$, que estaría relacionada con un contenido heterogéneo de inclusiones fluidas en la halita del diapiro. Durante la precipitación de la halita, el Br se concentra progresivamente en la fase fluida, y en consecuencia los fluidos atrapados en las inclusiones son ricos en Br. Estos fluidos intracristalinos en la halita, equiparables a una salmuera altamente evaporada, representan un promedio del 0,36% en peso (Roedder y Belkin, 1977; en Roedder, 1984). En consecuencia, la contribución de fluidos ricos en Br durante la disolución de halita podría no ser desdeñable. Además, la recristalización y deformación de la halita podría resultar en una distribución

Muestra	Mineral	Localidad	(Cl/Br) _{molar}	(Na/Cl) _{molar}	(Na/Li) _{molar}	(Na/K) _{molar}
Diapiro de Murguía						
ALT-2_198,30	Esfalerita I	Altube	1292	1054	26	25,9
ALT-3_035,20	Calcita I	Altube	402	321	160	79,0
ALT-3_036,70	Esfalerita I	Altube	1043	825	75	10,3
ALT-3_040,90	Esfalerita	Altube	7368	7569	8	11,9
ALT-3_040,90	Calcita I	Altube	1941	1569	119	79,5
ALT-5_111,80	Esfalerita I	Altube	2037	1733	99	63,2
ALT-5_126,00	Calcita I	Altube	1418	986	81	23,5
ALT-6_144,00	Calcita I	Altube	1749	1368	90	67,6
ALT-6_198,50	Esfalerita I/II	Altube	1417	1272	18	17,1
ALT-6_209,00	Esfalerita II	Altube	2178	1970	30	12,9
ALT-7_206,40	Esfalerita I	Altube	1362	1030	26	11,7
ALT-7_233,10	Esfalerita II	Altube	3852	3588	15	10,5
ALT-7_233,20	Esfalerita II	Altube	1861	1632	31	20,1
ALT-7_233,20	Calcita I	Altube	1877	1483	74	53,6
ALT-7_307,50	Esfalerita	Altube	740	467	15	0,6
ALT-7_312,75	Cuarzo	Altube	2356	1810	116	29,4
DM-02-01	Barita	Iturlum	514	346	12	6,6
DM-03-05	Esfalerita I	Jugo	500	305	64	8,9
DM-03-05	Barita	Jugo	894	704	42	27,1
DM-04-01	Barita	Mina de Vila	2032	1711	167	56,2
DM-05-01	Esfalerita I	Aperregui	1638	1429	47	16,2
Diapiro de Orduña						
DO-03-00	Esfalerita I	Montaleón	2600	2241	69	68,1
DO-03-00	Calcita I	Montaleón	1987	1389	118	77,0
DO-03-01	Dolomita III	Montaleón	2472	2059	222	120,0
DO-03-04	Esfalerita II	Montaleón	3537	2939	29	12,9
DO-03-05	Esfalerita I	Montaleón	2503	2374	75	78,6
DO-04-01	Esfalerita II	Paúl	2468	2146	190	87,1
DO-04-01	Dolomita	Paúl	2348	1891	398	132,6
DO-04-NI	Esfalerita I	Paúl	911	673	3	1,2
DO-02-07	Calcita I	La Antigua	2728	2332	53	126,9
Barambio						
DBA-1	Esfalerita	Barambio	906	699	18	9,7
DBA-2	Cuarzo	Barambio	937	818	27	38,4

Tabla 6.4: Resultados de los análisis *crush-leach* en los depósitos estudiados.

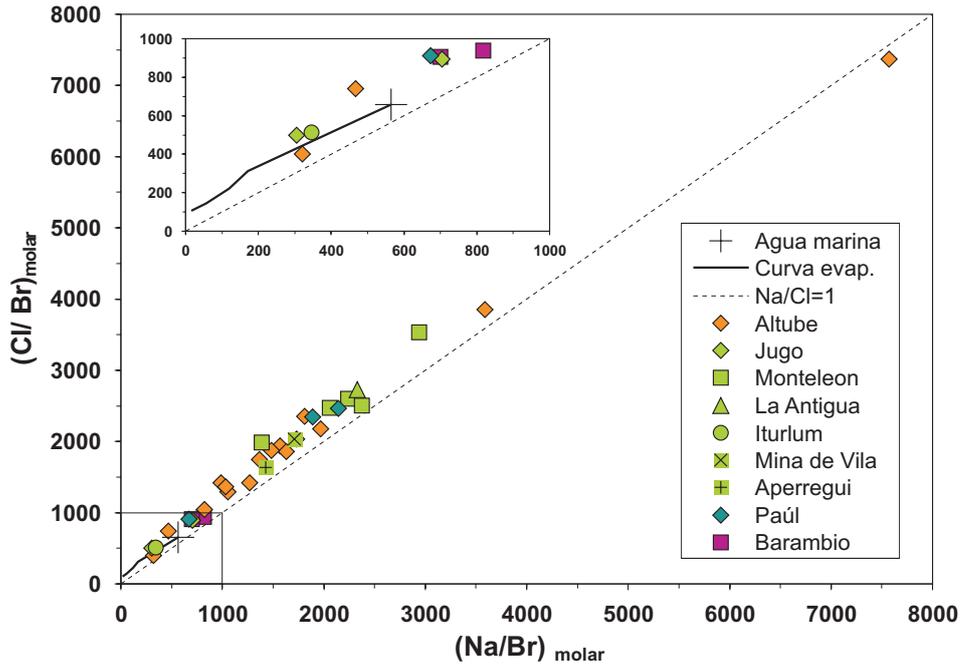


Figura 6.9: Gráfico $(Cl/Br)_{molar}$ vs $(Na/Br)_{molar}$ de los fluidos en los depósitos peridiapíricos de Murguía y Orduña y en Barambio. Los datos de la trayectoria de evaporación del agua marina se han tomado de Fontes y Matray (1993). Modificado de Grandia et al. (2003).

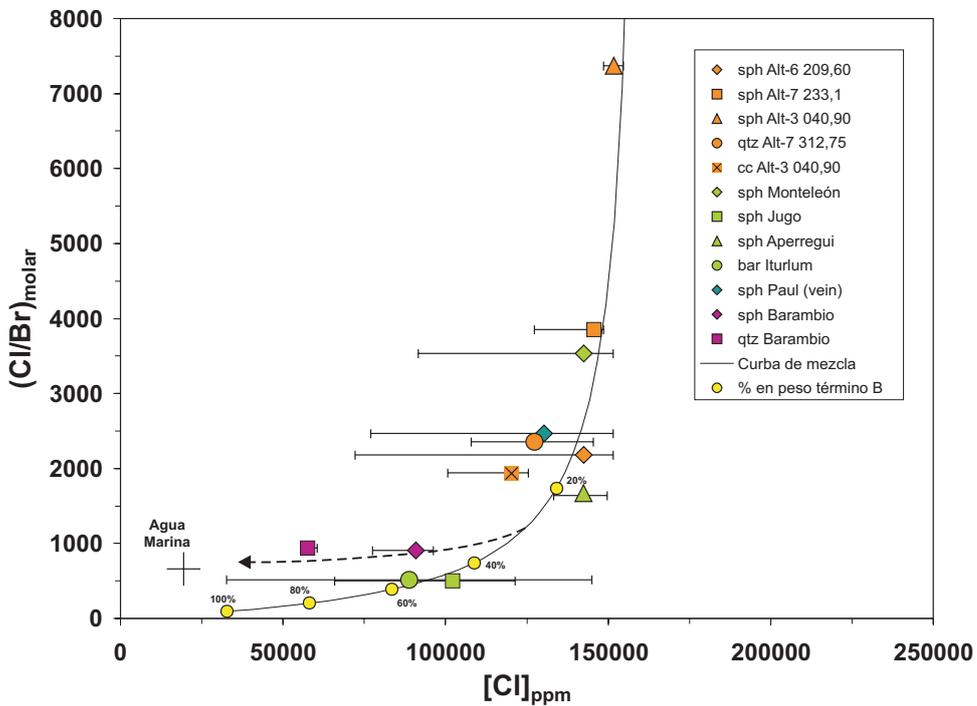


Figura 6.10: Gráfico $(Cl/Br)_{molar}$ vs $[Cl]$ de los fluidos en los depósitos peridiapíricos de Murguía y Orduña y en Barambio. Las barras muestran el rango de $[Cl]$ determinado mediante microtermometría. La curva representa un modelo de mezcla entre un fluido que ha adquirido su salinidad por disolución de halita (término A) y una salmuera altamente evaporada, que ha sufrido una disolución por un factor de siete. Los valores en la curva indican el % de término B. La línea discontinua representa la adición de agua marina o dulce a una mezcla constituida por un ~75% en peso del término A y un ~25% en peso del término B. Modificado de Grandia et al. (2003).

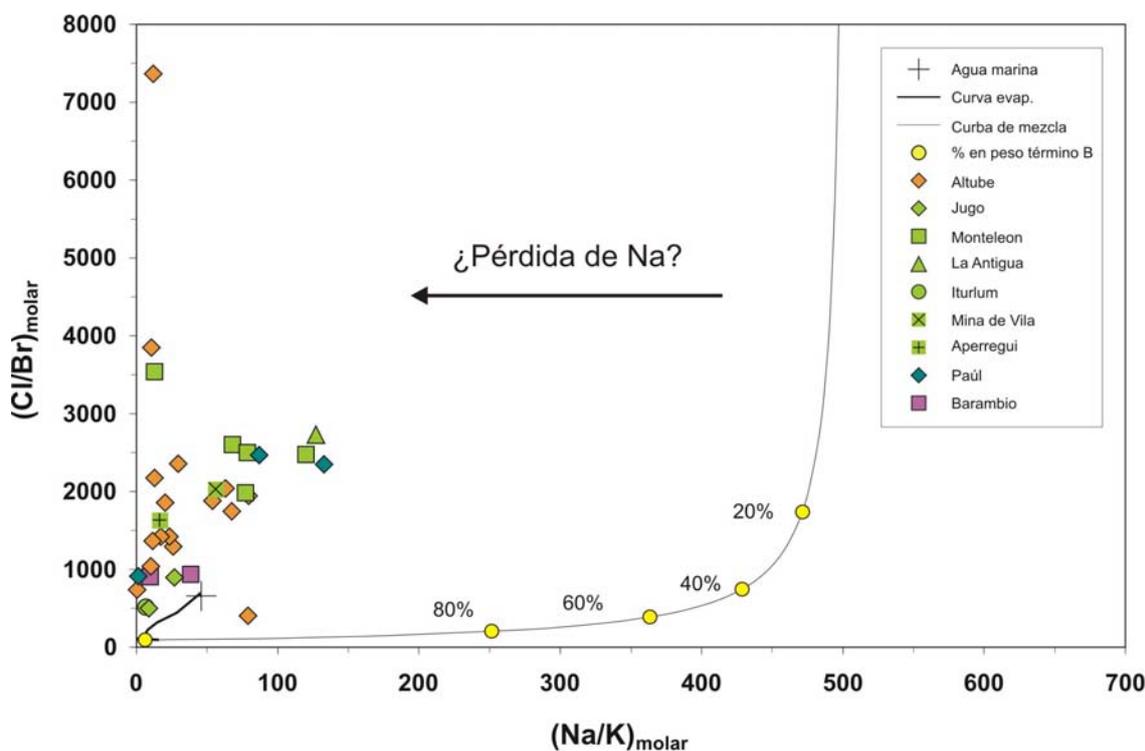


Figura 6.11: Gráfico $(Cl/Br)_{molar}$ vs $(Na/K)_{molar}$ de los fluidos en los depósitos peridiapíricos de Murguía y Orduña y en Barambio. La curva representa un modelo de mezcla entre un fluido que ha adquirido su salinidad por disolución de halita (término A) y una salmuera altamente evaporada, que ha sufrido una disolución por un factor de siete. Los valores en la curva indican el % de término B. Modificado de Grandia et al. (2003).

heterogénea de las inclusiones fluidas (Schlöder y Urai, 2005) de manera que el contenido en Br de los fluidos tras la disolución de halita sería variable y afectaría a las relaciones finales de halógenos. La ventaja de este razonamiento es que involucra la circulación de un solo fluido, que interactuaría con evaporitas, lo que estaría de acuerdo con las observaciones realizadas.

6.4. Comparación con depósitos de la CVC

Existen datos correspondientes a inclusiones fluidas en esfalerita y minerales de ganga asociados (calcita, dolomita, fluorita, barita y cuarzo) para los depósitos de Reocín, Udías, Txomin, Matienzo, Anselma, Troya, Gallarta e Itxaspe (Grandia et al., 2003; EVE, 1997; Simón et al., 1999; Velasco et al., 1994; Piqué et al., 2006). En aquellos casos en que la publicación proporciona datos detallados, se han representado de manera gráfica en forma de histogramas de temperatura de fusión de hielo (T_{mi}) y de homogenización (T_h) (figuras 6.12 y 6.13) y de diagramas binarios T_h - T_{mi} (figura 6.14).

En el distrito de Santander, Reocín presenta temperaturas de homogenización entre 54° y 110°C y temperaturas de fusión del hielo entre -32,3° y -28,6°C, lo que representa salinidades entre 25 y 26% eq peso NaCl, mientras que los datos obtenidos en inclusiones en esfalerita en Udías indican salinidades alrededor del 23% eq peso NaCl (Grandia et al., 2003).

En el distrito de Vizcaya Occidental (Txomin, Matienzo, Anselma), existe un amplio rango de salinidad y de T_h . En la mina de Txomin, los datos de salinidad obtenidos se encuentran entre el 17% y menos de 5% eq peso NaCl, y las T_h son relativamente elevadas, variando entre 145° y 225°C (EVE, 1997; Simón et al., 1999). Para Matienzo se han obtenido resultados con un rango de variación menor que en Txomin, con salinidades alrededor del 15-16% eq peso NaCl y T_h de 150° a 170°C (Velasco et al., 1994; Simón et al., 1999). En la mina Anselma, la T_h varía entre 110° y 160°C y las salinidades, alrededor del 16% eq NaCl (Velasco et al., 1994), ambas variables dentro del rango encontrado en la Mina Txomin.

En el sector Oriental de la CVC, las mineralizaciones de Pb-Zn y de Fe presentan características microtermométricas similares. La T_h en las inclusiones de la mina Troya (distrito de Guipúzcoa), determinada en barita, siderita y esfalerita, están entre 80° y 195°C, mientras que las salinidades varían entre 14 y 26% eq NaCl (Velasco et al., 1994). En la mina de Gallarta (distrito de Bilbao), el estudio de las inclusiones fluidas en calcita, celestina, siderita y cuarzo proporcionó T_h entre 110° y 240°C, con salinidades entre 7 y 18% eq peso NaCl (Velasco et al., 1994). En el indicio de Itxaspe, situado en el distrito del N de Vizcaya (Fig. 2.1) la T_h en esfalerita varían entre 80° y 152°C y las salinidades deducidas a partir de la fusión del hielo entre 9 y 17% eq peso NaCl (Piqué et al., 2006). Otro ejemplo es Barambio, en el que los datos procedentes de esfalerita y cuarzo indican que los fluidos mineralizantes tenían salinidades entre 9,2 y 15,9% eq peso NaCl, con temperaturas de homogenización entre 150° y 180°C (Grandia et al., 2003). En todos estos depósitos, las covariaciones en los gráficos T_h/T_{mi} (figura 6.14) podrían interpretarse, y en muchos casos así ha sido, como fenómenos de mezcla entre fluidos con temperaturas y salinidades contrastadas.

Las salinidades de los fluidos implicados en las mineralizaciones de Pb-Zn-Fe tipo MVT son similares a las peridiapíricas reportadas en este trabajo, exceptuando Reocín. Suponiendo que los fluidos fuesen aproximadamente los mismos en todos los depósitos, las temperaturas de formación de Reocín serían claramente inferiores, lo que se podría atribuir a la existencia de un gradiente térmico entre los fluidos circulantes por las zonas periféricas y las zonas centrales de la cuenca. Al mismo tiempo, los fluidos implicados en la formación de Reocín serían de mayor salinidad.

En cuanto a los análisis *crush-leach*, los fluidos atrapados en las inclusiones de los minerales en depósitos tipo MVT de la CVC presentan un amplio rango de relaciones Na/Br – Cl/Br, que se proyectan tanto por encima como por debajo del valor del agua marina ($Cl/Br_{molar} \sim 660$; Fontes y Matray, 1993) (figura 6.15). La mayoría de las relaciones son compatibles con salmueras altamente evaporadas (más allá del punto de precipitación de la halita ($Cl/Br_{molar} \sim 200$), aunque las muestras correspondientes al distrito de Santander tienen valores intermedios entre los de agua marina y salmueras altamente evaporadas. Por otro lado, los depósitos peridiapíricos así como los de Barambio e Itxaspe (en cuyas inmediaciones existen diapiros) presentan valores compatibles con una mezcla entre un fluido que adquirió su salinidad vía la disolución de evaporitas y otro correspondiente a agua marina o salmuera evaporada, pero tal como se ha planteado anteriormente, esto no tendría por qué implicar necesariamente una mezcla de fluidos de cuenca.

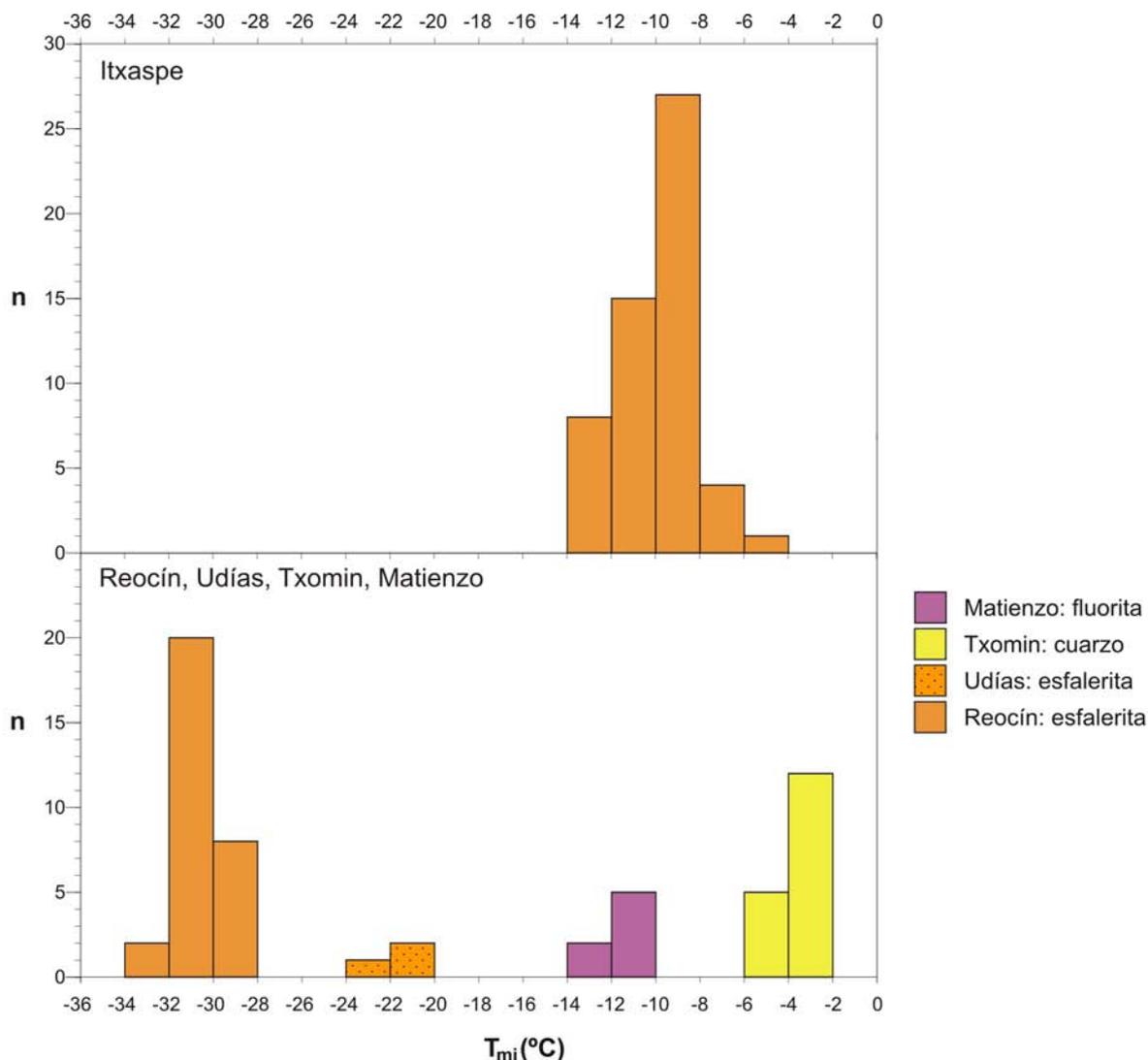


Figura 6.12: Histogramas con los valores de T_{mi} para las mineralizaciones de Itxaspe, Matienzo, Txomin, Reocín y Udías. Datos procedentes de Piqué et al. (2006) y Grandía et al. (2003).

De acuerdo con la interpretación ofrecida en Grandía et al., 2003), los datos microtermométricos y de *crush-leach* de los fluidos de los depósitos del distrito de Vizcaya Occidental (Txomin, Matienzo y Barambio) indicarían procesos de mezcla entre una salmuera residual y una salmuera que ha disuelto halita (figura 6.16). La diferencia fundamental entre éstos y los peridiapíricos estaría en que en estos últimos, el componente originado a partir de disolución de halita es mayoritario (por encima del 50%), aunque con una contribución significativa de salmueras altamente evaporadas (20-50% en peso). Los fluidos de Barambio e Itxaspe, en el distrito del norte de Vizcaya, también estarían relacionados con una mezcla de características similares a las determinadas para los depósitos peridiapíricos, pero diluidos (Grandía et al., 2003, Piqué et al., 2006). En consecuencia, y en general, el aporte de fluidos procedentes de lixiviado de evaporitas parece ser importante en una gran parte de los depósitos de Zn-

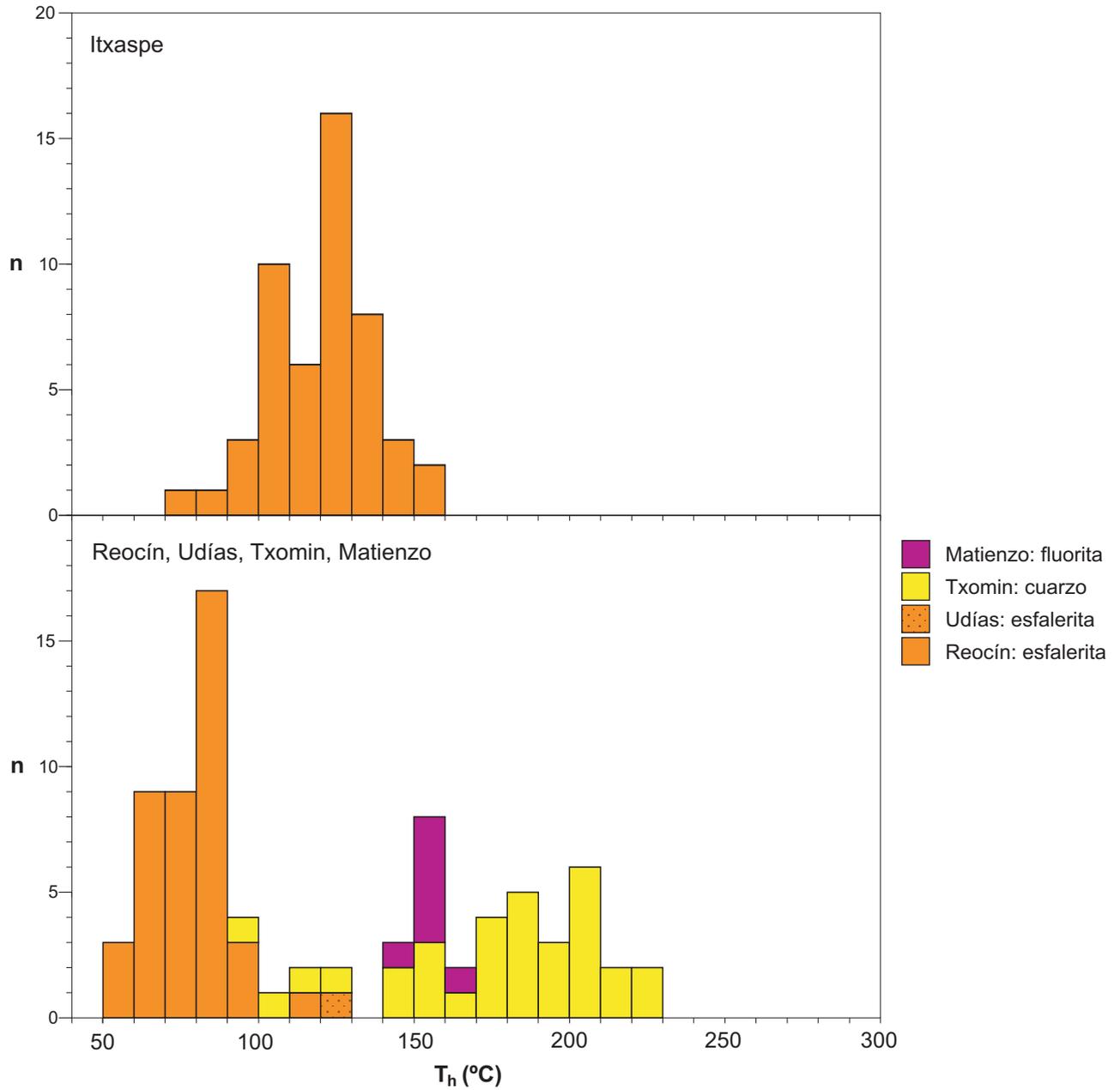


Figura 6.13: Histogramas con los valores de T_h para las mineralizaciones de Itxaspe, Matienzo, Txomin, Reocín y Udías. Datos procedentes de Piqué et al. (2006) y Grandia et al. (2003).

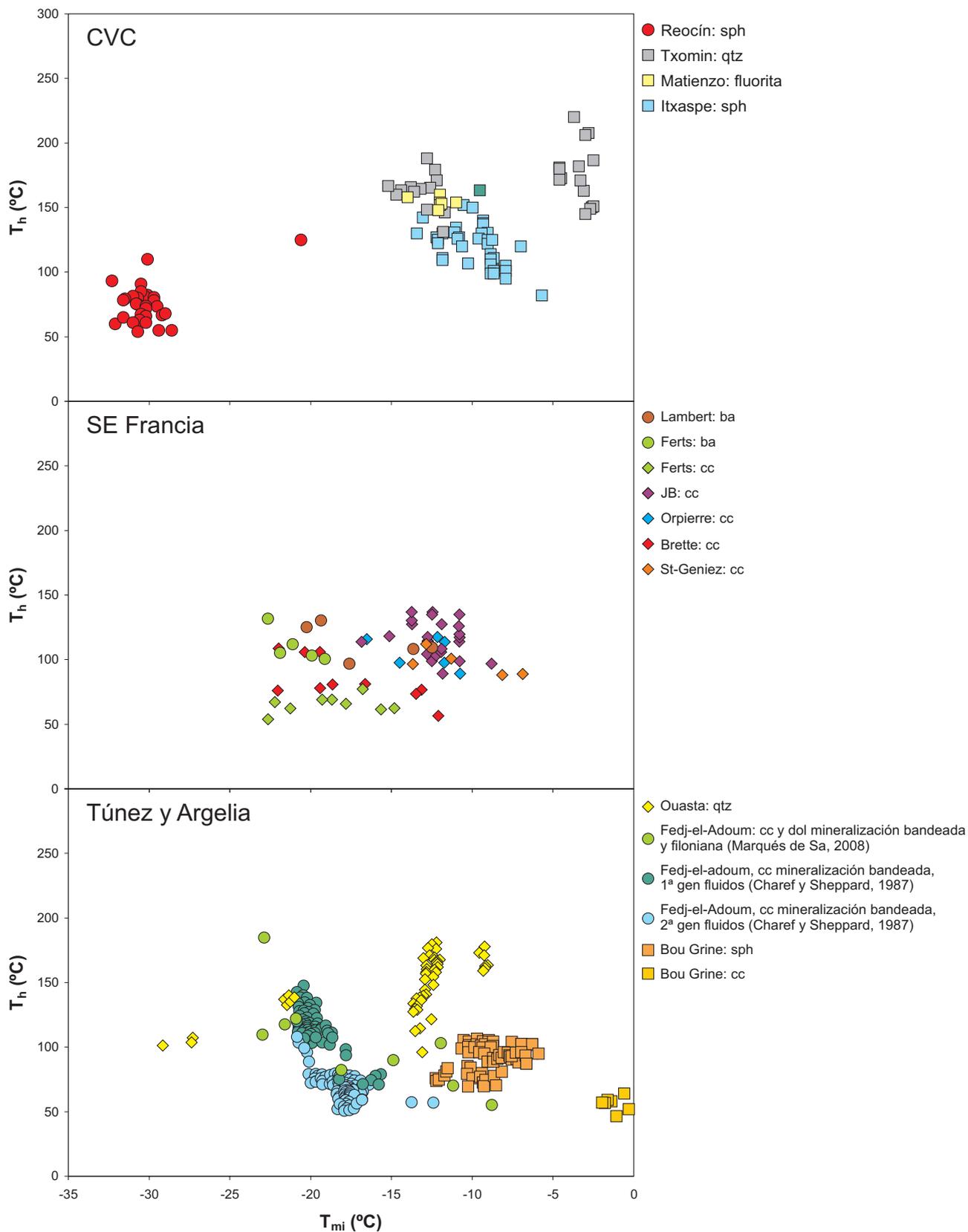


Figura 6.14: T_h vs T_{mi} en las mineralizaciones de Itxaspe (Piqué et al., 2006), Reocín, Txomin y Matienzo (Grandia et al, 2003), diapiros del SE de Francia (Edon, 1993), Ouasta (Prochaska et al, 2007), Fedj-el-Adoum (Charef y Sheppard, 1987; Marqués de Sa, 2008) y Bou Grine (Orgeval, 1994). Los datos de Edon (1993) y Orgeval (1994) corresponden a un gráfico T_h vs Salinidad; para hacer todos los gráficos compatibles, la salinidad fue convertida a T_{mi} asumiendo que la última fusión corresponde a hielo.

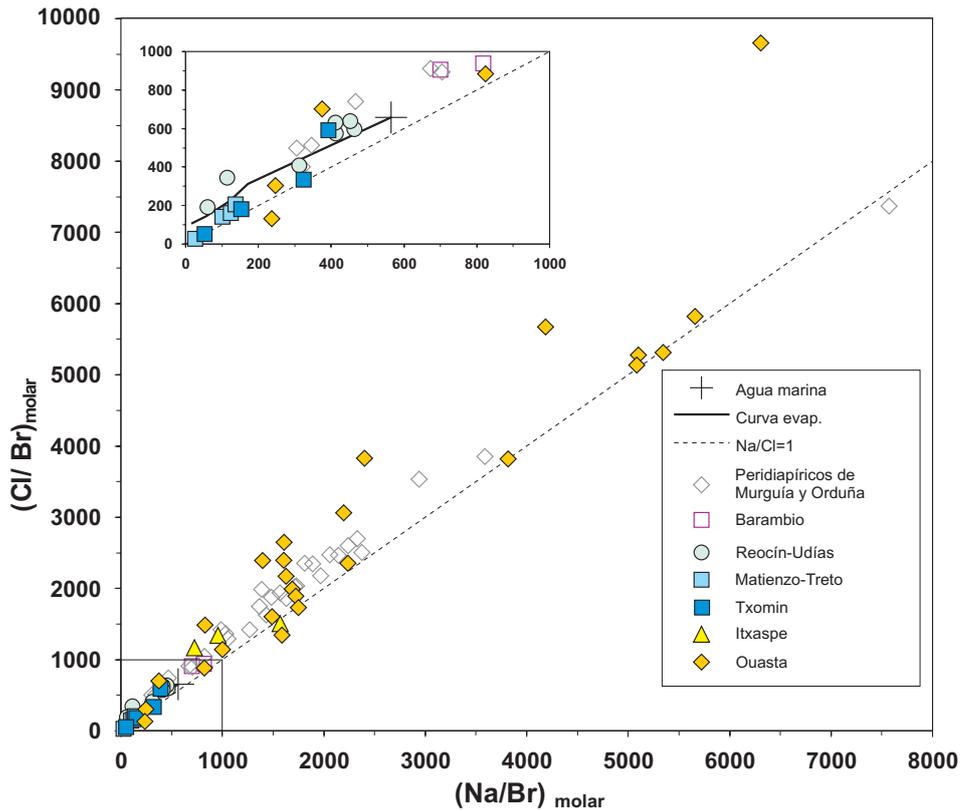


Figura 6.15: Gráfico $(Cl/Br)_{molar}$ vs $(Na/Br)_{molar}$ de los fluidos en los depósitos de Reocín, Matienzo, Treto, Txomin (datos de Grandía et al., 2003), Itxaspe (datos de Piqué et al., 2006) y Ouasta (Argelia, datos de Prochaska et al, 2007). Se han representado los puntos correspondientes a los diapiros de Murguía y Orduña, y del depósito de Barambio (figura 6.9) con fines comparativos.

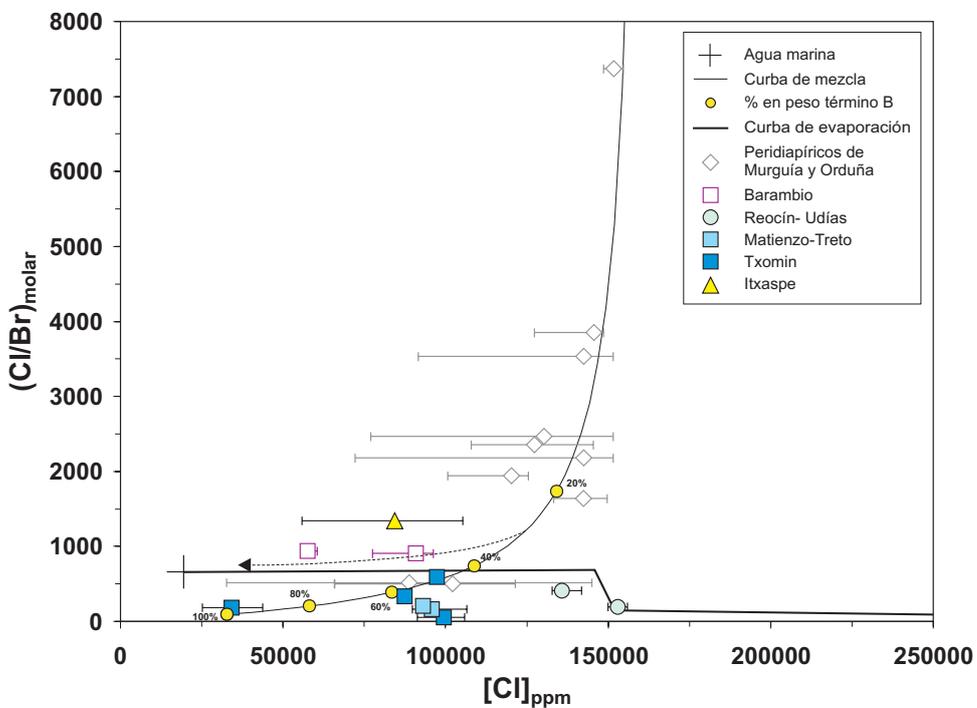


Figura 6.16: Gráfico $(Cl/Br)_{molar}$ vs $[Cl]$ de los fluidos en los depósitos Reocín, Matienzo, Treto, Txomin (datos de Grandía et al., 2003) e Itxaspe (datos de Piqué et al., 2006). Se han representado los puntos correspondientes a los diapiros de Murguía y Orduña, y del depósito de Barambio (figura 6.9) con fines comparativos.

Localidad	Tipología	Mineral	Th (°C)	Picos Th (°C)
Bou Grine (Túnez)	Filonos en Triásico	Calcita	De 100 a 230	150 y 210
Bou Grine (Túnez)	Filonos en Triásico	Celestina	De 105 a 205	150 y 200
Bou Grine (Túnez)	Tipo 1, Cuerpos lenticulares en Zona de Transición	Calcita	De 70 a 145	75, 115 y 140
Bou Grine (Túnez)	Tipo 1, Cuerpos lenticulares en Zona de Transición	Esfalerita	De 80 a 110	-
Bou Grine (Túnez)	Tipo 3, Semimasiva en Cenomaniense-Turonense	Calcita	De 55 a 105	-
Bou Grine (Túnez)	Tipo 3, Semimasiva en Cenomaniense-Turonense	Esfalerita	De 60 a 110	-
Bou Grine (Túnez)	Tipo 1, Cuerpos lenticulares en Zona de Transición	Esfalerita	De 75 a 85 (n=7)	-
Bou Grine (Túnez)	Tipo 2, Estratiforme en Fm. Bahloul	Esfalerita	De 72 a 105 (n=29)	-
Bou Grine (Túnez)	Tipo 3, Semimasiva en Cenomaniense-Turonense	Esfalerita	De 85 a 105 (n=25)	-
Bou Grine (Túnez)	No especificada	Calcita	De 50 a 70 (n=7)	-
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Zona de contacto	Calcita y celestina	De 140 a 290 (n=111)	170
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Bandeada en Carbonato-X	Calcita, fluido 1	De 80 a 150 (n=63)	115
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Bandeada en Carbonato-X	Calcita, fluido 2	De 40 a 110 (n=84)	70
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Bandeada en Carbonato-X	Cuarzo, fluido 1	De 100 a 130 (n=13)	125
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Bandeada en Carbonato-X	Cuarzo, fluido 2	De 50 a 80 (n=21)	75
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Bandeada en Carbonato-X	Esfalerita, fluido 1	De 110 a 130 (n=3)	-
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Filonos en Carbonato-X	Calcita, fluido 1	De 70 a 140 (n=108)	105
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Filonos en Carbonato-X	Calcita, fluido 2	De 50 a 120 (n=90)	80
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Filonos en Carbonato-X	Cuarzo, fluido 1	De 90 a 180 (n=39)	150
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Filonos en Carbonato-X	Calcita, fluido 1	De 50 a 130 (n=140)	80
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Masiva en Cenomaniense-Turonense	Calcita, fluido 2	-	-
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Masiva en Cenomaniense-Turonense	Calcita, fluido 1	De 40 a 110 (n=88)	60
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Filonos en Cenomaniense-Turonense	Calcita, fluido 1	-	-
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Filonos en Cenomaniense-Turonense	Calcita, fluido 2	De 50 a 200 (n=33)	105
Fedj-el-Adoum (Túnez)	Filonos en Cenomaniense-Turonense	Calcita y dolomita	De 95 a 180 (n=54)	130 y 170
Ouasta (Argelia)	-	-	De 90 a 148 (n=39)	-
Jebel Mesioula (Túnez)	Cuerpos lenticulares en calizas del Aptiense	Calcita	De 150 a 170	-
Jebel Ajred y Jebel Hamra (Túnez)	Sulfuros asociados a calizas del Aptiense	Cuarzo	De 161 a 181 (n=179)	174
Jebel Doghra (Túnez)	Estratoligado en cap-rock	Celestina, fluido 1	De 222 a 230 (n=29)	227
Jebel Doghra (Túnez)	Estratoligado en cap-rock	Celestina, fluido 2	De 108 a 110 (n=39)	115
Diapiros SE Francia	Filonos peridapiricos en materiales de Cretácico	Calcita, fluido 1	De 50 a 90 (n=16)	65
Diapiros SE Francia	Filonos peridapiricos en materiales de Cretácico	Calcita, fluido 2	De 60 a 140 (n=10)	105
Diapiros SE Francia	Filonos peridapiricos en materiales de Cretácico	Barita, fluido 1	62,6 y 67,8 (n=2)	-
Damon Mound (Texas, EE.UU)	Estratoligado en cap-rock	Calcita	De 44 a 73 (n=44)	55
Hazlehurst (Mississippi, EEUU)	Estratoligado en cap-rock	Barita y celestina	-	-

Tabla 6.5: Recopilación de T_h , T_m y salinidad en los depósitos asociados a diapiros del N de África, SE de Francia y Costa del Golfo.

Localidad	T _m (°C)	Picos T _m (°C)	Salinidad (% eq peso NaCl)	Fuente
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 21 a 31	Charef y Sheppard (1991)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 18,8 a 31,6	Charef y Sheppard (1991)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 18,9 a 22,3	Charef y Sheppard (1991)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 19,1 a 22,1	Charef y Sheppard (1991)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 17,5 a 20,8	Charef y Sheppard (1991)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 16,6 a 21,1	Charef y Sheppard (1991)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 14 a 17	Orgeval (1994)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 10 a 14	Orgeval (1994)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 12 a 15	Orgeval (1994)
Bou Grine (Túnez)	-	-	De 4 a 5	Orgeval (1994)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21 a -18,5 (n=111)	-	De 21,6 a 33	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21 a -14,5 (n=76)	-	22,3 (promedio)	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21 a -12,5 (n=81)	-	20,8 (promedio)	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21,5 a -17 (n=20)	-	De 20,3 a 23,2	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21 a -18,5 (n=14)	-	De 20,3 a 23,2	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -20 a -19 (n=3)	-	De 22,0 a 22,6	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21 a -8 (n=122)	-	21,5 (promedio)	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21 a -9 (n=99)	-	15,5 (promedio)	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21,5 a -14 (n=43)	-	21,6 (promedio)	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -21a -9 (n=139)	-	De 13 a 23	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -14 a -5 (n=96)	-	De 7,8 a 17,8	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -20 a -7,5 (n=90)	-	15,5 (promedio)	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -11,5 a -5,5 (n=81)	-	De 8,5 a 15	Charef y Sheppard (1987)
Fedj-el-Adoum (Túnez)	De -8 a -23 (n=21)	-21	-	Marqués de Sa (2008)
Ouasta (Argelia)	De -29 a -9 (n=54)	-27, -21, -11 y -9	-	Prochaska et al. (2007)
Jebel Mesloul (Túnez)	De -5,5 a -11,2 (n=13)	-	De 8,6 a 15,2	Diane y Perthuisot (1996)
Jebel Ajred y Jebel Hamra (Túnez)	-	-	De 16 a 22	Jrad y Perthuisot (1995)
Jebel Doghra (Túnez)	De -24,9 a -11,8 (n=179)	-17,6	De 19,4 a 22	Souissi et al. (2007)
Jebel Doghra (Túnez)	De -26,8 a -17,1 (n=29)	-24	De 23,7 a 26,3	Souissi et al. (2007)
Diapiros SE Francia	-	-	de 12 a 25	Edon (1993)
Diapiros SE Francia	-	-	de 15 a 25	Edon (1993)
Diapiros SE Francia	-	-	de 15 a 25	Edon (1993)
Damon Mound (Texas, EE.UU)	De -6,1 a -0,6 (n=19)	-3,5	De 9,4 a 1,0	Prikryl et al. (1988)
Hazlehurst (Mississippi, EEUU)	De -16,2 a -12,9 (n=19)	-14,5	18,5 (promedio)	Hazlehurst (Saunders y Swann, 1994)

Tabla 6.5 (continuación): Recopilación de los T_m, T_m y salinidad en los depósitos asociados a diapiros del N de África, SE de Francia y Costa del Golfo.

Pb de la CVC. La participación de tales fluidos en la génesis de las mineralizaciones en este distrito resulta coherente con el hecho de que algunos de los depósitos están relacionados geográficamente con intumescencias diapíricas no aflorantes (p.e. Itxaspe, Reocín, Troya), poniendo de manifiesto la importante relación entre halocinesis, circulación de fluidos y formación de depósitos metálicos.

6.5. Comparación con los depósitos asociados a diapiros del N de África, SE Francia y la Costa del Golfo

Existen estudios microtermométricos en inclusiones fluidas de mineralizaciones asociadas a diapiros en el N de África (Charef y Sheppard, 1987; Orgeval, 1994; Jrad y Perthuisot, 1995; Charef y Sheppard, 1991; Diane y Perthuisot, 1996; Prochaska et al, 2007; Souissi et al, 2007; Marqués de Sa, 2008), la Costa del Golfo (Prikryl et al., 1988, Saunder y Swann, 1994) y el SE de Francia (Edon, 1993). En algunos de estos trabajos no se proporcionan los datos con suficiente detalle como para realizar un histograma comparativo, mientras que en otros se proporcionaba de manera demasiado minuciosa, por lo que homogenizar todos ellos hubiera representado demasiado trabajo para el objetivo de este estudio. Se ha optado por presentar los datos en forma de tabla (ver Tabla 6.5). En el caso de Fedj-el-Adoum, Bou Grine, Ouasta y SE de Francia, los autores proporcionan gráficos T_h - T_{mi} . En este caso sí que se presentan de manera comparativa, dado que resulta fácil redibujarlos a la misma escala (figura 6.14).

De los diferentes tipos de mineralizaciones en Fedj-el-Adoum (Túnez), los principales son la *mineralización bandeada*, que encaja en la zona de transición bandeada (*cap rock* de calcita bandeada), y en la que el sulfuro predominante es la esfalerita, y las mineralizaciones *filoniana*, *en stockwork* y *masiva*, en las que predomina la galena, y que cortan a la mineralización anterior, así como a toda la zona de transición y a los sedimentos peridiapíricos (Sheppard et al., 1996; Bouhleb et al., 2007).

Charef y Sheppard (1987) identifican diferentes familias de inclusiones fluidas, de las cuales las que resultan más interesantes son aquellas relacionadas con el estadio mineralizante, que corresponden al fluido 1 y 2. El estudio microtermométrico de calcita, cuarzo y esfalerita en la mineralización bandeada (encajada en el Carbonato-X, equivalente a la ZCT) muestra una moda de T_h alrededor de 110°-130°C, con salinidades que varían entre 20,3% y 23,2% eq peso NaCl para el fluido 1. El fluido 2 tiene salinidades similares, pero T_h algo inferiores, con picos entre 60 y 80°C. En la mineralización filoniana y masiva encajada en Turoniense y Cenomaniense, las T_h de los fluidos 1 y 2 son similares a los de la mineralización bandeada, pero las salinidades medias son algo menores, alrededor del 15% eq peso NaCl. A partir de la distribución de los datos en una gráfica T_h vs T_{mi} (figura 6.14), se interpretan procesos de mezcla entre un fluido más caliente y con mayor salinidad, y otro más frío y menos salino (Charef y Seppard, 1987; Sheppard et al., 1996). En la zona de transición (equivalente a la ZCT), las salinidades en fluidos asociados a calcita y celestina son similares a las descritas anteriormente, pero las T_h serían mayores, con un pico a 170°C. Sin embargo, en la publicación no se especifica qué relación tienen con la mineralización de Zn-Pb. Otras familias de fluidos corresponden a los estudiados en cuarzos del Triásico, con salinidades y T_h muy superiores, pero no existen evidencias de su relación con la mineralización. El trabajo de Marqués de Sa (2008) sobre Fedj-el-Adoum obtiene unos resultados similares a los de Charef y Sheppard.

Existen dos trabajos con datos microtermométricos sobre el depósito de Bou Grine, correspondientes a Charef y Sheppard (1991) y Orgeval (1994). Ambos trabajos obtienen resultados similares para la esfalerita de las mineralizaciones 1 (cuerpos lenticulares en Zona de Transición) y 3 (semimasiva en Cenomaniense-Turonense), con T_h entre 60 y 110°C (figura 6.14, tabla 6.5). La esfalerita en la mineralización 2 (estratiforme en Fm. Bahloul) sólo se estudia en Orgeval (1994), pero el resultado es equivalente a las tipologías 1 y 2. Las salinidades están, en conjunto, entre 10 y 17% en peso eq. NaCl en Orgeval, pero las obtenidas por Charef y Sheppard, son más elevadas, entre 16 y 22% en peso eq. NaCl. Se reconocen otras familias de fluidos, como los asociados con calcita y celestina en filones en el Triásico, o en calcita cuya localización no se especifica, pero su relación con las mineralizaciones no se especifica.

El trabajo de Jrad y Perthuisot (1995) sobre las mineralizaciones de Ajred y Hamra (diapiro de Hechir Nechla) proporciona un rango de salinidad entre 16 y 22% eq peso NaCl y unas T_h entre 150 y 170°C.

Diane y Perthuisot (1996) estudian las mineralizaciones en el diapiro de Djebel Mesloul (Argelia Occidental), consistente en cuerpos lenticulares, filones y brechas constituidos por esfalerita, galena, piritita, calcopiritita, barita, calcita, dolomita y cuarzo, que encajan en rocas carbonatadas del Aptiense. La T_h de las inclusiones fluidas en calcitas del estadio mineralizante varía entre 90° y 148°C, con una moda entre 110°-120°C en tanto que la salinidad lo hace entre el 8,6 y el 15,2% eq peso NaCl, con un promedio del 13,4%, similar a la de Bou Grine.

Datos microtermométricos de cuarzo asociado a varias mineralizaciones diapíricas Argelia Oriental indican temperaturas entre 95 y 180°C y salinidades entre 12,5 a 17% eq peso NaCl (Prochaska et al., 2007). Sin embargo, la distribución de los datos en el diagrama T_{mi} - T_h (figura 6.14) muestra variaciones importantes de T_h para una T_{mi} constante. Esto sugiere que las inclusiones fluidas han sufrido una recrystalización. Las temperaturas inferiores (entre 90° y 100°C) y que probablemente corresponden a inclusiones que no han sufrido procesos de recrystalización son del mismo orden que las obtenidas en Fedj-el-Adoum, Bou Grine y Djebel Mesloul.

Soussi et al. (2007) realizan un estudio de la mineralización bandeada de celestina asociada al cap rock del diapiro de Jebel Doghra. Reportan la presencia de tres tipos de inclusiones: a) inclusiones primarias monofásicas de tipo gaseoso, rellenas de CO₂, b) inclusiones primarias bifásicas de tipo acuoso, ocasionalmente trifásicas debido a la presencia de hidrocarburos, y c) inclusiones secundarias bifásicas de tipo acuoso. Sólo las dos últimas resultan interesantes para su comparación con los depósitos peridiapíricos de la CVC, ya que no se han encontrado inclusiones gaseosas comparables en estos últimos. Las inclusiones acuosas primarias tienen un rango de T_h entre 161 y 181°C, con un promedio de 174°C, mientras que la T_{mi} está entre -24,9 y -11,8°C. Los autores calculan una salinidad de 20,7±1,3 % en peso eq NaCl. En cuanto a las inclusiones acuosas secundarias, su T_h varía entre 222 y 230°C, con un promedio de 227°C, y su T_{mi} presenta un rango entre -26,8 y -17,1, con una salinidad calculada de 25,0±1,3 % en peso eq NaCl. De acuerdo con la interpretación de los autores, la mineralización de celestina está relacionada con la circulación de un fluido acuoso, caliente, que transporta gotas de hidrocarburos, y que contiene una fase gaseosa rica en CO₂. Posteriormente, se produciría la circulación de un nuevo fluido acuoso, de mayor

temperatura y salinidad, no asociado con la mineralización, y que generaría las inclusiones secundarias.

Globalmente consideradas, las temperaturas de homogenización en los depósitos del norte de África presentan un rango de variación menor que las de las mineralizaciones peridiapíricas de la CVC. Las T_h máximas obtenidas en los depósitos del norte de África coinciden con la moda de las T_h en minerales de los depósitos peridiapíricos de la CVC (~150°C). Por otro lado, las salinidades de los fluidos en los depósitos peridiapíricos del N de África son inferiores a las calculadas en aquellos de la CVC exceptuando las encontradas en Fedj-el-Adoum, que son parecidas.

En la Cuenca el SE de Francia, el único trabajo disponible sobre las mineralizaciones peridiapíricas corresponde a la tesis doctoral de Edon (1993). La microtermometría es determinada en calcita y barita, en los que la autora reconoce dos familias de fluidos. La primera de ellas presenta un rango de T_h entre 85 y 140°C y salinidades entre 10 y 25% en peso eq. NaCl, mientras que la segunda presenta T_h entre 50 y 80°C y salinidades dentro del rango de la anterior, entre 15 y 25% en peso eq. NaCl. A partir de aquí, la autora interpreta dos episodios hidrotermales asociados a un mismo proceso de enfriamiento continuo. Dichos episodios estarían separados entre sí por un periodo muy corto de tiempo geológico, ya que no existen diferencias morfológicas ni espaciales entre las inclusiones atribuidas a uno u otro episodio. Se trataría de fluidos con salinidades y T_h que se solapan con los obtenidos en los depósitos peridiapíricos de la CVC, aunque en conjunto son algo inferiores (figura 6.12)

Existen pocos datos microtermométricos de las mineralizaciones de Zn-Pb en los diapiros de la Costa del Golfo. En el *cap rock* del domo de Hazlehurst (Cuenca del Mississippi), la T_h en barita asociada a sulfuros reportada por Saunders y Swann (1994) varía entre 44 y 73°C, con una media de 55°C, mientras que T_{mi} varía entre -12,9° y -16,2°C (media: -14,5°C), lo que significa una salinidad media de 18,5% eq peso NaCl. En el domo de Damon Mound (Texas, USA), aunque no existen mineralizaciones de sulfuros asociadas, Prykryl et al. (1988) encuentran T_{mi} entre -6,1° y -0,6°C en calcita del *cap rock*, de las que se deducen salinidades entre el 1,0 y 9,4% eq peso NaCl. Las T_h y salinidades son más bajas que las obtenidas en los depósitos peridiapíricos del Norte de África y la CVC, y ponen de manifiesto la participación de fluidos superficiales (Posey et al., 1994). Se trataría de procesos típicamente asociados a la formación del *cap rock*, que en la Costa del Golfo se ha conservado. Sin embargo, los diapiros del S de Europa (CVC y SE Francia) y del N de África no presentan nunca un *cap rock* tan bien conservado lo que explicaría las diferencias de temperatura y salinidad: los procesos identificados en los diapiros de europeos y africanos corresponderían a procesos más profundos en los que la participación de fluidos superficiales resulta más difícil, exceptuando, tal vez, la mineralización tipo 2 de Bou Grine, estratoligada, interpretada como exhalativa (p.e. Orgeval, 1994)

El único estudio de *crush-leach* en depósitos de Zn-Pb asociados a los diapiros del N de África es el de Prochaska et al. (2007) en Ouasta (Argelia). En la figura 6.15 se comparan las relaciones molares Na/Br – Cl/Br en minerales de la ganga (barita, fluorita, cuarzo y carbonatos) con las de los diapiros de la CVC. Se comprueba que en ambos casos, el rango de variación es muy elevado, y ponen de manifiesto la participación de salmueras altamente evaporadas (más allá del punto de precipitación de la halita, Cl/Br_{molar} ~200) y de fluidos que han disuelto halita. Según Prochaska et al.

(2007), la deriva de algunas de las muestras desde la línea de disolución de halita hacia relaciones molares Na/Br menores podría estar relacionada con la pérdida de Na (y consiguiente disminución de la relación Na/Br) debido a procesos de albitización, procesos que también han sido observados en las mineralizaciones peridiapíricas de la CVC. Las relaciones Na/Br y Cl/Br de los fluidos en Ouasta (Prochaska et al. 2007) son parecidas a las obtenidas en los depósitos de la CVC y sugieren que el origen de la salinidad de los fluidos en los depósitos peridiapíricos está en gran medida relacionada con soluciones acuosas que han disuelto halita.

6.6. Conclusiones

Los datos de *crush-leach* sugieren que los fluidos atrapados en las inclusiones adquirieron su salinidad mediante disolución de halita. Los datos de microtermometría sugieren que las temperaturas de atrape pudieron llegar a los 250°C, e incluso a los 300°C, aunque la mayoría de los datos quedan por debajo de 200°C (estadísticamente la mayoría de las medidas están entre 100 y 150°C). Suponiendo que la presión fue similar en todos los depósitos, y suponiendo también que no existen sesgos debidos al muestreo, las temperaturas de los fluidos fueron mayores en Altube, Aperregui y Montaleón, y menores en Jugo y Paul. La salinidad es variable, pero está por encima de 20% en peso eq. NaCl, en la mayoría de muestras procedentes de los depósitos principales (Montaleón, Jugo, Aperregui, Altube). En las localidades de Iturlum y Paúl la salinidad parece ser menor y muy variable. Sin embargo, podría tratarse de un artificio: si en lugar de hielo, la última fusión correspondiese realmente a hidrohilita, no existiría tal dispersión, y lo que es más importante, la salinidad coincidiría con la de las demás localidades.

Todo ello permite establecer una hipótesis en la cual las mineralizaciones se generaron a partir de fluidos que lixiviaron halita de los diapiros, que habrían circulado siguiendo los márgenes de dichas estructuras, y con una temperatura elevada, de hasta 300°C, en relación con la alta conductividad térmica que presentan las evaporitas. En el caso de Barambio, los fluidos concuerdan con una salmuera de cuenca, lo que está de acuerdo con la localización de que Barambio, sin relación directa con ningún diapiro.

La presencia de clatratos de metano en un buen número de inclusiones, así como hidrocarburos líquidos y sólidos, parece confirmar la relación existente entre las mineralizaciones y la materia orgánica.

Finalmente, parece existir cierta correlación entre los indicios con una mayor temperatura de homogenización y aquellos en los que el betún presenta un mayor grado de maduración. Esto sugiere que la maduración de los betunes está en relación con anomalías térmicas locales producidas por fluidos asociados a las mineralizaciones.

Existen diferencias notables en cuanto a las temperaturas de formación y/o salinidades de los fluidos implicados en la formación de los distintos depósitos de la CVC. En los depósitos peridiapíricos, los fluidos han interactuado con evaporitas, mientras que en los otros depósitos tipo MVT, los fluidos corresponden mejor a salmueras de cuenca procedentes de agua de mar evaporada, aunque se detectan también aportes menores de fluidos que han lixiviado evaporitas.

A partir de los datos microtermométricos, se observa que los fluidos que han participado en la formación de los depósitos asociados a diapiros del N de África y del SE de Francia son comparables a los de los depósitos asociados a diapiros de la CVC, aunque de temperatura y salinidad algo menor. En cambio, los del área de la Costa del Golfo presentan temperaturas claramente inferiores. Esta diferencia de temperaturas podría estar relacionada con una mayor participación de fluidos superficiales, ya que en la Costa del Golfo, las tipologías claramente asociadas al *cap rock* están mejor representadas que en los diapiros de la CVC, SE de Francia o N de África, en los que el *cap rock* ha sido eliminado por la erosión.

Capítulo 7. Isotopía estable y radiogénica

7.1. Introducción

El siguiente capítulo trata sobre los resultados de isotopía estable de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfatos y sulfuros y $\delta^{13}\text{C} / \delta^{18}\text{O}$ en carbonatos, así como las relaciones de isótopos radiogénicos de Sr en carbonatos y Pb en galenas de los depósitos peridiapíricos y Barambio. En comparación con el capítulo dedicado a inclusiones fluidas, el número de datos aportados en este capítulo es significativamente mayor, debido a dos motivos principales. El primero es la facilidad y rapidez para realizar análisis isotópicos. Prácticamente cualquier muestra es susceptible de ser analizada, la única limitación es obtener la cantidad necesaria, sin importar la transparencia ni el tamaño de grano. Sin embargo, en el estudio microtermométrico, no todas las muestras resultan apropiadas. Si un cristal no tiene suficiente tamaño o transparencia, queda descartado. Cuando el tamaño y la transparencia son los adecuados, se requiere la elaboración de una lámina delgada pulida por ambas caras, proceso lento y laborioso. Y a pesar de ello, tras la elaboración de la lámina, a menudo se comprueba que no existen inclusiones fluidas en la muestra, o que las hay pero son monofásicas. Todo ello descarta un gran número de muestras, de las que no se podrán obtener datos microtermométricos, pero que son aptas para su análisis isotópico. En segundo lugar, el autor trabaja como técnico superior en el laboratorio de análisis isotópicos en los CCiTUB, lo que se ha traducido en cierto “sesgo” favorable a esta técnica.

7.2. Isótopos de Azufre

La composición isotópica del azufre ($\delta^{34}\text{S}$) en sulfuros y sulfatos resulta útil para conocer el origen de dicho elemento. Además, ciertos parámetros físico-químicos, como la temperatura o el estado de oxidación de la solución, condicionan la composición isotópica de sulfuros y sulfatos. De esta manera que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ también pueden ayudar a conocer algunas de las condiciones de formación durante la precipitación de estos minerales.

7.2.1. Método analítico y resultados

Se ha analizado la composición isotópica del azufre en 159 muestras de sulfuros y sulfatos procedentes de los diapiros de Murguía, Orduña y Villasana de Mena, así como de Barambio, y yeso del Keuper de los testigos de sondeo de Altube. También se han analizado tres muestras de celestina de la localidad de Bou Khiril, recogidas durante una salida de campo a Túnez en diciembre de 2008. Los análisis se realizaron en la Unitat de Medi Ambient de los Centres Científics i Tecnològics de la UB (CCiTUB), anteriormente conocidos como Serveis Científico-Tècnics de la UB (SCT), mediante un analizador elemental en línea de flujo continuo (Finnigan Mat CHN), acoplado a un espectrómetro de masas Matt Finnigan Delta-C (lote inicial de análisis) y Thermo Delta Plus XP (lote final de análisis). Las relaciones isotópicas se calibraron usando los estándares internacionales IAEA S1, IAEA S2, IAEA S3, NBS-123 y NBS-127. Los valores se presentan en ‰ respecto al estándar *Canyon Diablo Troilite* (CDT) y la precisión de las lecturas es de $\pm 0,2\%$. Los datos se representan en histogramas separados por localidades (Figuras 7.1a y 7.1b) y se recogen en la tabla II.5 de los Apéndices.

En Altube se han analizado 94 muestras (89 sulfuros y 5 sulfatos -1 barita y 4 yesos-). Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ presentan una distribución normal centrada en $+11,0\%$. La galena tiene los valores más bajos, entre $+6,8$ y $+12,0\%$ (promedio= $+8,9\%$, $n=16$), mientras que la esfalerita varía entre $+5,8$ y $+15,1\%$ (promedio= $+11,7\%$, $n=27$). No existen diferencias en el valor de $\delta^{34}\text{S}$ de esfalerita I o II, ni tampoco entre la esfalerita o la galena asociada a sulfuros masivos, diseminaciones o filones en Altube (figura 7.1a). Además, no se observa ninguna pauta de variación respecto la distancia al contacto diapírico.

La pirita presenta una variación mucho mayor, entre $-41,5$ y $+48,1\%$ ($n=46$), pero cuando está claramente asociada a la mineralización, el rango es de $+6,0$ a $+14,1\%$ ($n=25$), independientemente de su localización en la Fm. Valmaseda o en la ZCT. Los valores extremos corresponden a pirita que no se ha podido asociar de manera clara con el evento mineralizante, estando los valores extremos negativos asociados mayoritariamente a la ZCT.

La barita es muy escasa en Altube. Se analizó una muestra que aparece tapizando una cavidad, asociada con cuarzo y pirita, resultando un valor de $\delta^{34}\text{S}$ de $+51,2\%$, mientras que la pirita asociada presentó una $\delta^{34}\text{S}$ de $-39,8\%$. Una $\Delta_{\text{pirita-barita}}$ del 90% puede explicarse a partir de una sulfatorreducción en sistema cerrado, a partir de un azufre de composición cercana a $+5\%$. Se han analizado también 3 muestras de yesos de las facies Keuper y una vena de yeso fibroso en la ZCT, con valores entre $+15,3$ y $+17,4\%$.

En las demás mineralizaciones peridiapíricas de Murguía (24 análisis) y Orduña (31 análisis) los sulfuros presentan unos valores dentro del mismo rango, independientemente de la localidad, la litología del encajante o la tipología de la mineralización. Los valores se detallan en la Tabla II.5 y en las figuras 7.1a y 7.1b.

En el diapiro de Villasana de Mena, se han analizado dos muestras de esfalerita diseminada, cuyos valores son de $-1,4$ y $+0,2\%$, y una de barita diseminada, cuyo valor es $+17,6\%$. Los dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita son claramente menores respecto a

los otros depósitos peridiapíricos de la CVC. La barita sí presenta un valor comparable a la mayoría de baritas analizadas en los diapiros de Murguía y Orduña.

La composición isotópica de los sulfuros de Barambio (esfalerita, galena y calcopirita) es claramente distinta a la de los sulfuros de los depósitos asociados a los diapiros. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita están entre $-7,7$ y $-9,9\%$ (n=5), un análisis en galena dio el resultado de $-9,9\%$, y uno en calcopirita dio un valor de $-8,3\%$. En las inmediaciones de Barambio, en las muestras FV-22 y FV-23 (ver figura 3.1 para localización), se analizaron dos piritas asociadas a un nivel de lutitas negras en la Fm Valmaseda, con valores de $-2,6$ y $+5,6\%$. Podría tratarse de piritas diagenéticas, y se ha preferido no representar en los histogramas de las figuras 7.1a y 7.1b.

7.2.2 Discusión de los resultados

El rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros es el mismo independientemente de la tipología o la localización geográfica de las mineralizaciones peridiapíricas. Esto sugiere una coincidencia de la fuente de azufre en los diferentes depósitos de Murguía y Orduña. Los valores positivos de la $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita y la galena sugieren una fuente de azufre sedimentaria, bien procedente de agua marina o de la disolución de evaporitas. Lo más razonable es pensar que la fuente de azufre está en los sulfatos de los diapiros, dada su proximidad y abundancia. Sin embargo existe un rango de variación de hasta 8% en la esfalerita o en la galena para un mismo depósito (por ejemplo Altube, o Montaleón, Figura 7.1). Estas variaciones en una misma localidad pueden ser debidas a cambios en la fugacidad de oxígeno y/o la temperatura que afecten a la especiación del azufre en la solución, o bien a la mezcla entre fuentes de azufre isotópicamente distintas. Teniendo en cuenta que el rango de variación de la $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros es similar en todos los depósitos, independientemente de la temperatura de formación, y puesto que las evidencias apuntan a una fuente de azufre única, las variaciones de $\delta^{34}\text{S}$ estarían relacionadas con cambios en la fugacidad de oxígeno. A partir del contenido en Fe de las esfaleritas (ver figura 7.2 y tabla 7.1) se calculó un rango de $\log f\text{O}_2$ entre $-67,25$ y $-60,28$ en el indio de Paúl y entre $-48,92$ y $-39,98$ para Montaleón y Altube. Bajo estas condiciones, la especie de azufre dominante en solución es el H_2S , cerca del límite el SO_4^{2-} , una región en la que pueden producirse variaciones en la $\delta^{34}\text{S}$ durante la precipitación de los sulfuros. Un fluido con una $\delta^{34}\text{S}$ aproximada de $+16\%$ podría evolucionar hacia valores más bajos a medida que se oxida, generando las variaciones observadas en los sulfuros y la barita.

El origen del H_2S necesario para la formación de los sulfuros puede ser explicado mediante dos escenarios distintos: a) generación de reservorios de H_2S en relación con la formación del *cap rock* (ZCT en nuestro caso) y b) H_2S producido durante la génesis de los depósitos y no relacionada con la formación de la ZCT. Estos dos escenarios corresponderían respectivamente con la “mezcla rápida y lenta” (*fast and slow mixing*) de Thom y Anderson (2006). Ambos son indistinguibles en lo que a valores de $\delta^{34}\text{S}$ se refiere.

En el primer escenario, la reducción (termoquímica o biogénica) del sulfato evaporítico alrededor de los diapiros, en una situación de sistema cerrado, produciría reservorios dispersos ricos en H_2S con una $\delta^{34}\text{S}$ similar a la de los sulfuros iniciales ($\delta^{34}\text{S}$ alrededor de $+16\%$), al mismo tiempo que se formaría una ZCT con valores de $\delta^{13}\text{C}$ negativos en los carbonatos. Posteriormente, una salmuera de cuenca, portadora de metales y pobre

en H₂S, sería canalizada por las estructuras diapíricas, interactuando con el sulfato evaporítico. Los reservorios de H₂S actuarían como trampa química, y cuando la salmuera entrara en contacto con ellos, el sulfato sería reducido, generando H₂S isotópicamente ligero, incrementando la concentración de H₂S y desencadenando la formación de sulfuros. La presencia de depósitos pequeños y dispersos resulta consistente con la existencia de trampas de gas distribuidas de manera irregular alrededor de los diapiros. Sin embargo, la ausencia de texturas de crecimiento rápidos en la esfalerita y la galena (como texturas botrioidales o cristales esqueléticos) y la relación de los sulfuros con materia orgánica no apoyan esta hipótesis.

En el segundo escenario, la salmuera de cuenca metalífera y pobre en H₂S, tras interactuar con las evaporitas, entraría en contacto con litologías ricas en materia orgánica (por ejemplo la Fm. Valmaseda), induciendo el *cracking* y desencadenando la formación de sulfuros. El *cracking* de la materia orgánica produciría H₂S y/o CH₄, dando lugar a la reducción del sulfato transportado por la salmuera, que sería de tipo termoquímico, ya que una reducción biogénica es inverosímil teniendo en cuenta las temperaturas estimadas para la formación de los depósitos peridiapíricos estudiados (Machel et al., 1995). La velocidad de precipitación de los sulfuros estaría controlada por la velocidad de generación de H₂S, un proceso lento bajo las condiciones de la reducción termoquímica, pero suficientemente rápido como para producir pequeños cuerpos mineralizados (Thom y Anderson, 2008). Este proceso implica una nucleación lenta y por tanto, cristales de gran tamaño, tal como se ha observado en la esfalerita de los depósitos peridiapíricos estudiados. La presencia de texturas de desgasificación en el betún y la relación espacial entre sulfuros y materia orgánica (ver capítulo 5) apoyan esta hipótesis, en la que la formación de la ZCT no tendría una relación directa con la génesis de los sulfuros. De hecho, este modelo correspondería al de los clásicos depósitos MVT (Leach et al., 2010).

Ya se ha apuntado que en Altube, la composición isotópica de la pirita es muy variable, con unos valores de $\delta^{34}\text{S}$ que varían de -41,5 a +48,1‰. La mayoría de los valores son similares a las composiciones isotópicas de galena y esfalerita, y los valores extremos no se han podido relacionar claramente con el episodio mineralizante. Algunas texturas sugieren que la formación de pirita tuvo lugar en varios periodos de tiempo. Por ejemplo, la existencia de texturas framboidales (ver capítulos 4 y 5) podrían relacionarse con actividad bacteriana sulfatorreductora, y con los valores extremos negativos. Los valores extremos positivos podrían corresponder tal vez a procesos de sulfatorreducción térmica en sistemas localmente cerrados.

La $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros de Barambio, son homogéneos y negativos (alrededor de -9‰). En comparación con los depósitos peridiapíricos, estos valores pueden estar relacionados tanto con 1) un sistema abierto con SRB de salmueras de cuenca en el seno de la Fm. Valmaseda o 2) azufre derivado del *cracking* de kerógeno marino en la Fm. Valmaseda, inducido por un fluido caliente portador de metales. Cai et al. (2009) reportan fraccionamientos sulfato-kerógeno de hasta 20-25‰. La primera opción parece más probable, ya que las observaciones de campo no justifican la cantidad de materia orgánica requerida para generar un depósito del tamaño de Barambio.

Diapiro de Murguía

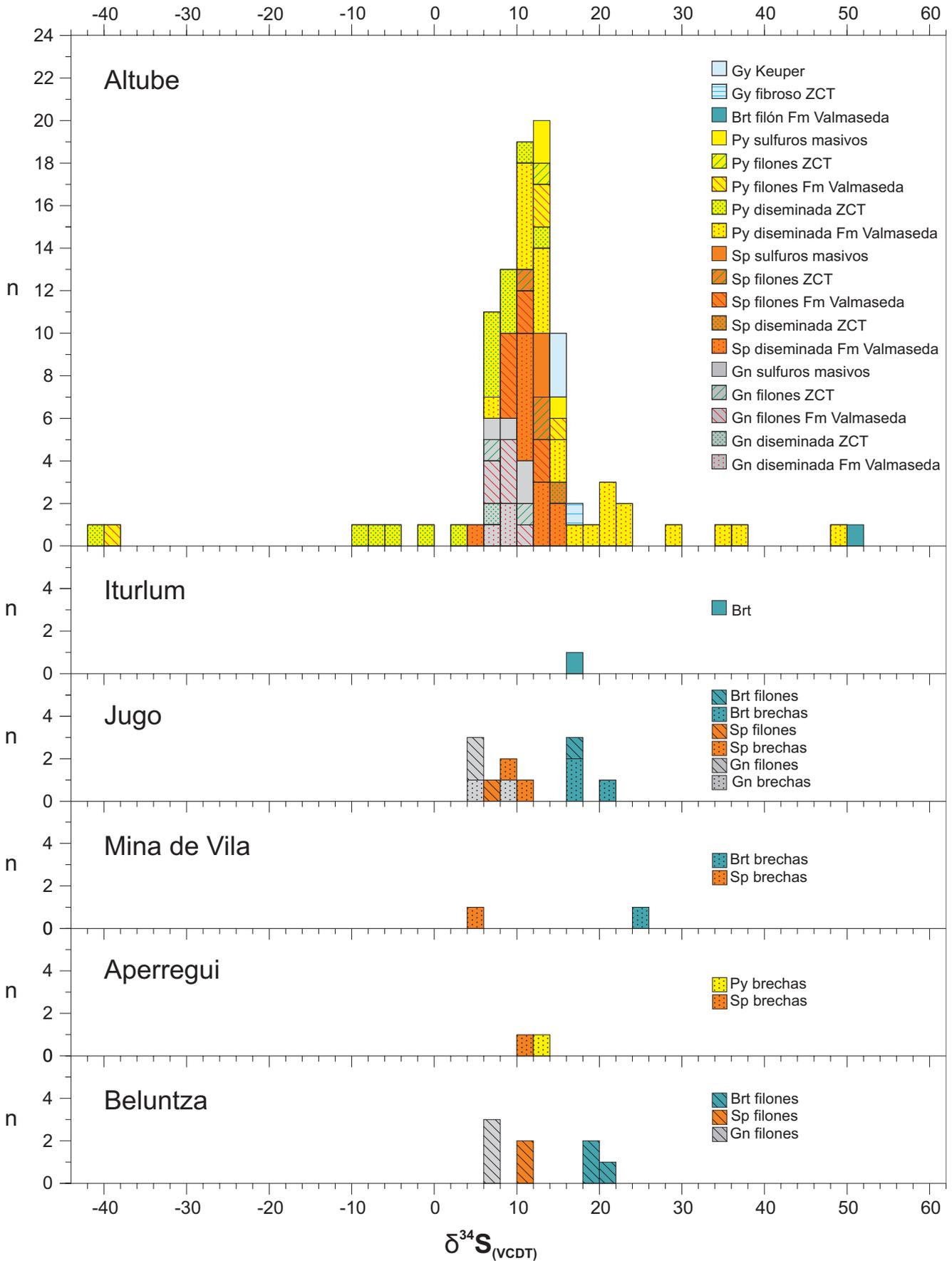


Figura 7.1a: Histogramas de $\delta^{34}\text{S}$ en las localidades del diapiro de Murguía, en pirita (Py), esfalerita (Sp), galena (Gn), barita (Brt) y yeso (Gy).

Diapiro de Orduña

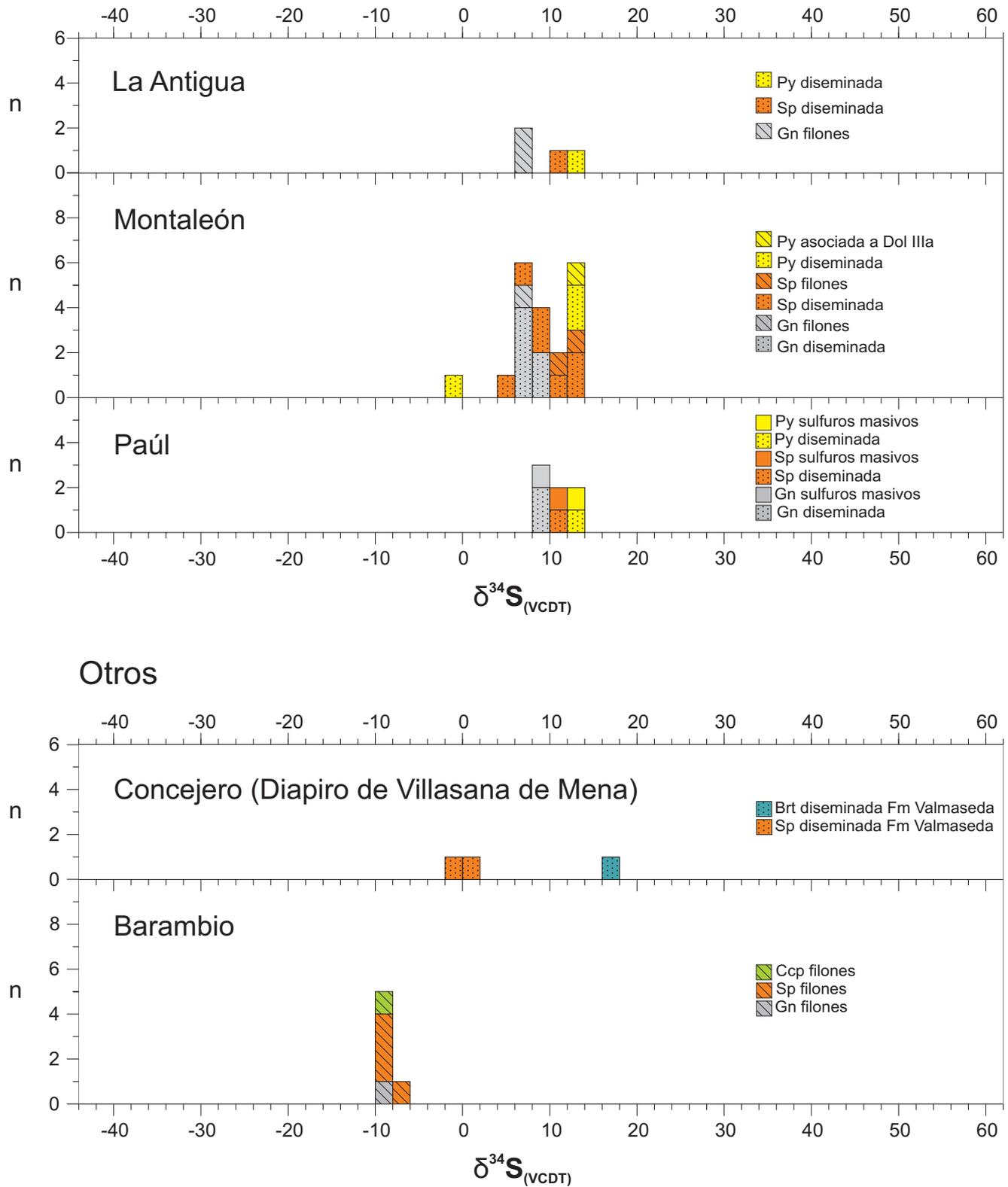


Figura 7.1b: Histogramas de $\delta^{34}\text{S}$ en las localidades del diapiro de Orduña, Villasana de Mena y Barambio, en pirita (Py), calcopirita (Ccp), esfalerita (Sp), galena (Gn) y barita (Brt).

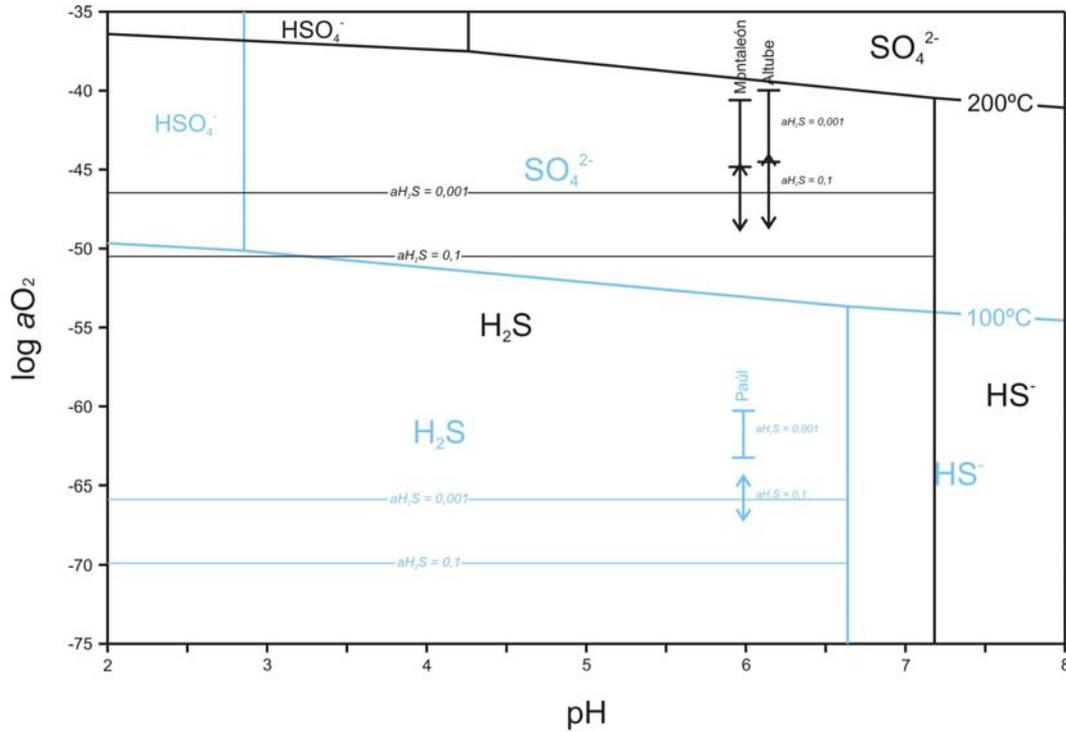


Figura 7.2: diagrama log aO₂-pH en el que se muestran los campos de dominancia de las especies del azufre. También se muestran los campos de estabilidad de la pirita-pirrotina para aH₂S=0,1 y 0,001 m. Las líneas azules indican las especies de azufre a 100°C, y las negras a 200°C. Se ha asumido un pH próximo a neutro ya que se ha considerado que los fluidos están tamponados por las rocas carbonatadas del entorno. Las constantes de equilibrio para las reacciones entre las especies de azufre en solución se obtuvieron de Murray y Cubiccioti (1983). Los datos para el equilibrio pirita-pirrotina se tomaron de Zhang y Spry (1992).

Muestra	Localidad	T (°C)	% Fe		%Fe molar		aH ₂ S=0,1m		aH ₂ S=0,001m	
			Min	Max	Min	Max	log aO ₂ Min	log aO ₂ Max	log aO ₂ Min	log aO ₂ Max
ALT-2_198,30	Altube	200	0,01	1,99	0,02	3,46	-48,75	-43,98	-44,51	-39,98
DO-03-08	Monteleón	200	0,35	3,50	0,60	6,1	-48,92	-44,62	-44,83	-40,60
DO-04-01	Paúl	100	0,03	1,06	0,06	1,86	-67,25	-64,31	-63,25	-60,28

Tabla 7.1: Valores de log aO₂-pH para aH₂S=0,1 y 0,001 m. Se ha convenido una temperatura promedio de 100°C para Paul y de 200°C para Altube y Montealeón. Se han utilizado las constantes de equilibrio de Murray y Cubiccioti (1983) para las reacciones entre las especies de azufre en solución. Los datos para el equilibrio pirita-pirrotina se tomaron de Zhang y Spry (1992).

En la mayoría de los depósitos estudiados la $\delta^{34}\text{S}$ de la galena presenta valores sistemáticamente más bajos que los de la esfalerita, tal y como es de esperar en sistemas en los que la precipitación de los sulfuros ha tenido lugar en equilibrio isotópico. En consecuencia, se ha utilizado este par de minerales como geotermómetro (Ohmoto y Rye, 1979; Ohmoto, 1986). A partir de las ecuaciones de Czmanske y Rye (1974) se han calculado las temperaturas de equilibrio (Tabla 7.2), obteniendo valores entre 87 y 311°C para las mineralizaciones asociadas a los diapiros y entre 286 y 327°C para Barambio. En la figura 7.3 se comparan las temperaturas de equilibrio obtenidas (descartando los valores de temperatura para las muestras DO-03-2, ALT-2_207,10 y ALT-7_313,25 por aberrantes) y las temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas (ver capítulo 6). En general, parece que pueden distinguirse dos poblaciones, una a 160-200°C y otra a 240-280°C. En Altube se han obtenido los dos rangos de temperaturas isotópicas, mientras que en la mayoría de los otros depósitos pertenecen al rango de temperaturas menor. Este rango menor es ligeramente más elevado que la mayoría de las T_h medidas, mientras que el rango superior se ha medido sólo en una muestra de esfalerita de Altube (ALT-6_209,00). A pesar de que las T_h corresponden con valores mínimos de formación, en general las diferencias con las temperaturas isotópicas son pequeñas. Esto indica que las T_h están cerca de las temperaturas de atrape, y por tanto no se han aplicado correcciones de presión. Esta observación sugiere que las mineralizaciones se formaron cerca de la superficie (<1,5 Kbar).

7.2.3. Comparación con otros depósitos de Zn-Pb relacionados

En las figuras 7.4a, b y c se han representado los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros y sulfatos de los depósitos de Zn-Pb de la CVC, así como las mineralizaciones peridiapíricas de Bou Grine, Fedj-el-Adoum, Bou Khil, Hockley y Hazlehurst.

En la CVC el rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ es equivalente en todas las localidades, si bien parece que en el distrito de Vizcaya Occidental existe cierta tendencia a presentar valores de azufre más ligero. Por ejemplo, en Troya, Reocín e Itxaspe el rango de $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita siempre está por encima de 0‰, mientras que en Vizcaya Occidental llega a -12‰. También se observa que la barita tiene valores de $\delta^{34}\text{S}$ más elevados que los sulfuros, sugiriendo un origen a partir del sulfato residual relacionado con fenómenos de sulfatorreducción, si bien en Itxaspe los valores más ligeros (+18,3‰) podría corresponder a precipitación directa a partir de sulfato marino o lixiviado de evaporitas del Keuper. Los autores (Velasco et al., 2003; Piqué et al., 2006) han interpretado que el origen del azufre en los sulfuros procede de sulfatos del Keuper, que fue reducido de manera termoquímica, aunque no se descartan procesos locales de reducción bacteriana. La similitud de los rangos de $\delta^{34}\text{S}$ de todos los depósitos de Zn-Pb de la CVC, tanto si están asociados a diapiros como si no, se explicaría a través de la similitud de la fuente del azufre y del mecanismo de sulfatorreducción.

En la figura 7.4b se han representado datos de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros y sulfatos de depósitos peridiapíricos del N de África, correspondientes a Bou Grine (Orgeval, 1994), Fedj-el-Adoum (Sheppard *et al.*, 1996) y datos propios de Bou Khil, correspondientes a celestina muestreada en el viaje de campo a Túnez el año 2008 (ver tabla II.5). La $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros de Bou Grine va de +6,0 a +30,4‰, rango muy parecido al obtenido en los diapiros de la CVC. En cambio, la barita, con un rango de $\delta^{34}\text{S}$ entre +8 y +12‰, tiene valores significativamente más ligeros. En cuanto a Fedj-el-Adoum, los sulfuros se

Muestra	T min (°C)	T max (°C)	Muestra	T min (°C)	T max (°C)
Diapiro de Orduña			Diapiro de Murguía		
Montaleón			Altube		
DO-03-00	164	196	ALT-2_198,30	233	270
DO-03-02	-	-	ALT-2_207,10	-	-
DO-03-04	176	209	ALT-5_111,80	247	286
DO-03-05	257	295	ALT-6_196,90	247	285
DO-03-06	200	234	ALT-6_198,50	209	244
DO-03-10	170	202	ALT-6_209,00	225	261
DO-03-12	110	138	ALT-7_206,40	117	146
			ALT-7_233,20	87	114
			ALT-7_275,50	195	229
			ALT-7_307,50	159	190
			ALT-7_313,25	-	-
			DM-01-02	164	196
Paul			Jugo		
DO-04-01	160	192	DM-03-01	153	184
DO-04-NI	271	311	DM-03-03	186	220
			DM-03-05	161	193
Barambio			Beluntza		
DBA-01-3	286	327	DM-06-03	153	184
			DM-06-04	163	195

Tabla 7.2: geotermómetro esfalerita - galena (Ohmoto y Rye, 1979; Ohmoto, 1986), a partir de las ecuaciones de Czmanske y Rye (1974).

agrupan en dos poblaciones en función de su tipología: un grupo de -15 a -6‰ (mineralización en *stockwork*, promedio de -10‰) y otra de +14 a +28‰ (mineralizaciones bandeadas y/o masivas, promedio de +21‰). Esta última población tiene un rango equivalente al de Bou Grine o los depósitos de la CVC. La celestina de Fedj-el-Adoum y de Bou Khil tiene un rango parecido al de la barita en la CVC.

Respecto a los diapiros de la Costa del Golfo, los datos isotópicos publicados pertenecen a sulfuros y sulfatos de los domos de Hockley (Kyle y Agee, 1988) y Hazlehurst (Saunders y Swann, 1994). En el domo de Hockley, la piritita presenta un rango de $\delta^{34}\text{S}$ entre -30,2 y +3,9‰, mientras que galena y esfalerita tienen un rango menor, entre -13,0 y +0,7‰ y entre -16,0 y +4,0‰ respectivamente. Estos rangos son parecidos a los correspondientes a las mineralizaciones en *stockwork* de Fedj-el-Adoum. En el domo de Hazlehurst, la $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros varía entre +3,5 y +12‰, mientras que la barita tiene una $\delta^{34}\text{S}$ de +39,5‰. La anhidrita del *cap rock* presenta un valor de +16,8‰.

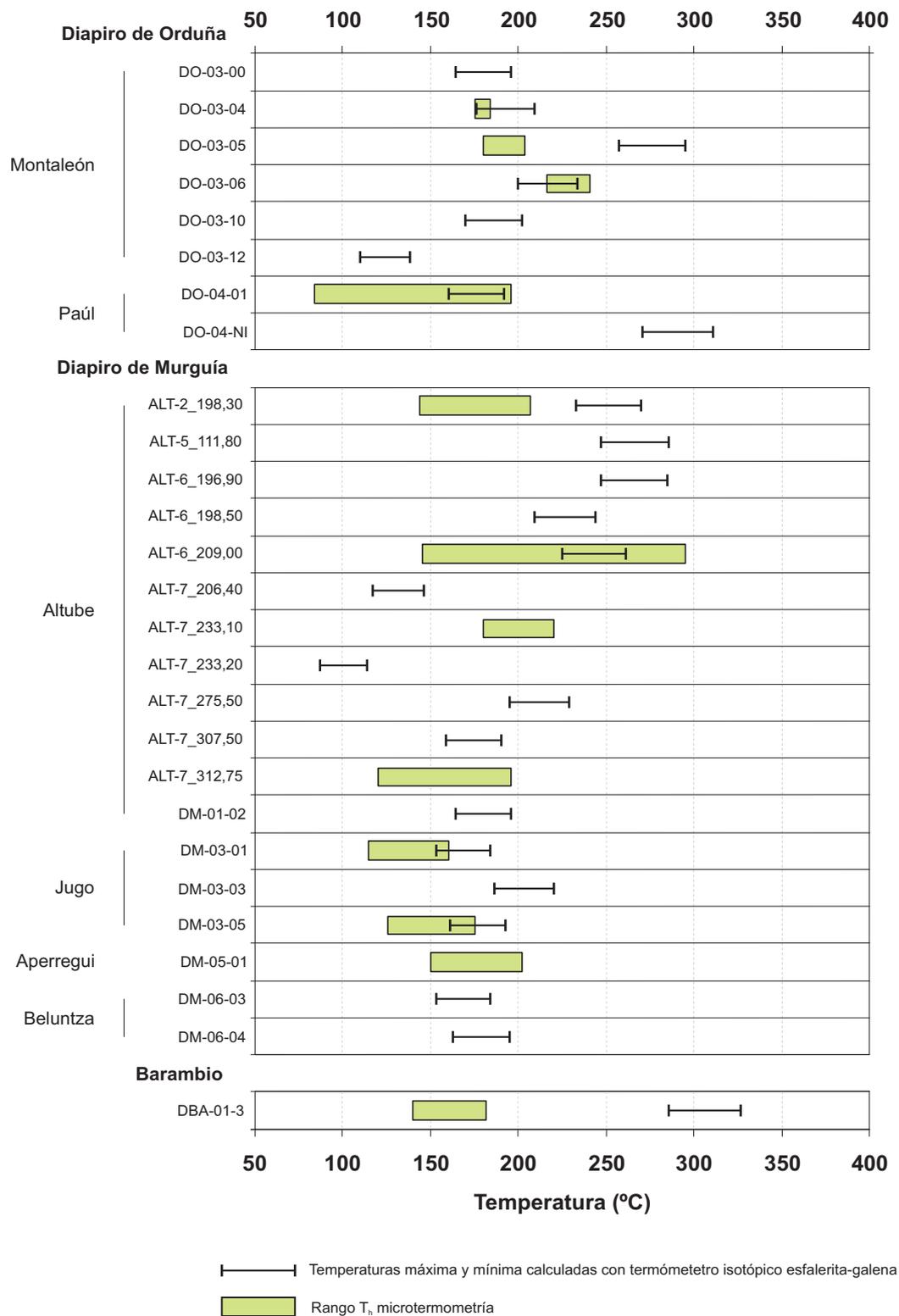


Figura 7.3: Comparación entre los datos de temperatura obtenidos en el estudio microtermométrico y la temperatura máxima y mínima calculada con el termómetro isotópico esfalerita-galena. Datos procedentes de las tablas 6.1 y 7.3.

La fuente de azufre en todos los depósitos mencionados corresponde a sulfatos evaporíticos y/o marinos, pero con edades diferentes: Triásico en el N de África, Jurásico medio en la Costa del Golfo, y Cretácico Superior en el caso de la mineralización exhalativa de Bou Grine. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfatos de estas edades son indistinguibles entre sí: el rango para el Triásico va de +11 a +20‰, para el Jurásico medio de +15 a +18‰ y para el Cretácico superior de +16 a +20‰ (Claypool *et al.* 1980). Esto significa que las fuentes principales de azufre para todos los depósitos peridiapíricos de la CVC, el N de África y la Costa del Golfo son comparables entre sí. A su vez, esto permite establecer unas conclusiones generales para los depósitos asociados a diapiros: existen dos rangos típicos para los valores de $\delta^{34}\text{S}$, uno entre -20 y +5‰ y otro entre 0 y +20‰, que se corresponderían con dos mecanismos de sulfatorreducción diferentes:

- En el *cap rock*, la reducción de la anhidrita habría sido de tipo biogénico (Kyle y Agee, 1988; Orgeval, 1994), en condiciones de temperatura aptas para la actividad microbiana. Este mecanismo produciría azufre reducido isotópicamente ligero, dando lugar al primer rango de valores.
- En condiciones de mayor temperatura (>100°C), la reducción del sulfato sería de tipo termoquímico, en presencia de materia orgánica –hidrocarburos– (Kyle y Agee, 1988). Este mecanismo daría lugar al segundo rango de valores, que es similar al obtenido en los sulfuros peridiapíricos de la CVC.

7.2. Isótopos de Carbono, Oxígeno y Estroncio en carbonatos

7.2.1. Introducción

El estudio de los isótopos de C, O y Sr resulta especialmente útil para determinar las interacciones entre fluidos y carbonatos. Por un lado permite establecer los canales de circulación de los potenciales fluidos mineralizantes a través de las cuencas sedimentarias y por otro proporciona información sobre ciertas condiciones (temperatura, X_{CO_2} de los fluidos...).

La composición isotópica del carbono en los carbonatos depende de especies de carbono disueltas en el fluido y de las concentraciones relativas de las mismas, además de la temperatura y la relación de masa entre fluido y roca durante la interacción entre ambos. Cambios de pH o la $f\text{O}_2$ durante la interacción pueden producir cambios significativos en la composición isotópica del C de los carbonatos resultantes ya que el fraccionamiento isotópico entre las especies de C (especialmente H_2CO_3 y HCO_3^-) es importante.

La composición isotópica del oxígeno en los carbonatos depende exclusivamente de la molécula de H_2O en caso que las especies de carbono disueltas en el agua sean reducidas (CH_4), pero en caso que sean oxidadas (H_2CO_3 y HCO_3^-), depende únicamente de la composición isotópica del O en el propio grupo CO_3^{2-} . Por ello, en la interacción fluido-roca, los cambios en el pH o la $f\text{O}_2$ durante el proceso no influyen de manera significativa en la $\delta^{18}\text{O}$ de los carbonatos precipitados, dependiendo exclusivamente de la temperatura durante la interacción, de las composiciones originales del fluido y la roca así como de la relación agua/roca.

Cuenca Vasco-Cantábrica

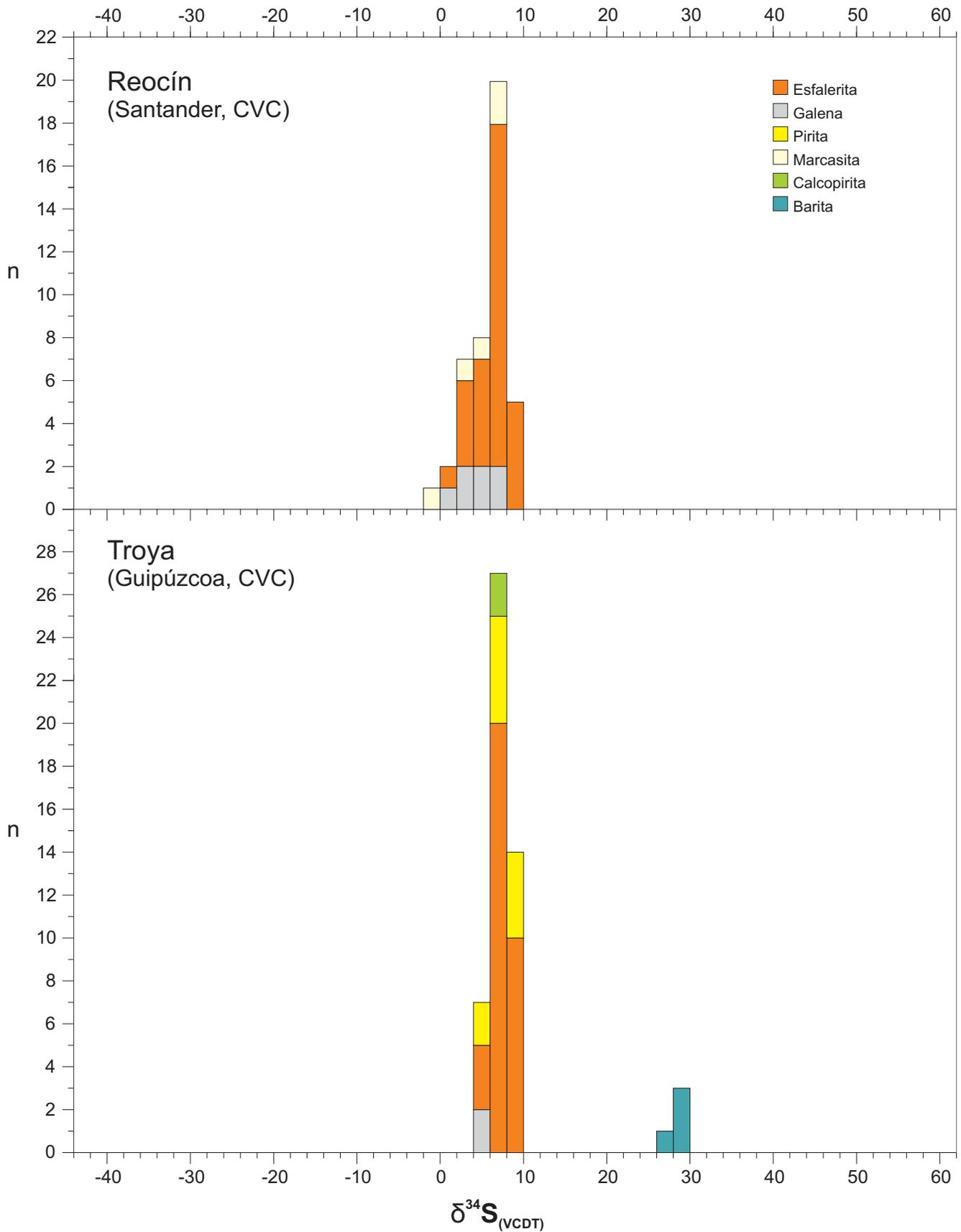


Figura 7.4a: Histogramas de $\delta^{34}\text{S}$ en los depósitos Reocín y Troya, elaborados a partir de Fernández-Martínez y Velasco (1996) y Velasco et al. (2003).

Cuenca Vasco-Cantábrica

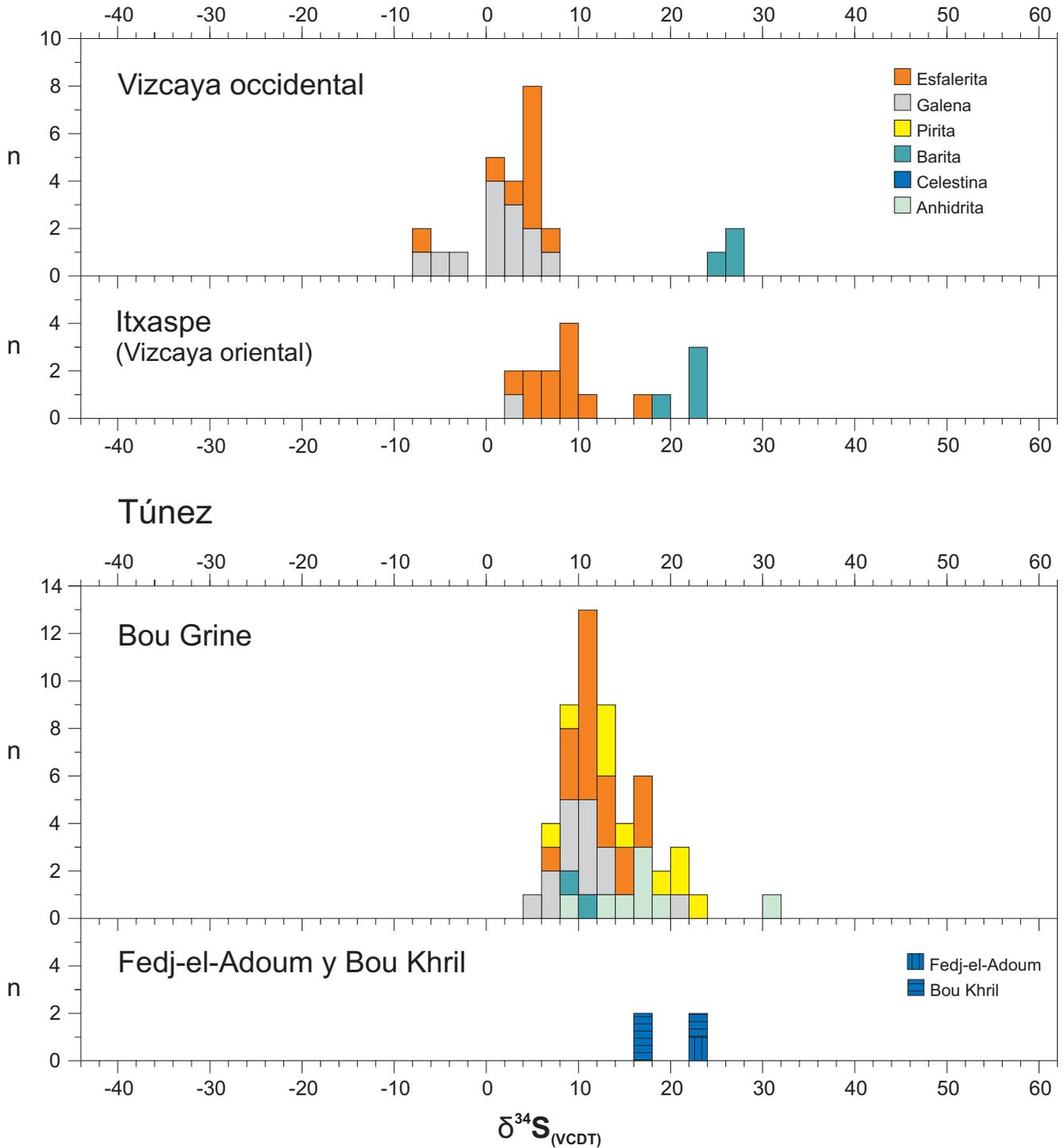


Figura 7.4b: Histogramas de $\delta^{34}\text{S}$ en los depósitos de Vizcaya occidental, Itxaspe, Bou Grine, Fedj-el-Adoum y Bou Khril. Elaborados respectivamente a partir de Velasco et al. (1994), Piqué et al. (2006), Orgeval (1994) y Sheppard et al. (1996).

Costa del Golfo

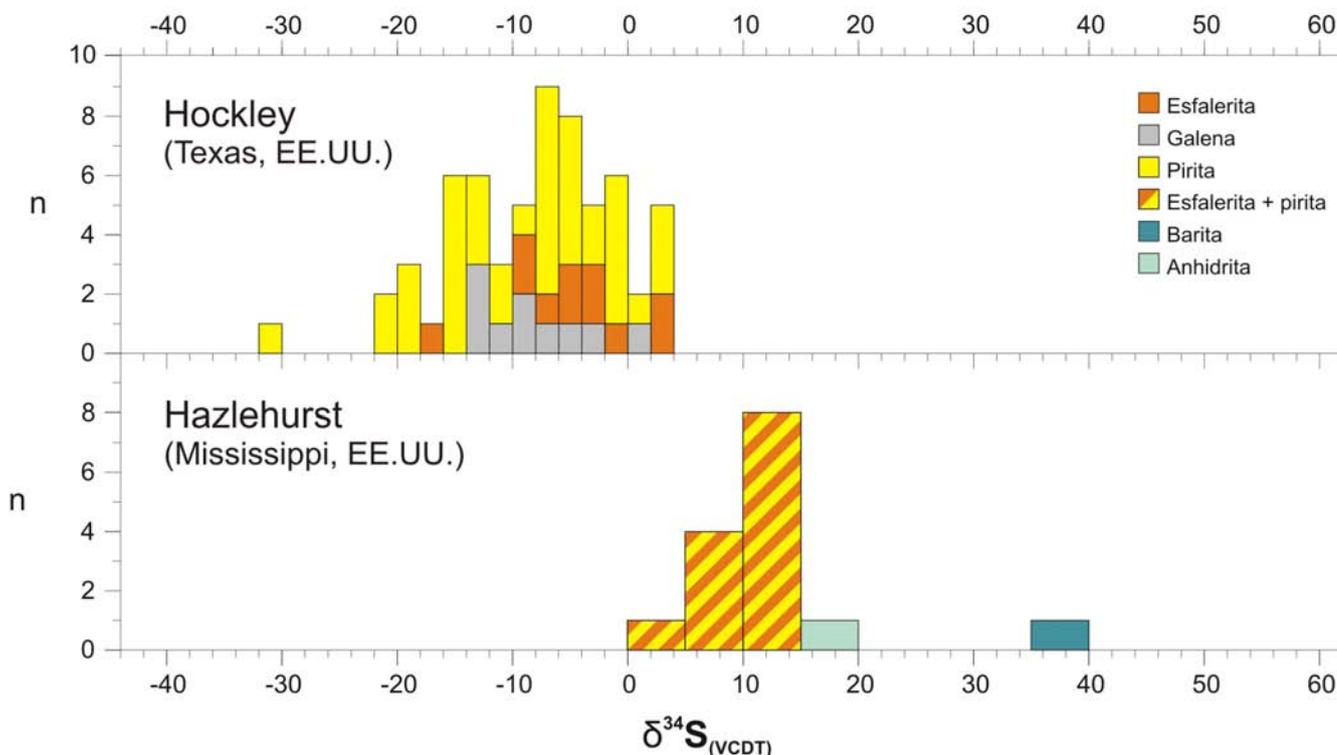


Figura 7.4c: Histogramas de $\delta^{34}\text{S}$ en los depósitos del *Gulf Coast*. Elaborados a partir de Kyle y Agee (1988) y Saunders y Swann (1994).

La composición isotópica del oxígeno en los carbonatos depende exclusivamente de la molécula de H_2O en caso que las especies de carbono disueltas en el agua sean reducidas (CH_4), pero en caso que sean oxidadas (H_2CO_3 y HCO_3^-), depende únicamente de la composición isotópica del O en el propio grupo CO_3^{2-} . Por ello, en la interacción fluido-roca, los cambios en el pH o la $f\text{O}_2$ durante el proceso no influyen de manera significativa en la $\delta^{18}\text{O}$ de los carbonatos precipitados, dependiendo exclusivamente de la temperatura durante la interacción, de las composiciones originales del fluido y la roca así como de la relación agua/roca.

La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en los carbonatos refleja la relación isotópica del fluido precursor, dado que relación Rb/Sr en dichos minerales es muy baja. A su vez, la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en los fluidos depende de la composición isotópica de las rocas que interactuaron con los mismos a lo largo de su itinerario por la cuenca, por lo que resulta un buen trazador de su recorrido.

7.2.2. Método analítico y resultados

Se han realizado 261 análisis de composición isotópica de C y O carbonatos, correspondientes a calcita y dolomita asociada a la mineralización, así como carbonatos del encajante y de la ZCT, y 17 muestras de Fedj-el-Adoum (Túnez) recogidas en una campaña de campo realizada en diciembre de 2008. Los análisis se realizaron en dos etapas. Durante la primera etapa (año 2002), la extracción del CO_2 se realizó de manera manual siguiendo el método de McCrea (1950). Se hizo reaccionar unos 10 mg de

muestra con H_3PO_4 a 50°C , y el CO_2 producido fue analizado en un espectrómetro de masas de ionización térmica Finnigan MAT Delta S, en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. En la segunda etapa (año 2011) la extracción se realizó en un Kiel Carbonate Device III conectado en línea con un espectrómetro MAT-252 de Thermo-Finnigan. El Kiel Carbonate Device trabaja siguiendo un método basado en el de McCrea, pero de forma automatizada y con algunas diferencias. Por ejemplo, el ataque tiene lugar a 70°C , lo que reduce el tiempo de reacción. Dos grandes ventajas del Kiel Carbonate Device son a) un enorme ahorro de tiempo gracias a la automatización del proceso y b) el carbonato requerido se reduce a una cantidad entre 20 y 60 μg , tres órdenes de magnitud inferior respecto a las extracciones manuales. Esto último ha permitido analizar muestras que en la primera etapa quedaron descartadas debido a su pequeño tamaño. Los datos, recogidos en las tablas II.6 y II.7, se representan en ‰ respecto al estándar V-SMOW para el O y al V-PDB para el C. La calibración de los resultados se realizó con los materiales de referencia internacionales NBS-18 y NBS-19 de la IAEA. El error analítico de los análisis de la primera etapa es inferior a $\pm 0,2$ unidades tanto en $\delta^{13}\text{C}$ como en $\delta^{18}\text{O}$. En cambio, en la segunda etapa, el error fue inferior a $\pm 0,06$. Para homogenizar los resultados de las dos etapas se ha consignado sólo el primer decimal. El rango de variación de los carbonatos marinos regionales ha sido establecido a partir de los datos de Bustillo y Ordóñez (1995) y de Velasco et al. (2003). En el primero van de $+1,65$ a $+3,90$ ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ y de $+26,2$ a $+28,8$ ‰ para $\delta^{18}\text{O}$, mientras que en el segundo, los valores van de $+2,0$ a $+3,5$ ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ y de $+25,2$ a $+28,6$ ‰ para $\delta^{18}\text{O}$. Sin embargo, y en base a nuestros propios datos, se ha considerado que el margen inferior de $\delta^{13}\text{C}$ para los carbonatos regionales puede llegar hasta un valor de $+0,5$ ‰.

Los isótopos de Sr fueron analizados en 12 muestras de carbonatos, procedentes de Altube (2 muestras de calcita I y 2 de calcita gris asociada a la ZCT), Barambio (2 muestras de dolomita-ankerita), Jugo (2 muestras de calcita I), Montaleón (2 muestras de calcita I) y Paúl (2 muestras de dolomita III). Las muestras fueron disueltas en HCl 1N a 100°C , secadas y redisueltas usando HCl 2,5N. Se obtuvieron alíquotas de Sr usando resinas de intercambio catiónico, y fueron analizadas en un espectrómetro masas de ionización térmica. La reproducibilidad (2σ) fue de $\pm 0,01\%$. El análisis se realizó en los laboratorios CAI de la Universidad Complutense de Madrid. Los datos se muestran en la tabla II.6.

Dada la gran cantidad de datos, se han representado una o dos localidades por gráfico para facilitar la visualización. En el caso de Altube, que es la localidad mejor estudiada, se ha preferido separar los análisis de la calcita gris y la ZCT del resto de datos de Altube (figura 7.5a). La calcita I en filones ($n=21$), de tipo espático y asociada a la mineralización, presenta valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-1,5$ y $+2,5$ ‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+17,0$ y $+19,1$ ‰, excepto dos puntos que se escapan de la tendencia general, uno con una $\delta^{13}\text{C}$ de $-4,9$ ‰ y otro con una $\delta^{18}\text{O}$ de $+20,1$ ‰. La dolomita III ($n=8$), *saddle* y asociada a la mineralización, tiene la mayoría de valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-1,0$ y $+1,4$ ‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+17,6$ y $+20,0$ ‰. No obstante, hay dos puntos que se escapan del conjunto general, uno con $\delta^{13}\text{C}$ de $-3,2$ ‰ y otro con $+3,5$ ‰. Se puede concluir que los rangos de variación de la $\delta^{13}\text{C}$ de ambos carbonatos *ore stage* son similares y son cercanos a 0‰. En la $\delta^{18}\text{O}$ los rangos de calcita I y dolomita III se solapan, pero se observa que en general, la segunda tiende a valores mayores que la primera (ver figura 7.5a).

En el Capítulo 4 se hizo referencia a un tipo de calcita que reemplaza a los clastos de cuarzo, y tiene la morfología de un cemento poiquilítico. En realidad se trata de calcita I asociada a los sulfuros diseminados y reemplazantes, con unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-2,0$ y $+0,5\%$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+19,3$ y $+22,8\%$ ($n=6$), con la excepción del un *outlier* del que se hablará más adelante. Los valores de carbono son compatibles con los de la calcita I en filones. En cambio, el oxígeno es algo más pesado. Esta discrepancia podría ser debida a contaminación por carbonatos marinos: la muestra pulverizada se obtuvo con un minitaladro con broca de 1 mm de diámetro, asumiendo que incluiría una fracción de cuarzo (clastos), que no plantean ningún problema. Sin embargo, es muy probable que algunos de los clastos correspondiesen a rocas carbonatadas y/o bioclastos, que habrían contaminado el valor de $\delta^{18}\text{O}$ con valores típicamente marinos, de ahí la deriva hacia los valores de $\delta^{18}\text{O}$ más elevados. Es por ello que en adelante se considerarán como representativos solamente los valores de la calcita I en los filones. En cuanto al *outlier* señalado, corresponde a la muestra ALT-7_283,50, con un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de $-13,8\%$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+17,3\%$. Los criterios petrográficos sugieren que no se trata de la misma calcita I asociada a la mineralización: no está asociada a esfalerita diseminada, a diferencia de los demás casos, y además su aspecto en muestra de mano es diferente de las demás calcitas poiquilíticas.

La calcita II ($n=7$), tardía respecto a la mineralización, aparece como venillas esparíticas de potencia milimétrica o cristales escalenoédricos de tamaño milimétrico tapizando cavidades (ver capítulo 4) y presenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-4,8\%$ y $+1,8\%$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+16,6\%$ y $+22,2\%$. Exceptuando la muestra ALT-3_36,70 ($\delta^{13}\text{C} = +1,8\%$ / $\delta^{18}\text{O} = +22,2\%$), que representa un *outlier*, el resto de puntos tiene unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ que se solapan con el rango de la calcita I, aunque la $\delta^{13}\text{C}$ tiende a ser más negativa (ver figura 7.5a).

La ZCT está constituida por una matriz de dolomita (Dol IIa) y filosilicatos, con algunos filones y cavidades rellenas de dolomita y calcita. Los análisis de la dolomita IIa ($n=23$) han dado unos resultados de $-12,4$ a $+0,9\%$ en $\delta^{13}\text{C}$ y de $+18,8$ a $+25,8\%$ en $\delta^{18}\text{O}$, que se distribuyen en una franja diagonal (ver figura 7.5a): los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más altos están asociados con los valores de $\delta^{18}\text{O}$ menores, y a la inversa, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más bajos se asocian con los de $\delta^{18}\text{O}$ más elevados. Uno de los extremos de esta franja diagonal coincide con los valores de los carbonatos *ore stage* (calcita I y dolomita III), mientras que el extremo opuesto se encuentra entre -12 y -10% para $\delta^{13}\text{C}$ y $+25$ y $+26\%$ para $\delta^{18}\text{O}$. La única muestra de la ZCT cuya matriz está constituida por calcita en lugar de dolomita (ALT-9_137,90) presenta unos valores de $-3,7\%$ en $\delta^{13}\text{C}$ y $+18,2\%$ en $\delta^{18}\text{O}$. Se trata de unos valores compatibles con la calcita II, con la que además comparte características petrográficas (cristales escalenoédricos, zonación a catodoluminiscencia). Otros carbonatos presentes en la ZCT son dolomita *saddle* (en filones o diseminada en la matriz), calcita espática en filones y calcita esparítica en pequeños filones y geodas. La dolomita *saddle* presenta unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-6,0$ y $+1,4\%$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+19,5$ y $+21,3\%$ ($n=6$). Las muestras con una $\delta^{13}\text{C}$ más elevada son compatibles con la dolomita III *ore stage*, y tienden a corresponder con los filones, mientras que la dolomita *saddle* dispersa en la matriz tiende a tener los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos. La calcita espática en filones en la ZCT ($n=1$) tiene un aspecto equivalente a la calcita I *ore stage*, y aunque su valor de $\delta^{18}\text{O}$ ($+19,7\%$) es compatible con ésta, el de $\delta^{13}\text{C}$ ($-7,4\%$) es demasiado negativo. La calcita esparítica en la ZCT aparece en venillas y geodas, con un aspecto similar a la calcita II, y en la mayoría de casos presenta unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-6,7$ y $-3,9\%$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+18,4$ y

+19,0‰ (n=6). Estos rangos se solapan con los de la calcita II post *ore-stage*. Aunque existen dos *outliers* (ALT-3_341,80 con $\delta^{13}\text{C} = -15,0\text{‰}$ y ALT-1_029,80 con $\delta^{18}\text{O} = +22,5\text{‰}$), parece que existe un vínculo entre esta calcita esparítica y la calcita II tardía de las mineralizaciones.

Aunque la Fm Valmaseda es fundamentalmente detrítica, también incluye niveles carbonatados. Algunos de estos niveles están dolomitizados, especialmente aquellos en los que encaja la mineralización. Se comprueba que los valores isotópicos típicamente marinos han sido alterados en estas rocas. Los encajantes no dolomitizados tienen unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-1,7$ y $+1,5\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+18,8$ y $+20,4\text{‰}$ (n=4), que se solapan parcialmente con los de la calcita I, mientras que el encajante dolomitizado (n=2) presentan un rango de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-5,2$ y $-2,1\text{‰}$ y un valor de $\delta^{18}\text{O} = +20,9\text{‰}$.

Finalmente, se han analizado las calcitas de color gris encajadas en la ZCT (n=19). Como ya se apuntó en el capítulo 4, no existen evidencias que relacionen esta calcita con la mineralización. Existe un amplio rango de variación en $\delta^{13}\text{C}$, por lo que se decidió realizar análisis puntuales siguiendo el perfil de uno de los filones (muestra ALT-9_160,60) para intentar establecer una pauta. En la figura 7.5a se observa que existen tres grupos de resultados: a) una franja externa del filón ($\delta^{13}\text{C}$ entre $-14,0$ y $-3,4\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}$ entre $+21,3$ y $+23,0\text{‰}$, aunque existe un *outlier* con $\delta^{13}\text{C} = -1,0\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +18,8\text{‰}$), b) una franja interna del filón ($\delta^{13}\text{C}$ entre $+4,3$ y $+5,8\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}$ entre $+23,2$ y $+24,6\text{‰}$), y finalmente una pequeña franja de potencia milimétrica en el centro mismo del filón ($\delta^{13}\text{C} = +1,7\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +19,4\text{‰}$). La franja externa ofrece unas variaciones mayores en $\delta^{13}\text{C}$. La franja interna presenta un rango de variación pequeño, con unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ más elevados que ningún otro carbonato analizado en Altube. Finalmente, la pequeña franja que ocupa el núcleo del filón tiene unos valores compatibles con la calcita I. En la franja externa llaman la atención variaciones de hasta 13 unidades de $\delta^{13}\text{C}$ en análisis que distan entre sí uno o dos milímetros. En un primer momento se pensó en la posibilidad de contaminación por materia orgánica. Para confirmar esta hipótesis, se realizó el siguiente experimento: se añadió entre un 13 y un 17% de betún del indicio de Jugo (el menos maduro y por tanto presumiblemente más reactivo) al estándar NBS-19, y se analizaron. Los resultados, recogidos en la tabla 7.3 y representados en la figura 7.6, indican que efectivamente, el betún aumenta la dispersión en los resultados isotópicos, pero no justifica unas variaciones tan elevadas como las que se observan en ALT-9_160,60. Las otras muestras de calcita gris (ALT-6_198,00, ALT-6_201,40 y ALT-6_206,70) no han sido analizadas de manera tan exhaustiva, pero presentan valores dentro del rango cubierto por ALT-9_160,60. En conclusión, el conjunto de la calcita gris define una franja vertical con valores de $\delta^{18}\text{O}$ parecidos, entre $+21,3$ y $+24,6\text{‰}$, pero con unas variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ enormes, entre $-14,0$ y $+5,8\text{‰}$.

En Iturlum (figura 7.5b), se ha analizado un clasto de la brecha dolomítica encajante, cuatro muestras correspondientes a bandas de dolomita microcristalina, de color marrón y con fantasmas de laminación, asociadas a la barita. En la campaña de Junio de 2016 se muestreó también una roca encajante correspondiente a la ZCT (dolomita gris), cuyo análisis se ha incorporado a la tabla II.6. El clasto gris tiene un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de $+2,2\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ de $+28,0\text{‰}$, dentro del rango de los carbonatos marinos de la región. La muestra de ZCT (dolomita gris) muestra unos valores de $\delta^{13}\text{C} = -12,6$ y $\delta^{18}\text{O} = +24,4\text{‰}$. La dolomita marrón tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-1,8$ y $-1,4\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+23,8$ y $+24,4\text{‰}$.

En Jugo (figura 7.5b) se han analizado carbonatos procedentes de brechas y filones, así como encajantes de la ZCT, estos últimos obtenidos en la campaña de Junio de 2016. Se pueden distinguir cinco grupos con un comportamiento diferente:

- a) Clastos de rocas carbonatadas sedimentarias (Dolomita 0). Tienen unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ muy constantes, de +27,6 a +28,7‰, típicos de carbonatos marinos, pero unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -5,4 y +0,4‰ (n=4), que van de marinos a ligeramente empobrecidos en ^{13}C .
- b) Un conjunto que agrupa a los carbonatos *ore stage*: dolomita III (*saddle* blanca) y calcita Ib (esparítica). Los valores del conjunto están, para la $\delta^{13}\text{C}$, entre -5,4 y -11,3‰, y para la $\delta^{18}\text{O}$, entre +22,4 y +25,3‰ (n=11). Dentro de este grupo, la Dol III presenta los valores más bajos de $\delta^{18}\text{O}$.
- c) La Dolomita IIb (matriz en brechas, texturas bandeadas), tiene unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -20,5 y -7,8‰, y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +22,6 y +24,9‰ (n=16). Dentro del grupo, existe una clara diferencia entre aquellas que albergan mineralizaciones y las que son estériles: las primeras tienen los valores de $\delta^{13}\text{C}$ menos negativos, y se solapan con el rango del grupo *ore stage* (Dol III - Cal Ib). En cambio, dentro de las muestras estériles, se observa una variación de valores de $\delta^{13}\text{C}$ que van desde -20,5‰ hasta solaparse con el grupo *ore stage*, junto a unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ muy constantes, entre +24,2 y +25,0‰.
- d) Dolomita IV, tardía, de la que sólo se tienen dos resultados, con una $\delta^{13}\text{C}$ alrededor de -12‰ y una $\delta^{18}\text{O}$ cercana a +23,5‰.
- e) Un grupo de tipología heterogénea y clasificación problemática, que incluye dolomita filoniana de color marrón con una evidente zonación de crecimiento (Dol X, muestra DM-03-04), la calcita I muestreada en el filón DM-03-05, así como dolomitas *saddle* de color blanco, asociadas a barita y a betunes tanto en filones (muestra DM-03-05) como en brechas (muestras DM-03-01 y DM-03-02), y que por sus características no se diferencian de la Dol III *ore stage*. Este conjunto se caracteriza por valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -1,1 y +2,2‰, y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +20,8 y +24,1‰ (n=8).

También se han analizado muestras procedentes de las inmediaciones de Jugo. La muestra FV-2 corresponde a un nivel carbonatado procedente del Nivel Anóxico de la Fm. Valmaseda, y tiene unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ = +1,6‰ y $\delta^{18}\text{O}$ = +26,7‰, compatibles con carbonatos marinos. En cambio, dos muestras de barras arrecifales muy ricas en bioclastos procedentes de la Fm. Valmaseda (muestras FV-1 y FV-2), situadas a unos 2 kilómetros al sur de Jugo, presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -1,5 y +0,1‰ y $\delta^{18}\text{O}$ = +21,2 y +22,6‰ (n=2). Se trata de unos valores isotópicos de oxígeno claramente alterados respecto a los típicos marinos, que coinciden con el conjunto de carbonatos de clasificación problemática descritos unas líneas atrás.

En Mina de Vila (figura 7.5b) el muestreo fue muy limitado, y los tres análisis de carbonatos proceden de la misma muestra de mano: dolomita *saddle* gris ($\delta^{13}\text{C}$ = +1,4‰ / $\delta^{18}\text{O}$ = +21,3‰), aparentemente reemplazada por la esfalerita; dolomita *saddle* blanca ($\delta^{13}\text{C}$ = -0,5‰ / $\delta^{18}\text{O}$ = +20,4‰) asociada a la esfalerita, y calcita tardía ($\delta^{13}\text{C}$ = -4,4‰

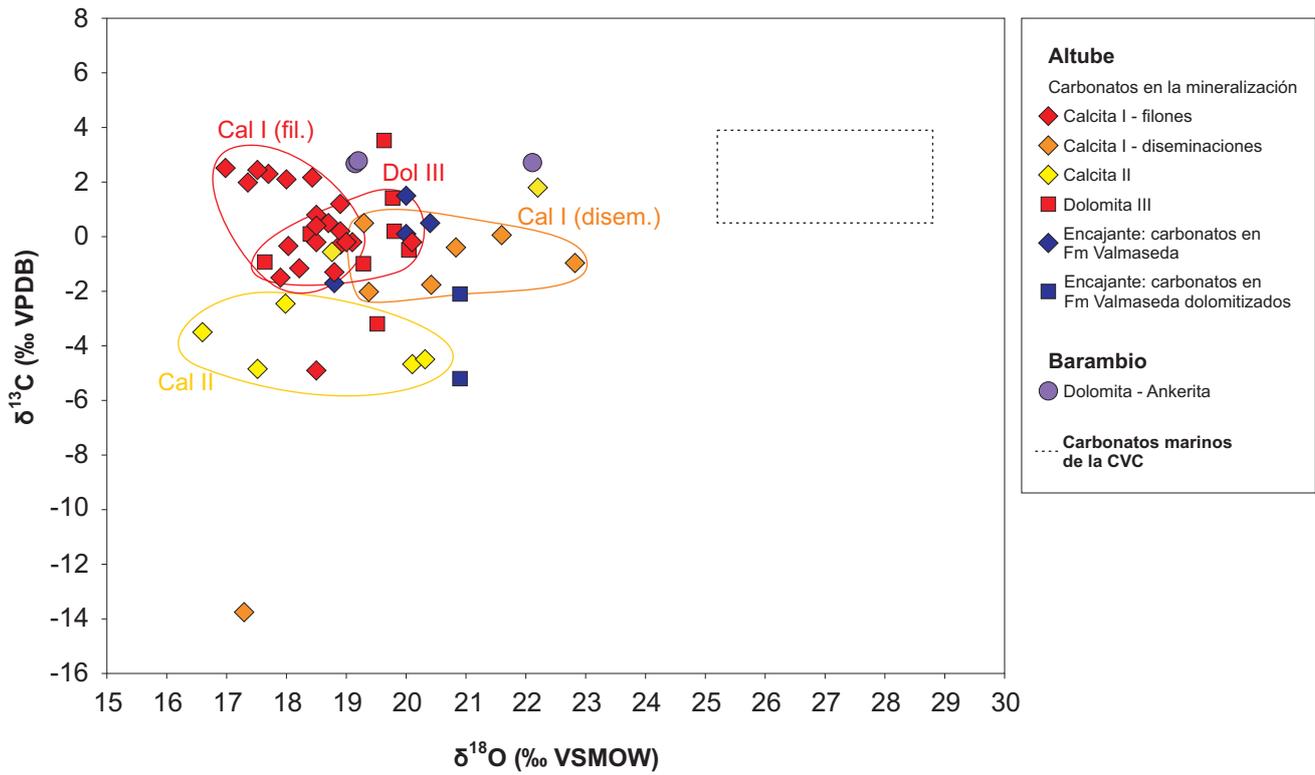
/ $\delta^{18}\text{O} = +19,6\text{‰}$), que forma cristales escalenoédricos tapizando cavidades en la dolomita. Aunque en el capítulo 4 se sugirió que podría tratarse de Dolomita II, Dolomita III y Calcita II, los valores isotópicos no acaban de ser concluyentes, y tampoco pueden plantearse hipótesis sólidas a partir de una sola muestra de mano. Sin embargo, sí parece existir una tendencia a valores sucesivamente más negativos de $\delta^{13}\text{C}$ cuanto más tardía es la precipitación del carbonato, como en Altube (Calcita I – II) y Jugo (Dolomita III - IV)

Las brechas de Aperregui (figura 7.5c) presentan características petrográficas muy similares a las brechas de Jugo, y de manera paralela, los resultados isotópicos también son comparables. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en las dolomitas IIB, III y IV (n=9) están todos entre +22,1 y +23,1‰, y los de $\delta^{13}\text{C}$ entre -13,7 y -4,4‰, con una clara tendencia de menos a más negativo desde la Dolomita IIB a la Dolomita IV. La Dolomita 0 (clastos) también presentan valores isotópicos comparables a Jugo, con $\delta^{13}\text{C}$ entre -3,8 y -1,0‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +27,0 y +28,2‰ (n=2). Gracias a la campaña de Junio de 2016 se incorporaron a la investigación dos análisis correspondientes al encajante, con el fin de aclarar si le pertenece o no a la tipología de la ZCT. A pesar de haber sido muestreados a pocos metros de la mineralización, y de presentar un aspecto equivalente en muestra de mano, los resultados han sido muy diferentes: tomando como referencia la mineralización, la muestra tomada en dirección al diapiro ha dado como resultado $\delta^{13}\text{C} = -4,7\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +26,6\text{‰}$, mientras que la tomada en dirección contraria al diapiro ha dado $\delta^{13}\text{C} = -10,4\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +23,8\text{‰}$. En las muestras de Beluntza (figura 7.5c) el único carbonato asociado a la mineralización es calcita I, con unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -3,0 y -0,5‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ dispersos, entre +16,1 y +22,3‰ (n=6). Los carbonatos del encajante Cenomaniense (dolomitizados o sin dolomitizar) presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre +0,7 y +2,6‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +23,0 y +24,9‰ (n=4). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ están dentro del rango regional, pero los de $\delta^{18}\text{O}$ son menores, lo que indica que han sufrido alteración, probablemente en relación con los fluidos mineralizantes.

En Artomaña (figura 7.5c) se han diferenciado cuatro tipos de carbonatos. El primero consiste en cristales idiomórficos de dolomita, de hasta 1 cm de tamaño, englobados en betún, y tiene unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre +0,7 y +1,3‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +18,3 y +19,2‰ (n=3). Se trata de un rango comparable con los valores de la dolomita III de Altube, pero aparte de la isotopía, no hay ningún otro criterio que las relaciones mutuamente. Un segundo grupo consiste en calcita esparítica asociada al betún, con inclusiones de éste. Sus valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ son de -9,0 a -5,8‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ de +24,4 a +24,6‰ (n=2). El tercer grupo consiste en calcita esparítica post-betún, sin inclusiones y rellenando grietas en el betún, con unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -6,5 y -3,2‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +20,8 y +24,0‰ (n=4). Estas dos calcitas esparíticas tienen características petrográficas similares a la calcita II descrita en otras localidades. Sus valores isotópicos están dentro del rango de los valores de la ZCT de Altube, pero también coinciden con las dolomitas II y III de Jugo. Aparte de esto, no resulta fácil establecer una correlación con otras localidades. Finalmente, se analizaron clastos de la brecha cementada por betún, y los resultados, de $\delta^{13}\text{C}$ entre +0,5 a +1,1‰ y de $\delta^{18}\text{O} = +27,3\text{‰}$ en todos ellos (n=3), están dentro de los valores de carbonatos marinos regionales.

En Montaleón (figura 7.5d), la calcita I es minoritaria como carbonato *ore stage* frente a la dolomita III, y sólo se han podido realizar dos análisis, con unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -3,6 y -1,0‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +21,9 y +23,2‰. La categoría dolomita III incluye a

Altube - Barambio



Altube - ZCT y Calcita gris

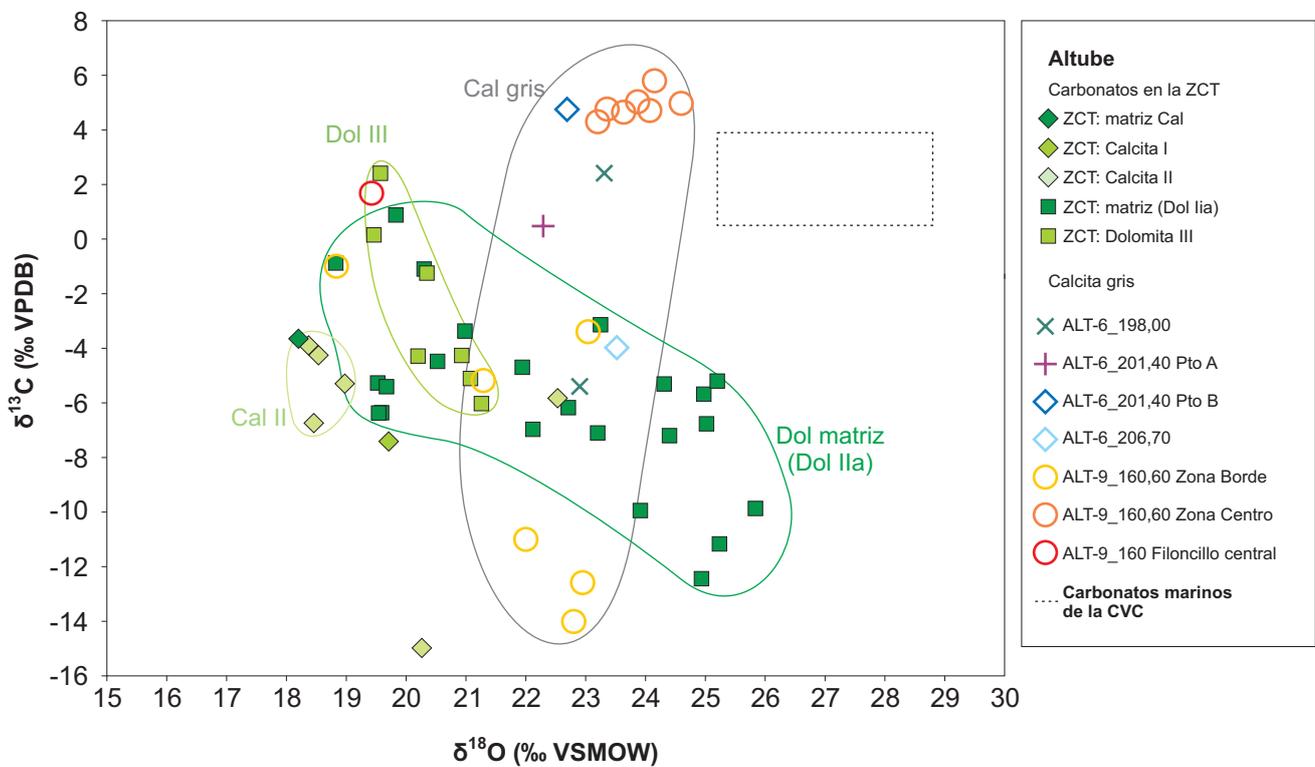
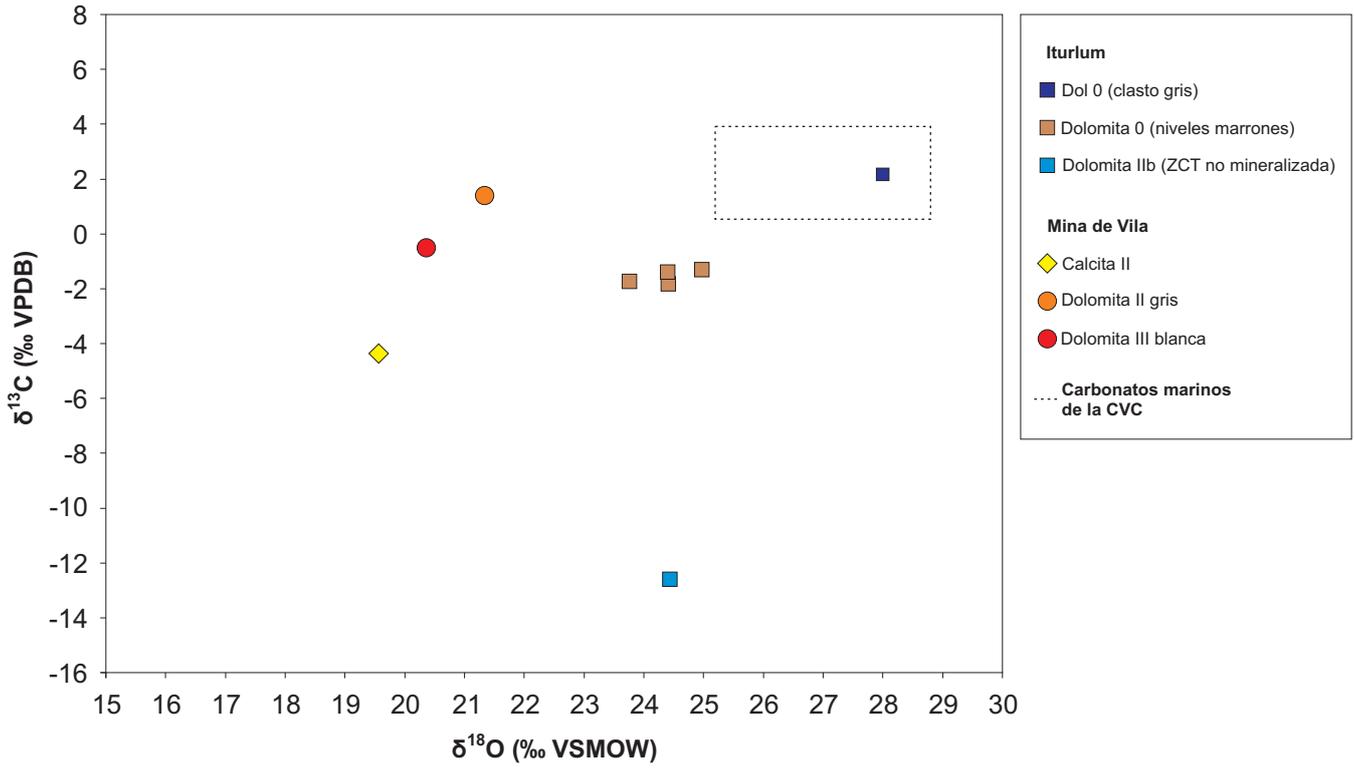


Figura 7.5a: Relaciones isotópicas $\delta^{13}\text{C}_{(\text{VPDB})}$ - $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})}$ en carbonatos de Altube (diapiro de Murguía) y Barambio.

Iturlum - Mina de Vila



Jugo

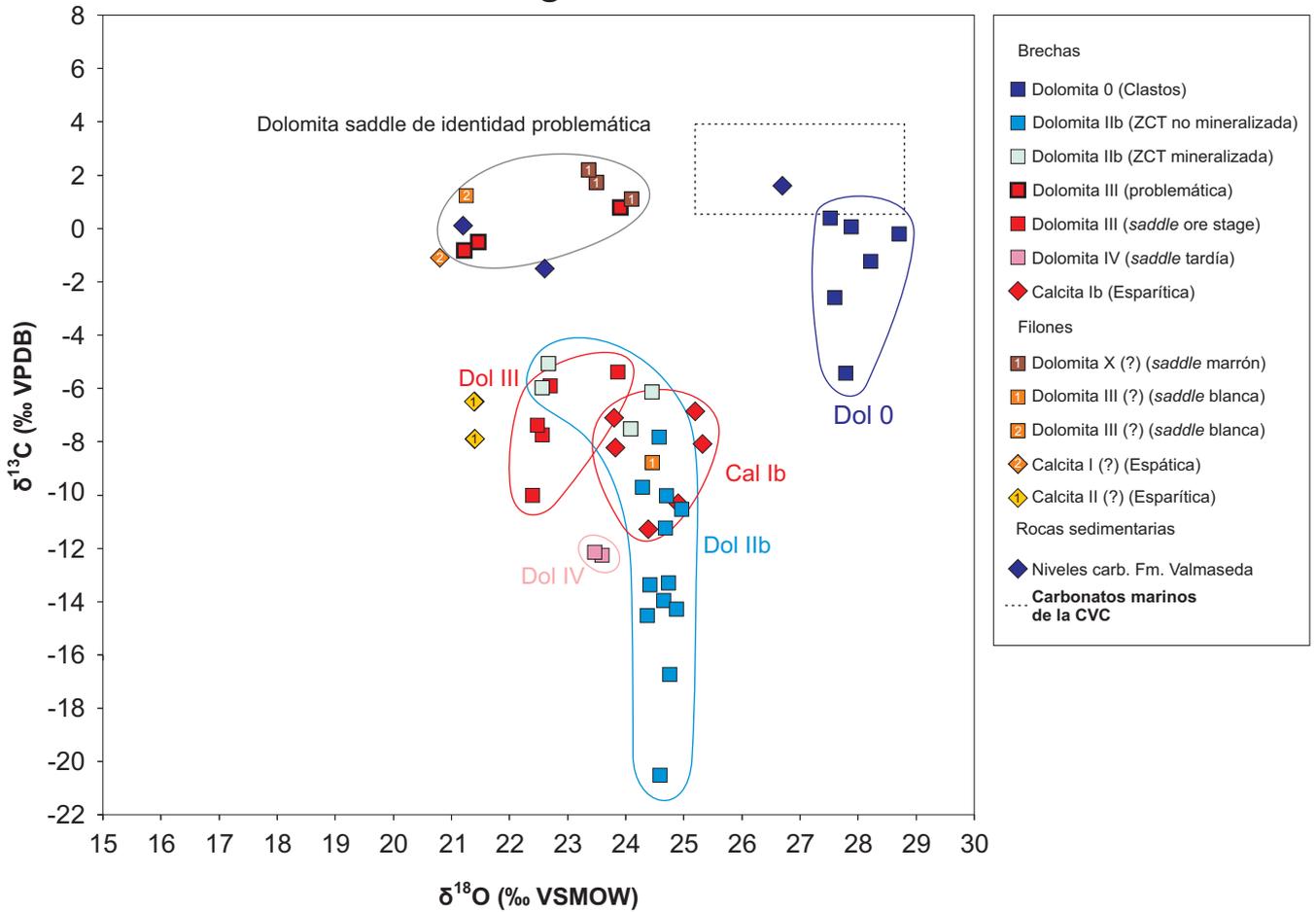
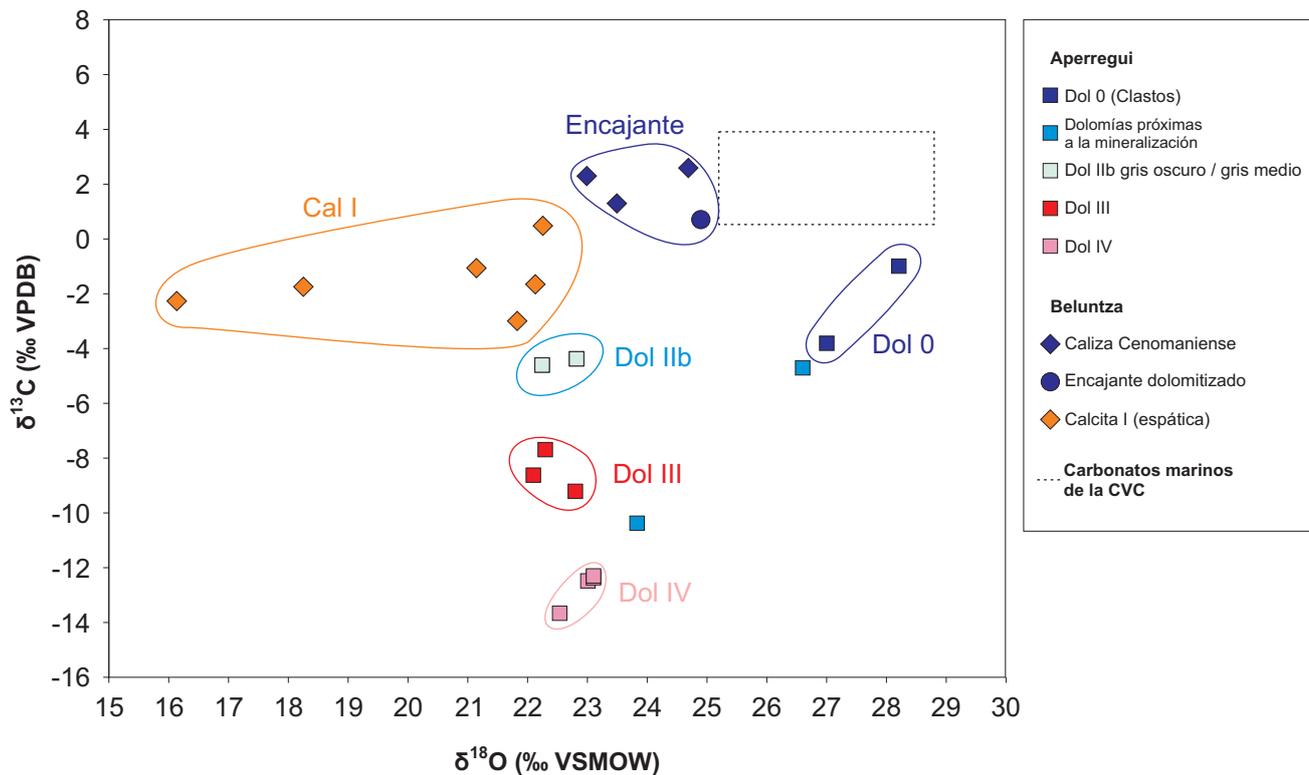


Figura 7.5b: Relaciones isotópicas $\delta^{13}\text{C}_{(\text{VPDB})}$ - $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})}$ en los carbonatos de Iturlum, Mina de Vila y Jugo.

Aperregui - Beluntza



Artomaña

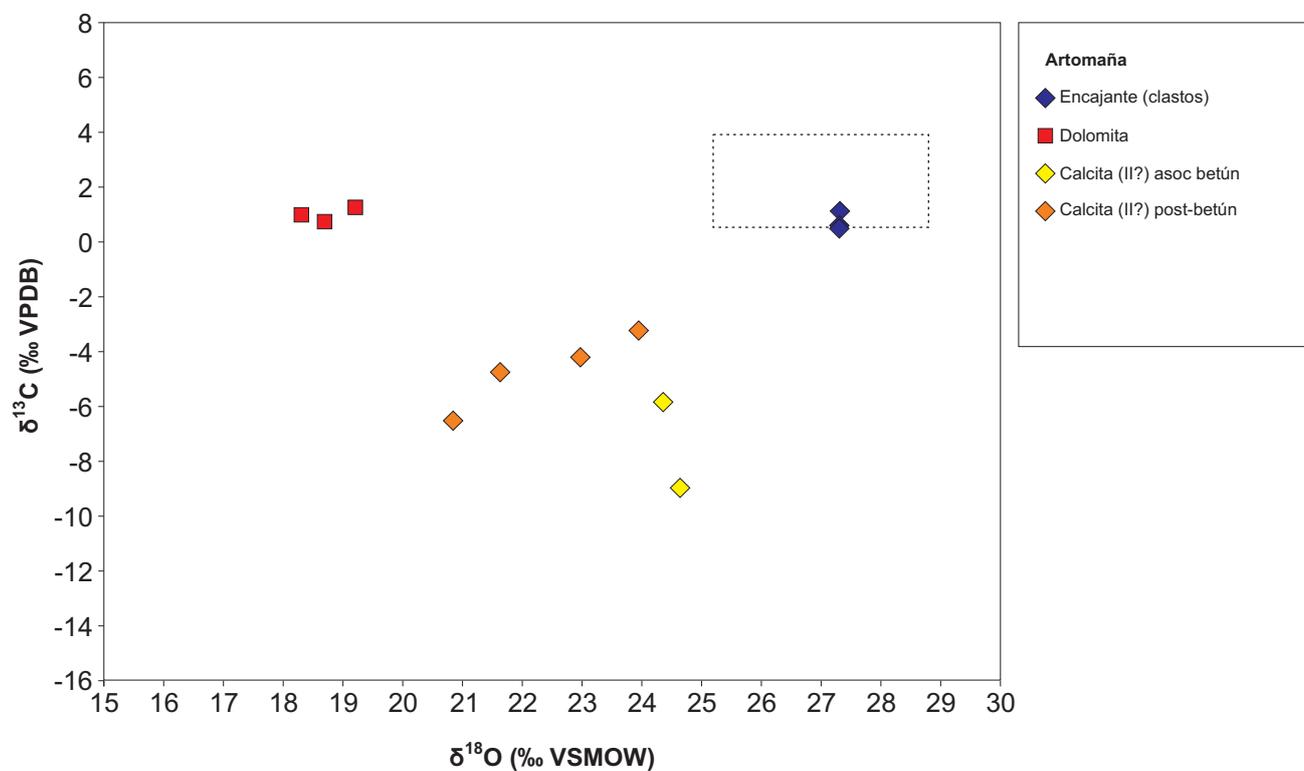
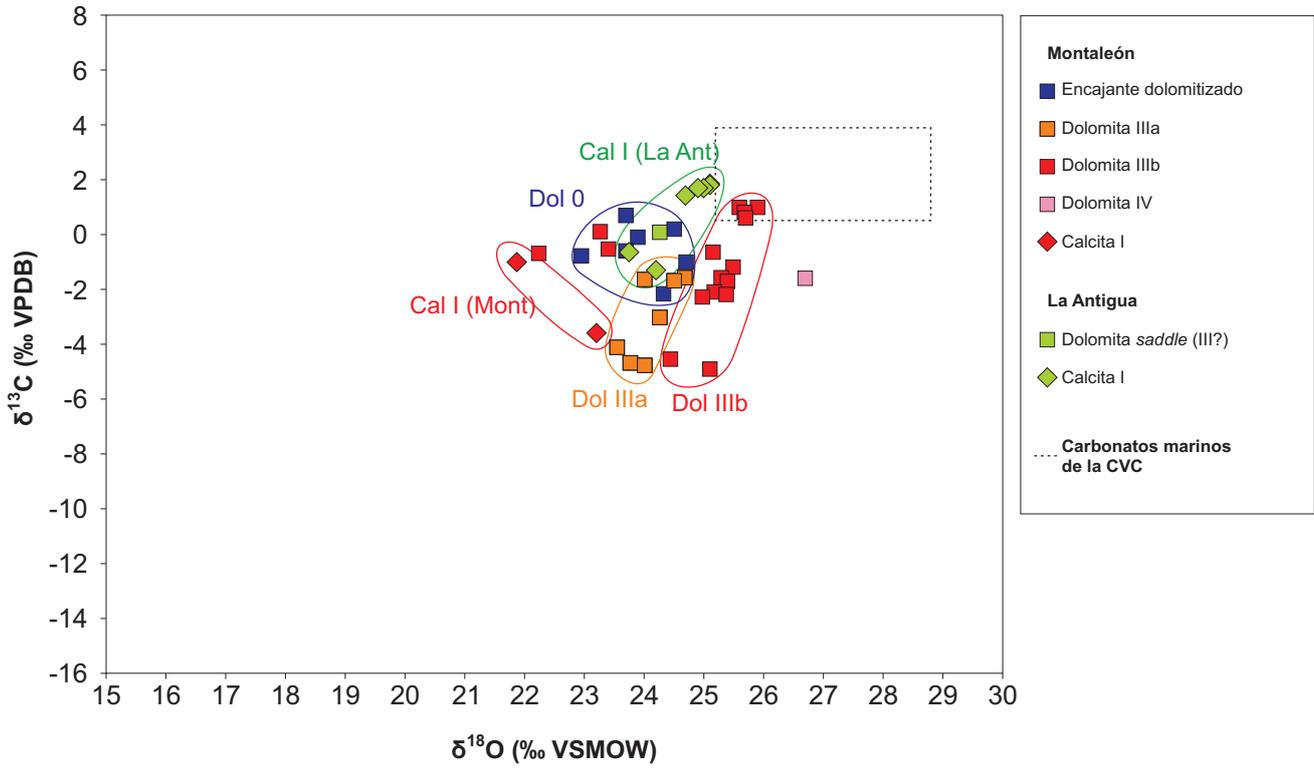


Figura 7.5c: Relaciones isotópicas $\delta^{13}\text{C}_{(\text{VPDB})}$ - $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})}$ en carbonatos de Aperregui, Beluntza (diapiro de Murguía) y Artomaña (diapiro de Orduña).

Montaleón y La Antigua



Paúl

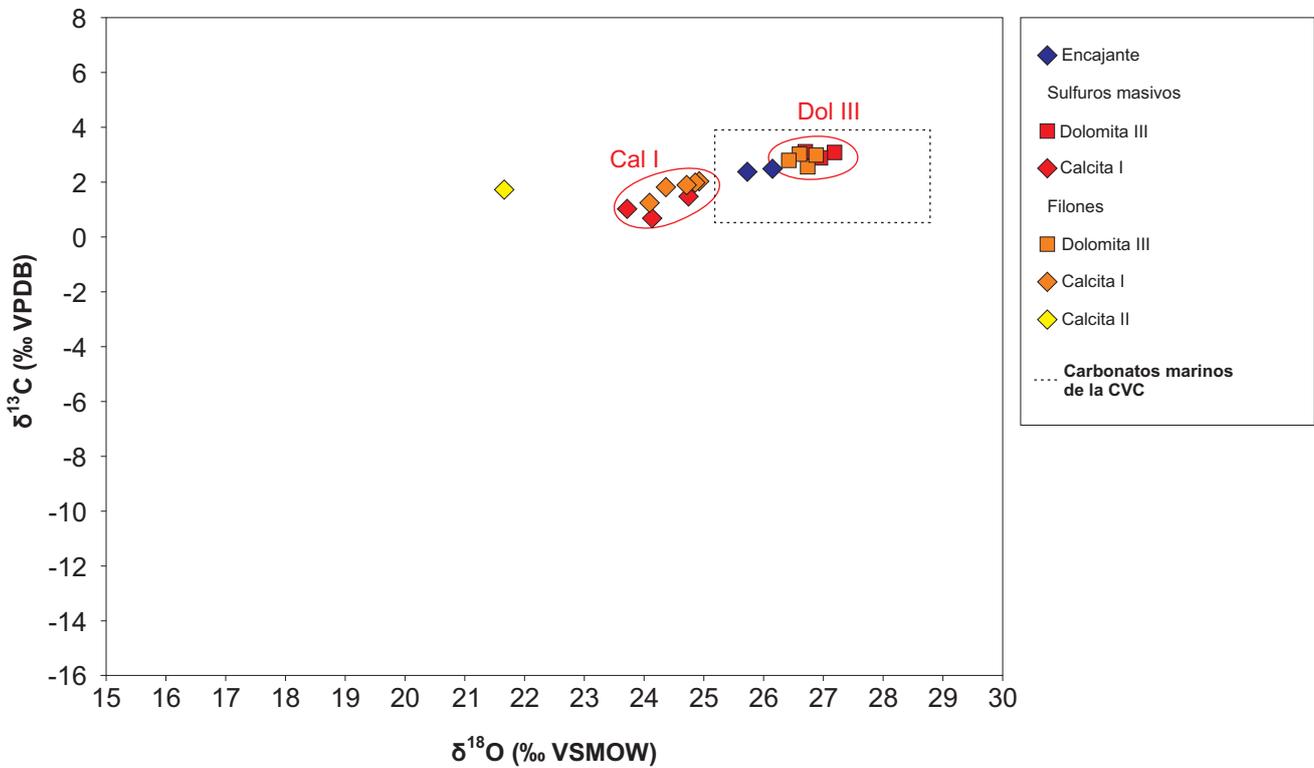


Figura 7.5d: Relaciones isotópicas $\delta^{13}\text{C}_{(\text{VPDB})}$ - $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})}$ en carbonatos de Montaleón, La Antigua y Paúl (diapiro de Orduña).

Muestra	Mineral	% peso betún	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VSMOW)
NBS-19	Calcita	0,0	2,0	28,6
NBS-19	Calcita	0,0	1,9	28,6
NBS-19	Calcita	0,0	2,0	28,6
NBS-19	Calcita	0,0	2,0	28,6
NBS-19	Calcita	0,0	1,9	28,5
NBS-19	Calcita + betún	16,9	1,9	28,6
NBS-19	Calcita + betún	14,3	1,7	28,5
NBS-19	Calcita + betún	17,2	1,8	28,5
NBS-19	Calcita + betún	12,7	1,9	28,7

Tabla 7.3: Se realizó el experimento de añadir betún a un estándar internacional (NBS-19) para establecer el grado de influencia en los análisis de carbonatos de una posible contaminación por betún. El experimento demuestra que existe influencia, especialmente en el carbono, pero es muy inferior a las variaciones observadas en los carbonatos de los diapiros de Murguía y Orduña.

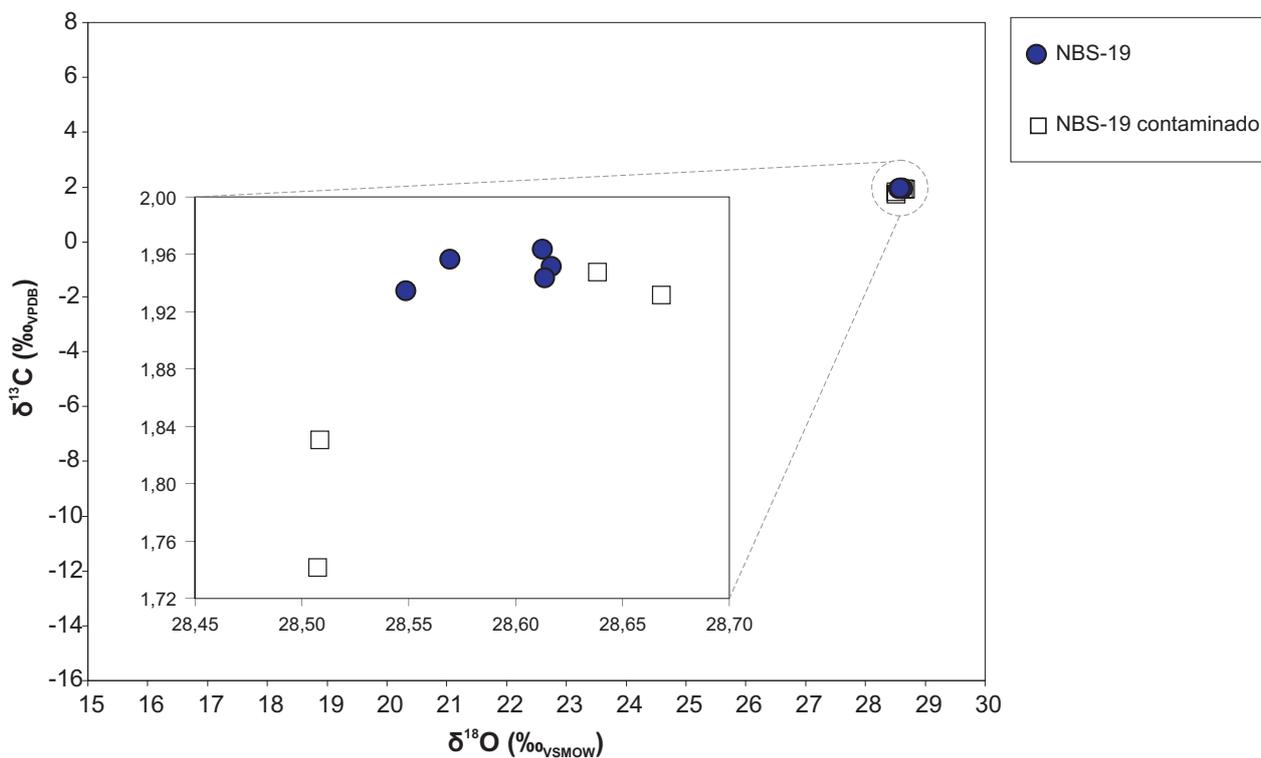


Figura 7.6: Representación gráfica de los datos de la tabla 7.3.

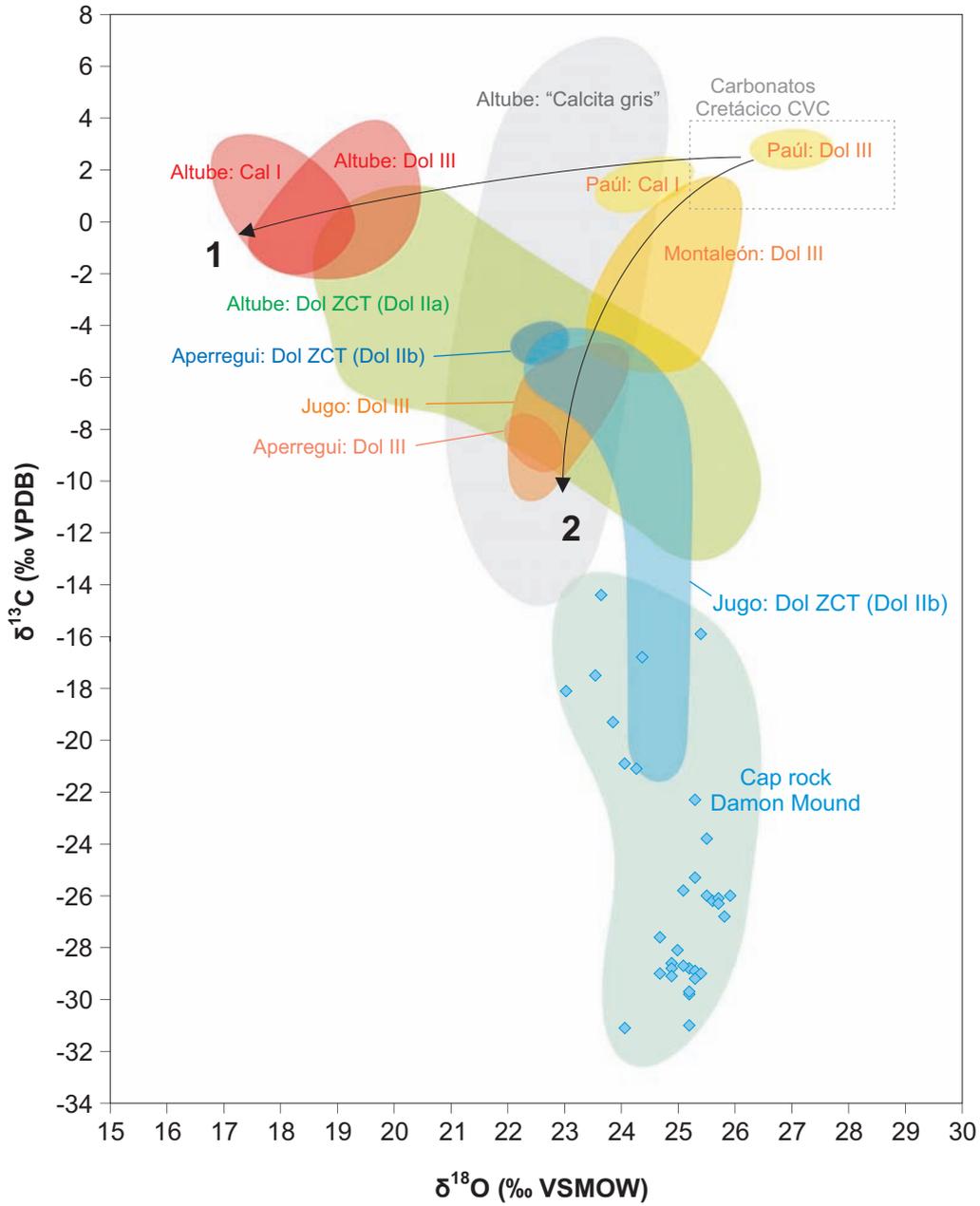


Figura 7.7: Carbonatos *ore stage* y de la ZCT en los diapiros de Murguía y Orduña y calcita del *cap rock* de Damon Mound (Prikryl et al, 1988). Se han representado también las tendencias 1 y 2 (ver explicación en el texto).

todas aquellas dolomitas *saddle* asociadas a la mineralización, que muestran cierta diversidad de formas: a) láminas paralelas incluidas en calcita I, emplazadas a favor de la exfoliación; b) filones o c) reemplazando a la esfalerita diseminada. Además, puede aparecer asociada a pirita de grano muy fino o no (dolomita IIIa y IIIb, respectivamente, ver capítulo 4). En la figura 7.5d se han discriminado estos tipos, pero no existen diferencias destacables. Tal vez, la única diferencia clara está entre la dolomita IIIa, que forma un grupo con valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-4,8$ y $-1,6\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+23,5$ y $+24,7\text{‰}$ ($n=7$), mientras que la dolomita IIIb forma un grupo con $\delta^{13}\text{C}$ entre $-4,9$ y $+1,0\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}$ entre $+24,4$ y $+25,7\text{‰}$ ($n=9$), del que se han excluido tres *outliers* con $\delta^{18}\text{O}$ de $22,2$, $23,3$ y $23,4\text{‰}$. El encajante Turoniense dolomitizado tiene valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-2,2$ y $+0,7\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+23,0$ y $+24,7\text{‰}$. La dolomita IV (tardía), con un solo análisis, tiene un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de $-1,6\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ de $+26,7\text{‰}$. En esta localidad la dolomita tardía no tiene unos valores isotópicos de carbono más ligeros que la dolomita *ore stage*, pero se trata de un solo dato, de manera que podría tratarse de un problema asociado a la falta de muestreo.

La mineralización de La Antigua (figura 7.5d) presenta similitudes petrográficas con la de Montaleón. De manera paralela, los valores isotópicos de sus carbonatos son también parecidos, aunque la abundancia relativa de los carbonatos *ore stage* es inversa: en esta localidad predomina la calcita I sobre la dolomita III. La primera presenta unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $-1,3$ y $+1,9\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+23,7$ y $+25,1\text{‰}$ ($n=7$), mientras que la segunda, con un único análisis, está dentro del mismo rango, con valores de $\delta^{13}\text{C}$ de $+0,1\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de $+24,3\text{‰}$. Aunque se trata de valores que se solapan con los de Montaleón, la $\delta^{13}\text{C}$ tiende a ser mayor.

En la localidad de Paúl (figura 7.5d), tanto la calcita I como la dolomita III presentan un rango muy homogéneo de valores independientemente de su aparición en la mineralización masiva o en los filones. Así, la calcita I presenta un rango de $\delta^{13}\text{C}$ que va de $+0,7$ a $+2,1\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+23,7$ y $+25,1\text{‰}$ ($n=14$), mientras que la dolomita III presenta una $\delta^{13}\text{C}$ entre $+2,3$ y $+3,2\text{‰}$ y una $\delta^{18}\text{O}$ entre $+26,4$ y $+27,4\text{‰}$ ($n=12$). Existe un único análisis sobre calcita II, con una $\delta^{13}\text{C}$ de $+1,7\text{‰}$ y una de $\delta^{18}\text{O}$ de $+21,7\text{‰}$. El encajante carbonatado consiste en calizas margosas del Cenomaniense-Turoniense, con unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $+2,4$ y $+2,5\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+25,7$ y $+26,3\text{‰}$ ($n=4$). Se trata de valores que están dentro del rango de variación para los carbonatos de la zona, y no han sufrido alteración.

La dolomita-ankerita de Barambio (figura 7.5a) tiene unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre $+2,7$ y $+2,8\text{‰}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+19,2$ y $+22,1\text{‰}$ ($n=2$), similares a los de Altube.

Los análisis de las relaciones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ están recopilados en la tabla II.6. Corresponden a dos muestras de calcita I de Altube con unos valores de $0,71135$ y $0,71202$; dos muestras de “calcita gris” de Altube con valores de $0,71052$ y $0,71078$; dos calcitas II de Jugo con valores de $0,70986$ y $0,71116$; dos calcitas I de Montaleón con valores de $0,70863$ y $0,70949$; y dos dolomitas III de Paúl de $0,70801$ y $0,70834$. También se han analizado dos muestras de dolomita-ankerita de Barambio, con los resultados de $0,71423$ y $0,71426$. Las muestras más radiogénicas corresponden a Barambio y a las muestras *ore stage* de Altube, y coinciden con las localidades en que el encajante es la Fm Valmaseda. También se constata que las muestras de Paúl son las menos radiogénicas.

7.2.3. Discusión

En algunas localidades existe una diferencia evidente entre los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita y dolomita *ore stage*, con los valores más elevados correspondiendo a la dolomita. Las localidades donde se aprecia más claramente son Altube y Paúl. En la tabla 7.4 se muestran los fraccionamientos correspondientes a temperaturas típicas deducidas para los depósitos peridiapíricos de este trabajo. Asumiendo que el par calcita-dolomita precipitó en equilibrio, y si se toma (en base a los datos microtermométricos) una temperatura promedio de 200°C para Altube y de 125°C para Paúl, el fraccionamiento correspondiente sería de 0,97‰ para $\delta^{13}\text{C}$ y alrededor de 1,6‰ para $\delta^{18}\text{O}$ en la primera localidad, y de 1,3‰ para $\delta^{13}\text{C}$ y de alrededor de 2,5‰ para $\delta^{18}\text{O}$ en la segunda localidad. Estas cifras coinciden con la diferencia promedio de los resultados de la dolomita III respecto a la calcita I en cada una de las dos localidades (ver figuras 7.5a y 7.5d), por lo que las diferencias entre las dos especies de carbonatos pueden ser atribuidas al fraccionamiento isotópico. Hay localidades, como Jugo o La Antigua, donde las diferencias isotópicas entre calcitas y dolomitas son poco concluyentes incluso contradictorias, pero podría tratarse de un problema de muestreo, ya que en la primera localidad sólo existe un análisis de calcita I y en la segunda, una única muestra de dolomita III. Sin embargo, en Montaleón, donde el muestreo de la calcita I es también muy limitado (dos análisis), ésta presenta un valor de $\delta^{18}\text{O}$ menor que la dolomita III, por lo que podría ser que la situación de equilibrio isotópico fuese extrapolable al menos a Montaleón.

Se pueden establecer algunas generalidades en la distribución de los datos isotópicos del diagrama $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$. Para los carbonatos asociados a las mineralizaciones, se observan dos tendencias distintas: 1) una tendencia horizontal caracterizada por una gran variación de $\delta^{18}\text{O}$ pero sin variaciones importantes de $\delta^{13}\text{C}$, cuya localidad más representativa sería Altube, y 2) una tendencia en forma de J invertida, con una gran variación de $\delta^{13}\text{C}$ pero variaciones pequeñas de $\delta^{18}\text{O}$, cuyas localidades más representativas son Aperregui, Jugo y Montaleón, a las que se puede sumar también La Antigua. (figura 7.7). Paúl es un caso complicado, porque presenta unos valores dentro del rango del encajante regional, y por tanto podría asignarse a cualquiera de las dos opciones. Las dos tendencias mencionadas también se observan en otros depósitos MVT de la CVC (fig. 7.10): en Reocín se aprecia una tendencia en J invertida, mientras que en otras localidades (Troya, Gallarta, Ixaspe) se aprecia una tendencia horizontal. Los valores más bajos de $\delta^{13}\text{C}$ corresponden a las localidades de Jugo y Aperregui, y también a la ZCT de Altube. Los carbonatos *ore-stage* de Montaleón se proyectan entre los carbonatos marinos de la CVC y los valores de Aperregui, Jugo y algunos de los de la ZCT. Estos valores bajos de $\delta^{13}\text{C}$ podrían relacionarse con procesos de reducción de sulfatos en presencia de materia orgánica (Posey et al., 1987; Posey y Kyle, 1988; Machel et al., 1995). Existen evidencias de la relación entre betunes relacionados con las mineralizaciones (ver capítulo 5). También es notable el hecho, observado en muchas de las localidades, de que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ son progresivamente más ligeros en las sucesivas generaciones de carbonatos, lo que sugiere un incremento de carbono ligero procedente de una fuente orgánica a lo largo del tiempo. Este fenómeno se pone especialmente de manifiesto en Jugo y Aperregui, y podría estar indicando un progresivo enriquecimiento en ^{12}C en relación con un proceso de *cracking*, según el modelo de formación de depósitos de *slow mixing* (Thom y Anderson, 2008). Sin embargo, esta hipótesis no explica todos los casos. Por ejemplo, en Altube los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos *ore stage* están próximos a 0, a pesar de las evidencias que

relacionan betún y mineralización en esta localidad. Paúl y Montaleón también tienen unos valores poco negativos, a pesar que también las evidencias de presencia de materia orgánica durante la cristalización de los sulfuros observadas en estas localidades.

Una explicación alternativa para las tendencias de $\delta^{13}\text{C}$ podría ser el tipo de encajante. Altube, Montaleón y Paúl encajan en rocas sedimentarias regionales (Fm. Valmaseda, Calizas del Turoniense y del Cenomaniense), mientras que Jugo e Iturlum (y probablemente Aperregui) encajan en la ZCT, de manera que sus valores de $\delta^{13}\text{C}$ podrían estar tamponados por el encajante.

Mientras que las variaciones de la $\delta^{13}\text{C}$ podrían estar relacionados con la presencia de materia orgánica o con el tipo de encajante, las variaciones de la $\delta^{18}\text{O}$ podrían deberse a cambios de temperatura durante la precipitación de los carbonatos y/o diferencias en la litología del acuífero. Los carbonatos *ore-stage* de Altube tienen los valores más bajos de $\delta^{18}\text{O}$ (~17‰), lo que resulta consistente con las mayores T_h y los mayores valores de T_{max} de Rock-Eval. Sin embargo, en Montaleón la T_h es similar a la de Altube, de manera que la temperatura sola no parece explicar las diferencias en $\delta^{18}\text{O}$. Puesto que la mineralización de Altube encaja en la Fm. Valmaseda, predominantemente detrítica, podría ser que las variaciones de la composición isotópica de oxígeno fueran debidas al menos en parte a la litología del acuífero (carbonatado vs. detrítico).

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más bajos corresponden a la ZCT, y se corresponden bien con los que cabría esperar en un proceso de reducción de sulfato de calcio (anhidrita o yeso) en presencia de materia orgánica (Posey y Kyle, 1988; Machel et al., 1995). Los carbonatos de la ZCT muestran dos tendencias diferentes en Altube y en Jugo. En Altube, se observa una evolución que va de valores de $\delta^{18}\text{O}$ elevados y $\delta^{13}\text{C}$ bajos a valores de $\delta^{18}\text{O}$ bajos y $\delta^{13}\text{C}$ alrededor de 0‰ típicos de los carbonatos asociados a los sulfuros de la localidad. Esta distribución es distinta que la correspondiente a un *cap rock* típico (p. ej. Damon Mound, Prikryl et al., 1988, ver figura 7.7), caracterizado por unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de bajos a muy bajos (-14 a -32‰), junto a unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ relativamente elevados pero constantes (+23 a +26‰). Aunque la posición estructural y la mineralogía de la ZCT es similar a la de un *cap rock* (en su zona de flanco), las composiciones de C y O no coinciden con las típicas de esta litología. Esta diferencia podría ser explicada si se asume que efectivamente existió un auténtico *cap rock*, al que se superimpuso un proceso de circulación de fluidos hidrotermales empobrecido en ^{18}O y enriquecido en ^{13}C durante el ascenso diapírico y/o la formación de las mineralizaciones. La interpretación de la ZCT como un *cap rock* alterado permitiría explicar los valores de los carbonatos en esta litología. Los valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ estarían en relación con procesos de sulfatorreducción térmica y más concretamente con los hidrocarburos que actuaron como agente reductor, y el oxígeno debería proceder, al menos en parte, del sulfato. La interacción posteriormente con fluidos hidrotermales empobrecidos en ^{18}O y enriquecidos en ^{13}C durante el ascenso diapírico y/o la formación de los depósitos minerales habría podido producir la correlación inversa $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$.

La alteración sufrida por la ZCT de Jugo es todavía más evidente. Sigue una distribución típica de *cap rock*, con una $\delta^{18}\text{O}$ prácticamente constante (alrededor de +24‰) y una de $\delta^{13}\text{C}$ siempre negativa y ampliamente variable, que desde -20‰ cubre todo el rango hasta solaparse con los valores de los carbonatos *ore stage* (figuras 7.5b y 7.7). A diferencia de Altube (encajante detrítico), en este caso los fluidos hidrotermales

estarían equilibrados con rocas carbonatadas marinas, que tienen unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ similares a los típicos de *cap rock*. De ahí que la alteración sólo se ponga de manifiesto en los valores de $\delta^{13}\text{C}$.

La “calcita gris” localizada en el límite con la ZCT presenta variaciones muy grandes en la $\delta^{13}\text{C}$, entre $-14,0$ y $+5,8\%$, pero una $\delta^{18}\text{O}$ muy constante y entre $+21,3$ y $+24,6\%$. Es una pauta similar a la del *cap rock* de Damon Mound, aunque con una $\delta^{13}\text{C}$ más elevada. Hay que destacar que en el centro de uno de los filones de calcita gris (muestra ALT-9_160) existe un filoncillo de calcita cuyo valor coincide con el de la calcita I, *ore stage*, (ver figura 7.5a). Si se asume que dicho filoncillo es realmente calcita I, esto implicaría que la calcita gris es una fase pre-mineralización. Esta suposición, además de a) la relación espacial de la calcita gris con la ZCT y b) la pauta seguida por sus composiciones isotópica, permite plantear la hipótesis de que se trata de una fase relacionada con el proceso de formación del *cap rock*/ZCT. Aún así, siguen llamando la atención unas variaciones tan grandes de $\delta^{13}\text{C}$ (de casi 20 unidades de δ) en puntos separados entre sí 1 o 2 mm, y se podrían interpretar como cambios bruscos en las condiciones físico-químicas durante la cristalización.

Aunque se han distinguido distintas generaciones de dolomita, no tienen por qué representar distintos eventos hidrotermales. De hecho, el contacto gradual entre la dolomita II y III y la probable creciente influencia con el tiempo de una fuente de carbono derivado de materia orgánica en algunas localidades, sugieren que podrían ser el resultado de un proceso hidrotermal continuo, de acuerdo con el modelo de dolomitización auto-organizada y sus mineralizaciones asociadas de Merino y Canals (2011).

En condiciones de equilibrio isotópico, se pueden explicar las diferencias entre localidades a partir de un modelo de interacción Fluido-Roca (Water-Rock, W/R), de acuerdo con las ecuaciones de Zheng y Hoefs (1993):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}} = [(\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{cc-H}_2\text{O}} \delta^{18}\text{O}_{\text{roca}})] - (\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{cc-H}_2\text{O}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{roca}}) e^{-(\text{W/R})}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}} = [(\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{cc-}\Sigma\text{C}}) - (\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{cc-}\Sigma\text{C}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{roca}})] e^{-(\text{W/R}) X_{\Sigma\text{C}}}$$

Donde $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$ representan la composición isotópica de la calcita resultante, $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{roca}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{roca}}$ son las composiciones isotópicas originales del fluido y el encajante, respectivamente, X es la fracción molar de la especie carbonatada dominante en el fluido, y W/R es la relación fluido-roca. El factor de fraccionamiento entre agua y calcita se ha tomado de O'Neil et al (1969), entre agua y dolomita de Matthews y Katz (1977) y entre las especies carbonatadas (H_2CO_3 y HCO_3^-) y calcita y dolomita de Chacko et al. (1991).

La forma y distribución de las curvas en los modelos utilizados son muy sensibles a los valores iniciales de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, X_{CO_2} y T. En la figura 7.8 se muestran las curvas (I), (II), (III) y (IV). Las curvas (I) y (II) representan calcita precipitada a partir de fluidos tras diferentes grados de interacción con los carbonatos regionales a temperaturas entre 120°C y 250°C (temperaturas asignadas en función del estudio de inclusiones fluidas). A estas temperaturas, y en las condiciones de pH esperadas en un dominio carbonatado, la especie predominante de carbono en el fluido es el $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (Helgeson, 1969). Se ha asumido una fracción molar de CO_2 en el fluido de 0,1. Un valor superior implicaría

inclusiones con una fase rica en CO₂, que no han sido observadas en ninguno de los depósitos estudiados. Se ha tomado una composición isotópica inicial para la roca encajante dentro del rango de los carbonatos marinos regionales ($\delta^{18}\text{O} = +26\text{‰}$ y $\delta^{13}\text{C}$ entre +0 y +4‰). Para el fluido se han tomado composiciones iniciales de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ entre -8 y -10,0‰, valores compatible con un fluido que ha interactuado con materiales ricos en materia orgánica, y una composición inicial de $\delta^{18}\text{O}$ entre +4 y +9‰. Estos datos están recopilados en la tabla 7.5. Las curvas (III) y (IV) se han modelizado para 250 y 100°C, respectivamente, los valores iniciales del fluido están entre -15 y -17‰ para $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ y entre +8 y +13‰ para $\delta^{18}\text{O}$. Los valores iniciales de $\delta^{18}\text{O}$ del fluido, en las cuatro curvas, son relativamente elevados, pero son compatibles con los deducidos por Charef y Sheppard (1991), de $\delta^{18}\text{O}$ entre +10 y +14‰, y Bechtel et al. (1999), de $\delta^{18}\text{O}$ entre +8 y +18‰, para los fluidos implicados en la formación de la mineralización de Bou Grine. La localidad de Altube encaja en el modelo de las curvas (I) y (II), mientras que Aperregui, Jugo, Montaleón, y La Antigua, con valores de $\delta^{18}\text{O}$ más elevados y $\delta^{13}\text{C}$ más negativo, se ajustan mejor a las curvas (III) y (IV). Paúl, con unos valores dentro del rango de los encajantes marinos, es compatible con cualquiera de los modelos. La explicación de una $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ tan negativa como la estimada en los fluidos de las curvas (III) y (IV), podría relacionarse con la interacción con materia orgánica o bien con litologías empobrecidas en ¹³C, como por ejemplo la ZCT/cap rock.

En las figuras 7.11 y 7.12 se han proyectado los datos isotópicos de los carbonatos de Fedj-el-Adoum (Charef y Sheppard, 1987 y muestras recogidas en la campaña en Túnez de diciembre de 2008) y Bou Grine (Orgeval, 1994; Bechtel et al., 1999). Se ha añadido una caja con valores típicos en carbonatos marinos de edad Cretácica a partir de valores de Renard et al. (1982) y Heldt et al. (2006), que coincide con los valores en rocas de la misma edad de la CVC. En Fedj-el-Adoum (figura 7.11) los resultados muestran que la calcita *ore stage* tiende a presentar un rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ inferior a los de cualquier otra mineralización peridiapírica de la CVC; la mayoría están entre -18 y

$\delta^{13}\text{C}$			
100°C	150°C	200°C	
1,46	1,18	0,97	Sheppard y Schwarcz (1970)

$\delta^{18}\text{O}$			
100°C	150°C	200°C	
2,83	2,11	1,61	Sheppard y Schwarcz (1970)
2,87	2,15	1,65	Golysev et al. (1981)

Tabla 7.4: Fraccionamiento isotópico Calcita – Dolomita.

Curva	$\delta^{13}\text{C}$ Fluido (‰PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ Roca (‰PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ Fluido (‰SMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ Roca (‰SMOW)	T(°C)	X _{EC}	Especie Carbonatada disuelta	Mineral
I	-10	4	9	26	250	0,1	H ₂ CO ₃	Calcita
II	-8	0	4	26	120	0,1	H ₂ CO ₃	Calcita
III	-17	4	13	26	250	0,1	H ₂ CO ₃	Calcita
IV	-15	0	8	26	100	0,1	H ₂ CO ₃	Calcita

Tabla 7.5: Datos para la construcción de los modelos de interacción Fluido-Roca representados en la figura 7.7.

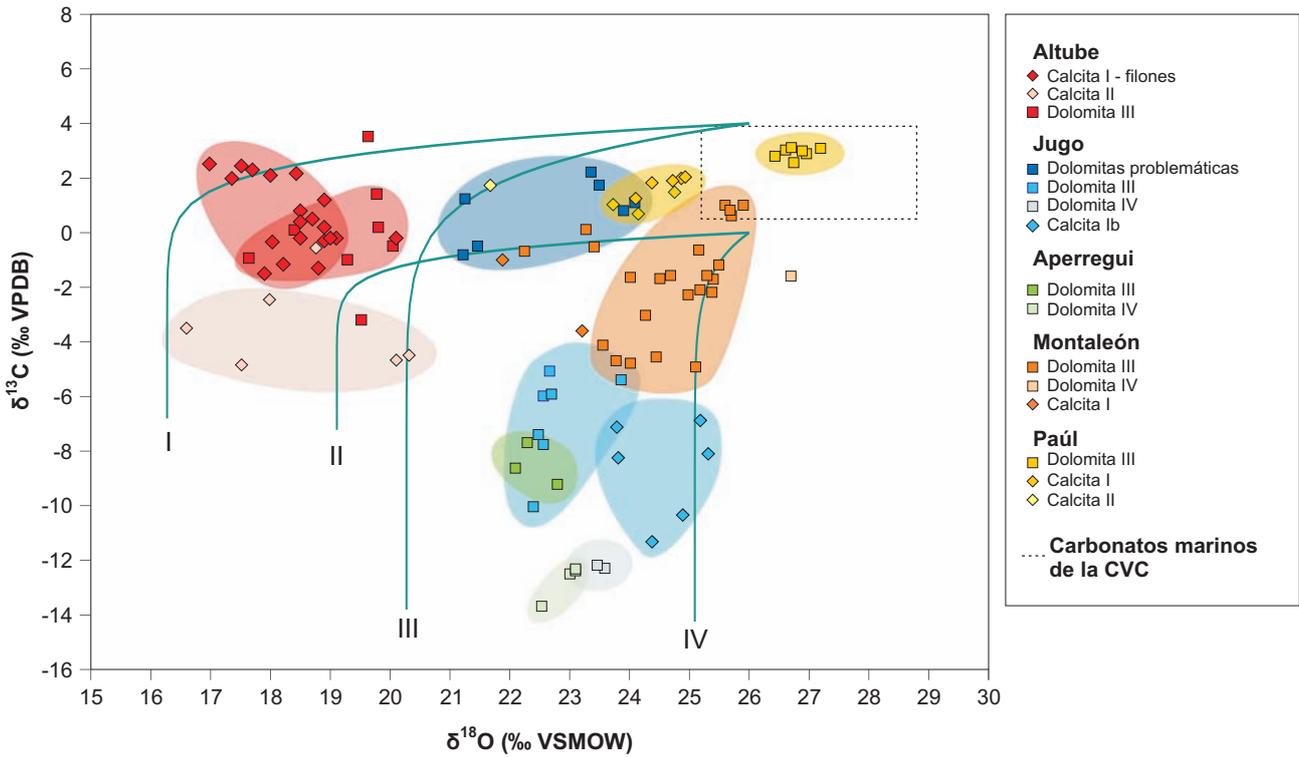


Figura 7.8: Curvas para el modelo de interacción Fluido-Roca (W/R). Los rangos de interacción van de 0 a 100. Se han representado exclusivamente los carbonatos *ore-stage* y post-mineralización.

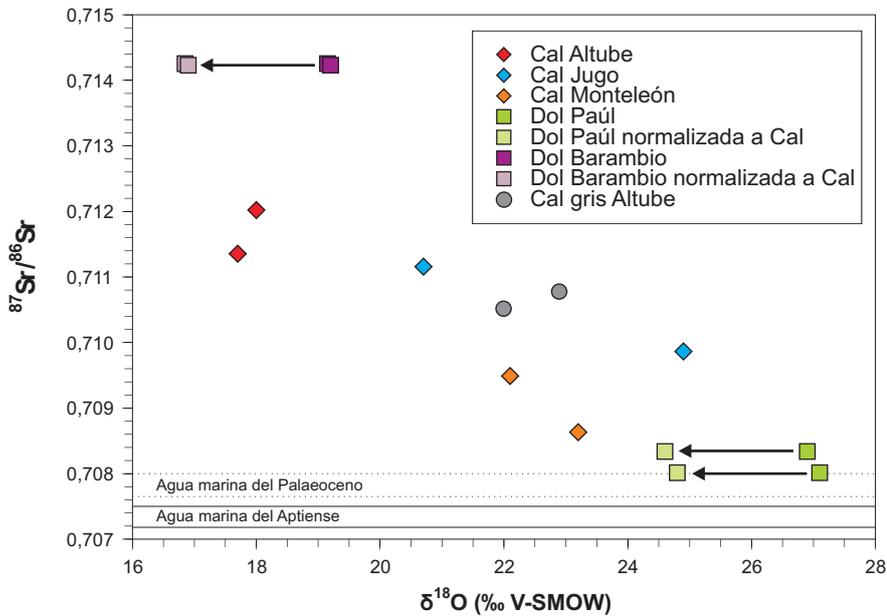


Figura 7.9: Relación entre $\delta^{18}\text{O}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en carbonatos *ore stage*. La “calcita gris” de Altube está relacionada con la ZCT, pero sin embargo presenta una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ en la línea de los carbonatos *ore stage*.

-8‰. En cuanto a los valores de $\delta^{18}\text{O}$, gran parte de ellos están entre +28 y +32‰. Se trata de unos valores elevados, que están por encima de los típicos en los carbonatos marinos de la zona. También se presentan resultados de “dolomita residual del Triásico en la Zona de Contacto”. Los datos de calcita de la Zona de Contacto presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -19,1 y -25,9‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +31,7 y +34,7‰. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ son comparables con los del *cap rock* de Damon Mound (figura 7.11) si bien los de $\delta^{18}\text{O}$ son más elevados.

En Bou Grine se observa una situación parecida (figura 7.12): los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de los carbonatos encajantes, de la Zona de Transición y de los carbonatos *ore-stage* son muy elevados, llegando a +34‰, por encima de los valores típicamente marinos de la región.

Resulta difícil establecer paralelismos entre los resultados isotópicos de los carbonatos en mineralizaciones peridiapíricas de la CVC y Túnez. Existen coincidencias evidentes, como los valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ en los carbonatos *ore stage*, pero los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de Túnez son más elevados, más incluso que los valores típicamente marinos cretácicos. Charef y Sheppard (1991) y Bechtel et al. (1999), basándose en las temperaturas obtenidas mediante microtermometría y en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de los carbonatos, deducen para el H_2O del fluido en Bou Grine una $\delta^{18}\text{O}$ de entre +10 y +14‰ y de entre +8 y +18‰, respectivamente. Para justificar tales valores, proponen la interacción de los fluidos con calizas post-Triásicas, que tendrían unos valores muy elevados de $\delta^{18}\text{O}$, pero no explican el motivo del enriquecimiento en ^{18}O de dichos materiales.

Tal como se observa en la tabla II.6, las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los carbonatos *ore stage* son más elevados en las mineralizaciones encajadas en la Fm. Valmaseda, lo que concuerda con la composición predominantemente siliciclástica y una fuente más radiogénica de estroncio. En un gráfico $\delta^{18}\text{O}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (figura 7.9), se observa una correlación inversa. Los carbonatos procedentes de depósitos encajados en la Fm. Valmaseda (Altube, Barambio) presentan los valores más bajos de $\delta^{18}\text{O}$ y las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más elevadas, mientras que en los depósitos encajados en rocas carbonatadas, las $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son menores y la $\delta^{18}\text{O}$ es similar a la roca encajante. Esto apunta a que las composiciones isotópicas de oxígeno y estroncio están tamponadas por las rocas encajantes. Esta correlación negativa también ha sido observada en otros depósitos MVT (Fallara et al., 1998; Savard et al., 1998).

En la figura 7.13 se comparan las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los depósitos peridiapíricos con otros depósitos Zn-Pb de la CVC (Reocín, Matienzo, Txomin) así como depósitos asociados a diapiros en Túnez (Bou Grine) y la Costa del Golfo (Tatum y Damon Mound). En todos ellos, se observan unos valores más radiogénicos que los correspondientes al agua marina, poniendo en evidencia la circulación de fluidos enriquecidos en ^{87}Sr . Sin embargo, y en general, los valores de los depósitos peridiapíricos de la CVC son más radiogénicos en comparación con los demás depósitos. Esto indicaría que unos fluidos muy enriquecidos en ^{87}Sr , tal vez en relación con un origen profundo.

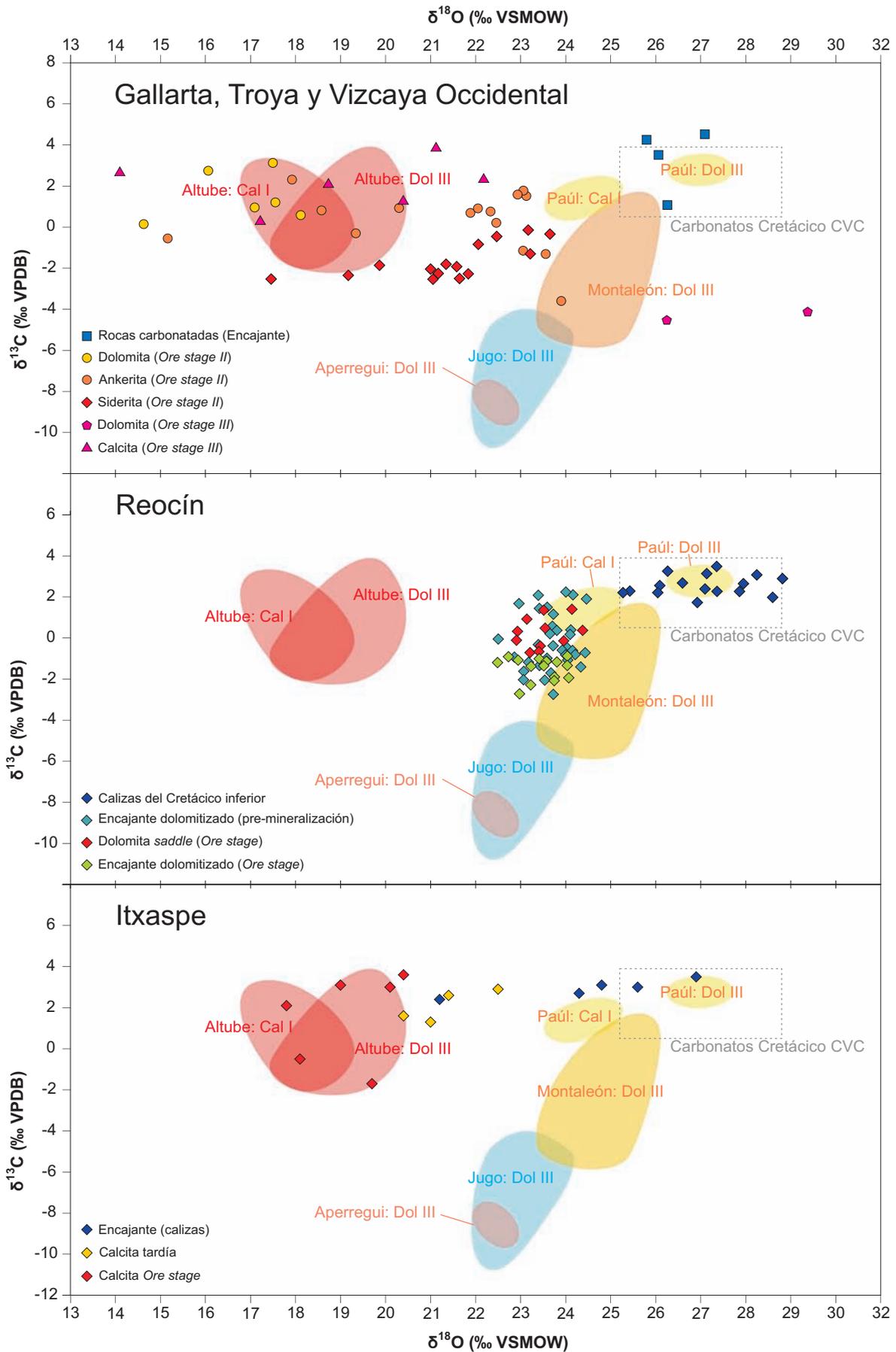


Figura 7.10: Carbonatos asociados a las mineralizaciones de Gallarta, Troya y Vizcaya Occidental (Velasco et al., 1994), Reocín (Velasco et al., 2003) e Itxaspe (Piqué, 2003). Se han indicado los campos de distribución de los carbonatos en las principales mineralizaciones peridiapíricas de la CVC con fines comparativos.

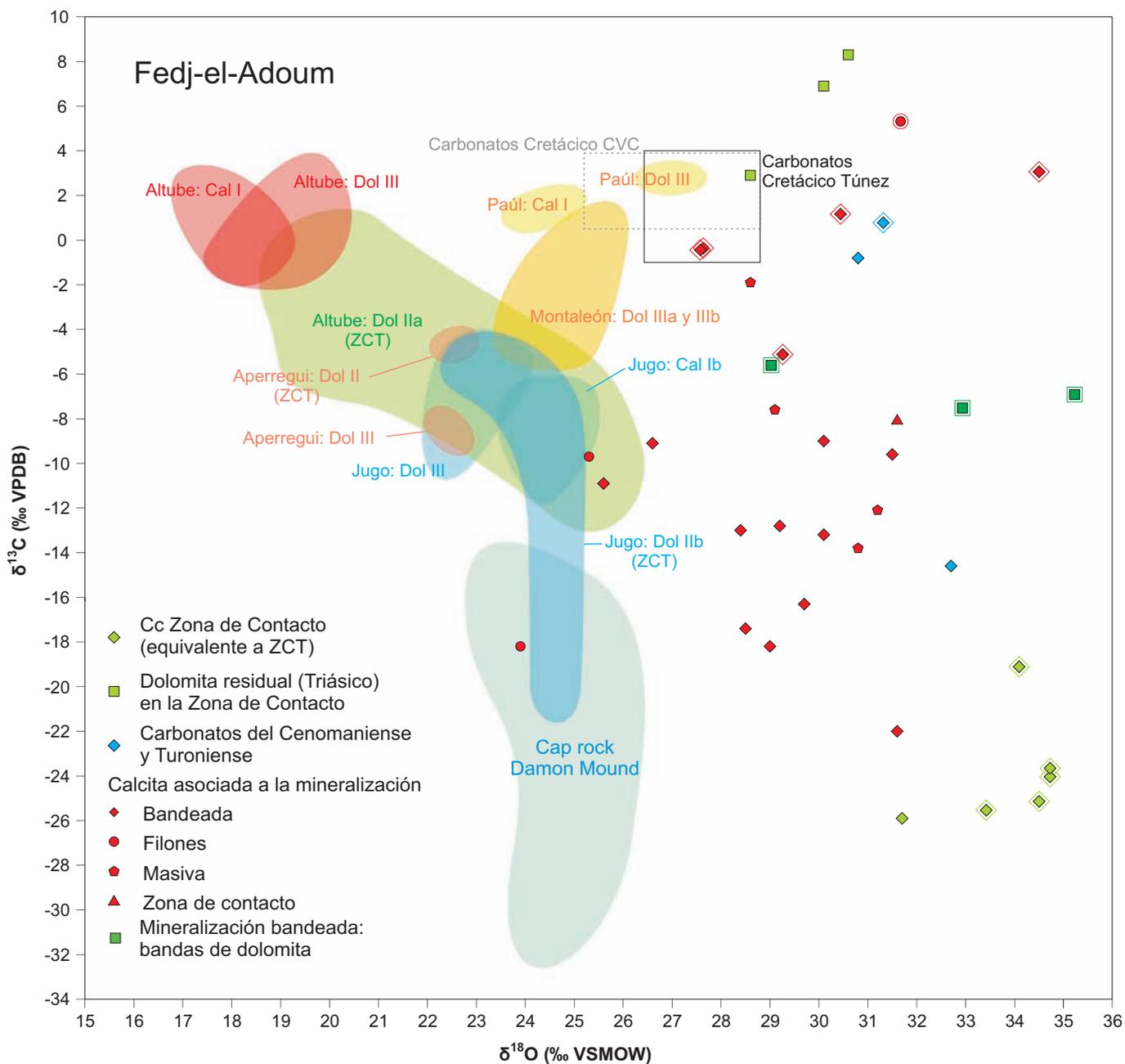


Figura 7.11: Carbonatos asociados a la mineralización de Fedj-el-Adoum y encajantes, según datos de Charef y Sheppard (1987) y propios (ver tabla 7.XX). Se han diferenciado estos últimos mediante un borde externo de color. Se ha representado el campo de los carbonatos marinos de edad Cretácica en base a datos de Renard et al. (1982) y Heldt et al. (2006). Se han indicado los campos de distribución de los carbonatos en las el *cap rock* de Damon Mound (Prikryl et al, 1988) y las principales mineralizaciones peridiapíricas de la CVC con fines comparativos.

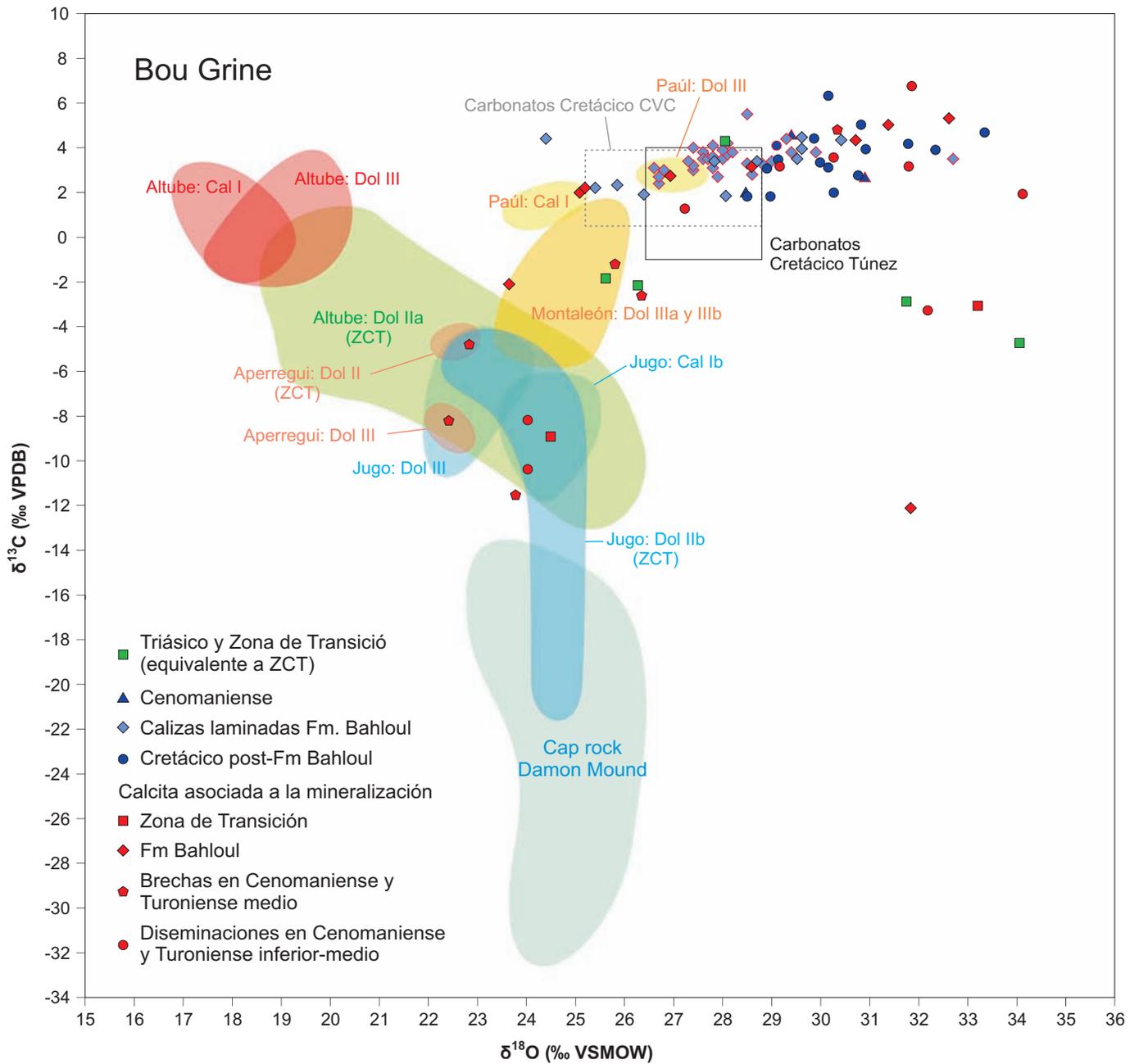


Figura 7.12: Carbonatos asociados a la mineralización de Bou Grine y encajantes (Bechtel et al., 1999; Orgeval, 1994). Los datos de Bechtel et al. (1999) se han representado con contorno en rojo. Se ha representado el campo de los carbonatos marinos de edad Cretácica en base a datos de Renard et al. (1982) y Heldt et al. (2006). Se han indicado los campos de distribución de los carbonatos del *cap rock* de Damon Mound (Prikryl et al, 1988) y las principales mineralizaciones peridiapíricas de la CVC con fines comparativos.

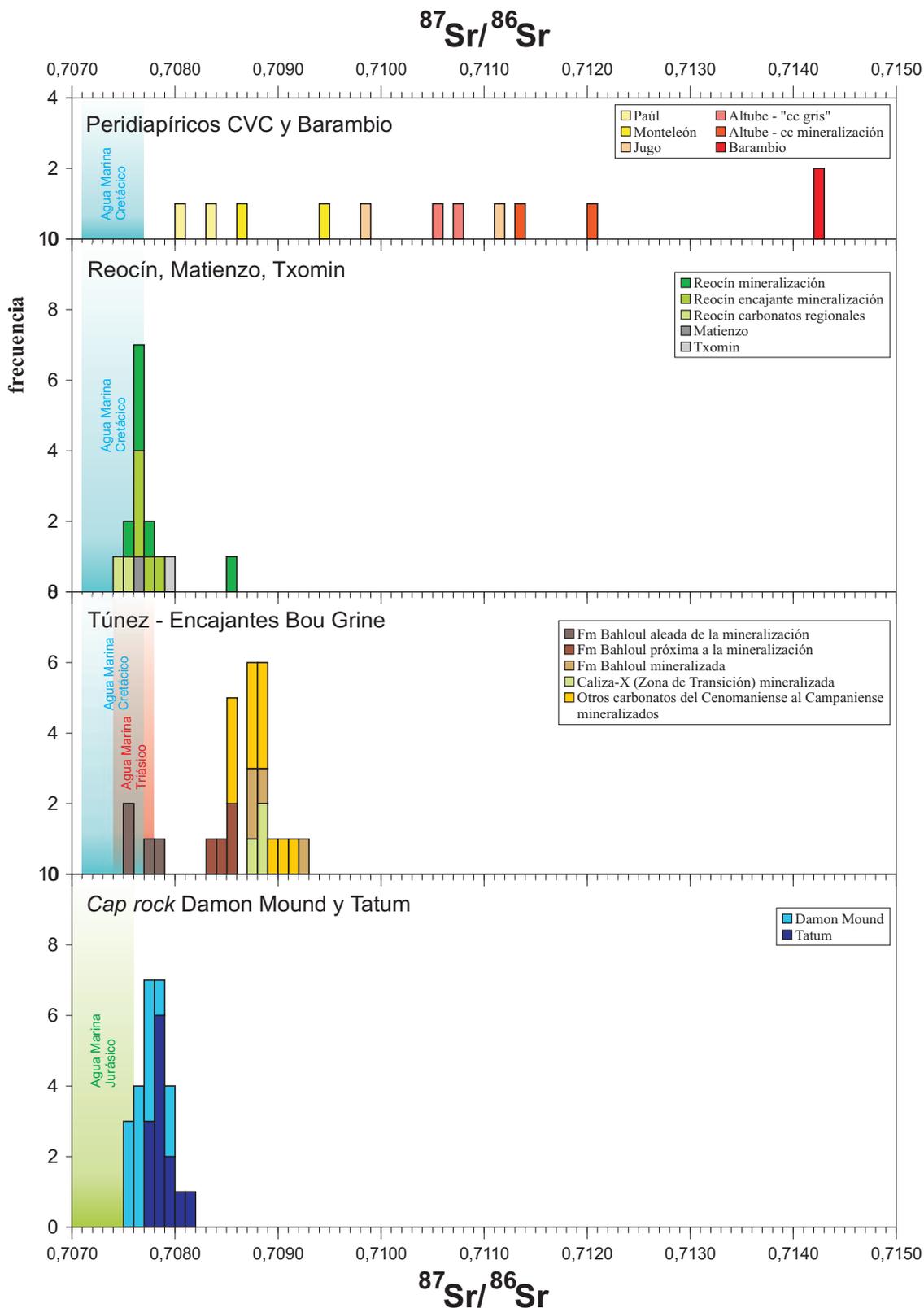


Figura 7.13: Comparación de las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Datos de los depósitos de Zn-Pb de Reocín en Velasco et al. (Velasco et al., 2003) y de Matienzo y Txomin en Simón et al. (1999). Datos de los encajantes de Bou Grine en Orgeval (1994). Datos de calcita en el *cap rock* de Damon Mound en Prykril et al. (1988) y de calcita, estroncianita y celestina en el *cap rock* de Tatum en Saunders et al. (1988). Valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para el agua marina del Triásico, Jurásico y Cretácico en Burke et al. (1982).

7.3. Isótopos de Plomo en galena

El Plomo tiene cuatro isótopos estables: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb . De éstos, el isótopo ^{204}Pb es no radiogénico (o "primario") y es el más abundante, mientras que los tres últimos son radiogénicos, y derivan respectivamente de los isótopos radiactivos ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th . Esto significa que los minerales con cierto contenido en U y Th tendrán una composición isotópica de Pb variable a lo largo del tiempo, debido a la desintegración de dichos elementos. Sin embargo, el contenido de U y Th en las galenas es extremadamente bajo, de manera que la composición isotópica del Pb se mantiene

constante tras la cristalización, y depende de las relaciones iniciales de Pb radiogénico / Pb primario en el momento de la formación del depósito. En consecuencia, las relaciones isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en galenas resultan útiles para determinar el origen del Pb y por tanto, aportan pistas sobre la procedencia y trayectoria de los fluidos.

7.3.1. Muestreo y procedimiento analítico

Se han analizado 10 muestras de galena, dos procedentes de la localidad de Altube, dos de Jugo, una de Montaleón y otra de La Antigua, una de Beluntza, dos de Paúl y una de Barambio. El método consiste en colocar una pequeña cantidad de galena pulverizada en un recipiente de teflón y disolverla con ácido nítrico concentrado. El Pb se purifica mediante técnicas micro-electrodeposicionales, se convierte en nitrato y se disuelve en agua para su análisis en un espectrómetro de masas. Las relaciones isotópicas fueron determinadas en los laboratorios del campus de Bilbao (Universidad del País Vasco). La precisión estimada es mejor de $\pm 0,01$ para $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y para $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y mejor de $\pm 0,03$ para el $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

7.3.2. Resultados y discusión

Los resultados se recogen en la tabla 7.6 y se representan en las figuras 7.14. Las relaciones isotópicas para los depósitos peridiapíricos varían entre 18,643 y 18,696 para $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, entre 15,650 y 15,676 para $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y entre 38,720 y 38,780 para

Localidad	Muestra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ (%)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ (%)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ (%)
Altube	ALT-7_275,50	18,644	0,03	15,68	0,04	38,78	0,05
Altube	ALT-2_198,30	18,643	0,03	15,67	0,04	38,76	0,05
Barambio	DBA-01-03	18,593	0,04	15,66	0,05	38,65	0,06
Beluntza	DM-06-03	18,650	0,05	15,67	0,04	38,78	0,04
Jugo	DM-03-03	18,672	0,04	15,65	0,05	38,73	0,06
Jugo	DM-03-05	18,662	0,06	15,66	0,07	38,78	0,08
La Antigua	DO-02-07	18,696	0,03	15,66	0,04	38,75	0,04
Montaleón	DO-03-00	18,650	0,06	15,67	0,07	38,73	0,09
Paúl	DO-04-01	18,680	0,04	15,68	0,05	38,78	0,06
Paúl	DO-04-NI	18,679	0,03	15,66	0,03	38,72	0,04

Tabla 7.6. Relaciones isotópicas del Pb en los depósitos peridiapíricos y Barambio.

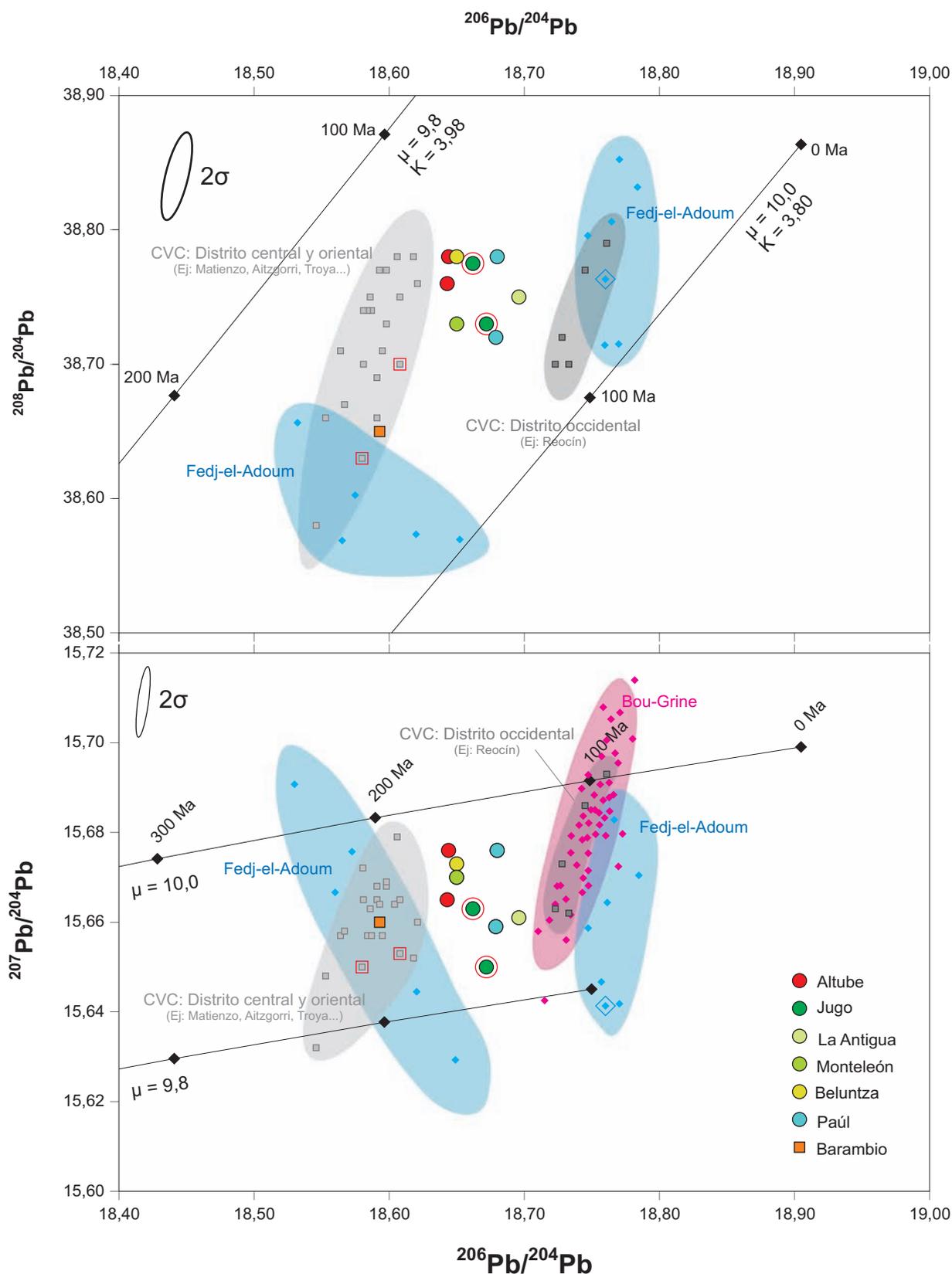


Figura 7.14. Relaciones isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en los depósitos peridiapíricos de la CVC y Barambio. Se han añadido los datos correspondientes a las mineralizaciones de Zn-Pb de la CVC encajados en rocas del Cretácico Inferior (Velasco et al. (1996), Fedj-el-Adoum (Sheppard et al., 1996 y Marqués de Sa, 2008) y Bou Grine (Orgeval 1994). Se han enmarcado en color rojo los resultados correspondientes a Jugo de acuerdo con los datos propios y los de Velasco et al. (1996), y en azul los datos de Marqués de Sa para diferenciarlos de Sheppard et al. Curvas según el modelo de Stacey y Kramers (1975).

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. En el caso de Barambio, los resultados han sido 18,593, 15,660 y 38,650 para $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ respectivamente. Los resultados no permiten hacer distinciones entre los depósitos de uno y otro diapiro. Tampoco parecen existir diferencias significativas atendiendo a la tipología de la mineralización. En cambio, se observa una diferencia evidente en los valores de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ respecto al depósito de Barambio. Esta diferencia podría indicar distintas fuentes de Pb o bien edades de formación diferentes, si bien esta última posibilidad parece menos probable. La primera opción es la más verosímil, ya que también se observaron diferencias notables en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre Barambio y los depósitos peridiapíricos. A pesar de las diferencias, todos los valores son relativamente radiogénicos, con un μ entre 9,8 y 10,0, según el modelo de Stacey y Kramers (1975), lo que indicaría un origen crustal superior para el Pb (Dickin, 1995).

Velasco *et al.* (1996) realizaron un estudio isotópico comparativo del Pb en las galenas de los principales depósitos de Zn-Pb encajados en rocas del Cretácico de la CVC y en los macizos paleozoicos vascos. Los resultados más interesantes para nuestro trabajo corresponden a los depósitos encajados en el Cretácico Inferior, que en conjunto presentan unos valores relativamente altos de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, y que se agrupan en dos conjuntos con valores claramente distintos en función de su localización geográfica (fig. 7.14). Por un lado, los distritos Central y Oriental, constituidos por Matienzo, Txomin, Anselma, Siete Puertas, La Rasa Corta, El Somo, La Rasa, Katabera, Aitzgorri, Troya, Legorreta, y Jugo. El otro grupo corresponde al Distrito Occidental, constituido por Reocín y Udías. Los depósitos de este segundo grupo, situados en la sub-cuenca de la fosa peri-Asturiana son más radiogénicos que los Distritos Central-Oriental (Fosa de Bilbao). Velasco *et al.* (1996) explican esta diferencia como consecuencia del lixiviado de dos reservorios diferentes: uno formado por los sedimentos terrígenos del Aptiense Inferior (Fm. Wealden) procedentes de los Macizos Vasco y de la Sierra de la Demanda (al este y al sur de la cuenca) y un reservorio diferente localizado al oeste, también del Aptiense Inferior pero constituido por sedimentos procedentes del Macizo Asturiano. Esta interpretación concuerda con evidencias estratigráficas, que indican dos reservorios clásticos dentro del Wealden, con diferentes áreas fuente, potencias y facies sedimentarias.

Dada su localización geográfica, los valores de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de los depósitos peridiapíricos deberían coincidir con los del Distrito Central-Oriental. Sin embargo, presentan un valor $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ intermedio entre Distritos Central-Oriental y Occidental. Esta diferencia podría estar relacionada con a) una edad de formación diferente, b) una mezcla entre las dos fuentes propuestas por Velasco *et al.* (1996), y c) fuente distinta respecto a los otros depósitos de Zn-Pb de la región. Las tres hipótesis serían posibles, teniendo en cuenta los movimientos de bloques que tuvieron lugar durante la apertura del Golfo de Vizcaya, que involucraron diferentes tipos de rocas (Roca *et al.*, 2011). Sin embargo, la segunda hipótesis resulta más verosímil, ya que de haber existido un proceso de mezcla, resulta curioso que no haya quedado registrado en ningún otro depósito más allá de los peridiapíricos.

Llama la atención que los datos de Jugo aportados por Velasco *et al.* (1996) están englobados en el grupo Oriental-Central, tal como cabría esperar (puntos enmarcados en color rojo, ver figura 7.14). Sin embargo, los resultados de Jugo obtenidos en este trabajo están integrados en el grupo intermedio de depósitos peridiapíricos. Resulta difícil explicar esta discrepancia. Podría ser que los laboratorios que analizaron la

galena utilizaran materiales de calibrado distintos, y tal vez exista un decalaje en los resultados. Sin embargo, esta explicación no resulta verosímil, ya que Barambio se proyecta dentro del grupo que teóricamente le corresponde. Además, los laboratorios isotópicos suelen utilizar métodos de calibrado estandarizados para evitar problemas de este tipo. Otra posibilidad es que se trate de un problema de muestreo. Tal vez las muestras de Jugo analizadas en Velasco et al. (1996) correspondieran a una zona de mineralización distinta de las muestras tomadas en este trabajo. Nuevamente, parece una explicación poco probable, ya que las muestras de todos los depósitos peridiapíricos fueron tomadas en localidades de dos diapiros diferentes, alejados varios kilómetros entre sí, y encajadas en rocas diferentes, y a pesar de ello constituyen un grupo bien definido y relativamente homogéneo. No parece probable que Jugo presente una diferencia de valores tan grande, que no se ha reflejado en ninguna otra localidad peridiapírica.

El valor de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ del depósito de Barambio está dentro del rango de los Distritos Central-Oriental (figura 7.14), lo que concuerda con su localización geográfica. Es un valor menos radiogénico en comparación con los depósitos peridiapíricos, lo que podría indicar tanto una fuente distinta de Pb como una edad de formación diferente. Si se añade que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en carbonatos también son diferentes, parece que los isótopos de plomo, azufre y estroncio confirman que Barambio representa un sistema hidrotermal diferente y no relacionado con los depósitos peridiapíricos, a pesar de la proximidad geográfica, y que los componentes de los fluidos se adquirieron por interacción con rocas diferentes.

En la figura 7.14 también se han representado los datos de Pb en galenas de Bou Grine (Orgeval, 1994) y Fedj-el-Adoum (Sheppard et al., 1996; Marqués de Sa, 2008). En Bou Grine, las relaciones $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ corresponden a unos 50 análisis realizados en todas las tipologías de mineralización de la localidad. El conjunto es relativamente homogéneo, lo que parece indicar una fuente de Pb única. Es notable la coincidencia entre estos valores y los del Distrito Central-Oriental de la CVC. En Fedj-el-Adoum los datos de Pb corresponden a 12 análisis (11 de Sheppard et al., 1996, correspondientes a las mineralizaciones filoniana, bandeada y masiva, y 1 de Marqués de Sa, 2008, correspondiente a la mineralización masiva) y se agrupan en dos conjuntos, cada uno de los cuales presenta también una $\delta^{34}\text{S}$ distinta. Sheppard *et al.* (1996) sugieren dos fuentes distintas, en relación con dos episodios mineralizantes distintos, que daría lugar primero a la mineralización bandeada y filoniana, y después a la masiva. Esta última coincidiría aproximadamente con la de Bou Grine. Sin embargo, resulta sumamente extraña la existencia en un único depósito de dos fuentes de Pb tan distintas, en contraste con la homogeneidad observada en Bou Grine, especialmente si se tiene en cuenta el mayor peso estadístico en los análisis de esta última localidad.

7.3.3. Conclusiones

Independientemente de las diferencias existentes entre los depósitos peridiapíricos de la CVC, los depósitos Zn-Pb encajados en Cretácico de la CVC y los depósitos peridiapíricos del N de África, se puede concluir que en general todos los valores presentan similitudes y corresponden a valores de μ equivalentes, asociados a una fuente de Pb crustal superior. Esta coincidencia sugiere una fuente similar a nivel supra-regional. Esto tendría sentido, ya que todos los depósitos implicados encajan en rocas de

la misma edad, con unos materiales de zócalo equivalentes, en un contexto geotectónico y una historia geológica similares y una edad de formación posiblemente parecida.

7.4. Conclusiones generales del estudio isotópico

Los resultados isotópicos en sulfuros, sulfatos y carbonatos de los depósitos peridiapíricos de la CVC han permitido las siguientes conclusiones:

- a) La composición isotópica de los sulfuros es muy parecida en todos los depósitos peridiapíricos de la CVC, independientemente de su tipología. La principal fuente de azufre para los sulfuros y sulfatos de las mineralizaciones peridiapíricas estaría relacionada con la lixiviación de sulfatos evaporíticos del Keuper, que constituyen el núcleo de los diapiros. Dichos sulfatos habrían sido reducidos mediante procesos termoquímicos en presencia de materia orgánica (betunes asociados a las mineralizaciones). Otros depósitos de Zn-Pb de la CVC (Reocín, Troya, etc.) encajados en rocas de edad cretácica presentan un rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ parecido, en relación con la misma fuente principal de azufre (sulfatos del Keuper) y los mismos mecanismos de formación (sulfatoreducción termoquímica). En cambio, en los depósitos asociados a diapiros del Túnez y la Costa del Golfo hay dos rangos de valores de $\delta^{34}\text{S}$: uno que sería el resultado de la reducción bacteriana de sulfato, con unos valores menores, y otro relacionado con la reducción termoquímica de sulfato. Este último coincide con el rango de los depósitos de Zn-Pb de la CVC, lo que resulta coherente, ya que la principal fuente de azufre en todos los casos (sulfatos del Keuper, del Jurásico Medio o del Cretácico Superior) tiene una $\delta^{34}\text{S}$ similar.
- b) Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ en los carbonatos asociados a la mineralización se distribuyen según dos tendencias: distribución en horizontal, con una $\delta^{13}\text{C}$ cercana a 0‰ y unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ que van desde los típicamente marinos hasta unos +17‰ (localidad típica: Altube), y distribución con forma de J invertida, con unos valores iniciales típicamente marinos que evolucionan a una $\delta^{13}\text{C}$ de aproximadamente -14‰ y una $\delta^{18}\text{O}$ entre +22 y +26‰ (localidades típicas: Montaleón, Aperregui, Jugo). La temperatura podría explicar estas diferencias en Jugo, ya que son inferiores, pero en Montaleón y Aperregui son similares a Altube. Si la temperatura no permite justificar por sí sola las diferencias, deben de estar relacionadas con la $\delta^{18}\text{O}$ del fluido, tal como ponen de manifiesto los modelos de interacción W/R. Estas diferencias en la $\delta^{18}\text{O}$ del fluido, a su vez, podrían relacionarse con distintas composiciones en la litología del acuífero.
- c) Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ en los carbonatos de la ZCT de Altube se distribuyen según una franja diagonal, entre un extremo de valores $\delta^{13}\text{C}$ elevados y $\delta^{18}\text{O}$ menores (carbonatos *ore stage* locales) a otro extremo con valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos y $\delta^{18}\text{O}$ mayores. Este último extremo presentaría afinidades con los valores típicos de un *cap rock*. En Jugo, la ZCT también presenta valores que de $\delta^{13}\text{C}$ que van de más a menos negativas, sin variaciones de la $\delta^{18}\text{O}$, hasta solaparse con los valores típicos de los carbonatos *ore stage* de la zona. Ambas distribución de valores $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ podría explicarse como un *cap rock* al que se

- le ha sobreimpuesto un proceso hidrotermal, relacionado o no con las mineralizaciones.
- d) Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos en las distintas localidades están relacionadas probablemente con una fuente de ^{12}C , procedente de hidrocarburos que han actuado como agente reductor en la reducción termoquímica del sulfato. Esta fuente es evidente en localidades como Jugo y Aperregui, en la ZCT de Altube, y en localidades menos estudiadas como Artomaña. Llama la atención que los carbonatos *ore stage* de Altube o Montaleón, donde se han observado evidencias de interacción con la materia orgánica, no presenten una $\delta^{13}\text{C}$ más negativa. Tal vez, la explicación esté en el encajante, que en Jugo (y probablemente Aperregui) es la ZCT, litología del tipo *cap rock*, y por tanto enriquecida en ^{12}C .
 - e) Los fluidos responsables de las mineralizaciones de Barambio y de los depósitos peridiapíricos de la CVC están más enriquecidos en ^{87}Sr que las otras mineralizaciones de Zn-Pb encajadas en Cretácico de la CVC o que las asociadas a diapiros en Túnez o la Costa del Golfo. Además, se comprueba una evidente influencia de la litología encajante, de manera que las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más elevadas pertenecen a las mineralizaciones localizadas en la Fm. Valmaseda (materiales siliciclásticos).
 - f) Las relaciones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ indican una fuente en la corteza superior. Las diferencias entre los depósitos peridiapíricos y los demás depósitos de la CVC podría deberse a un origen de los metales relacionado con fuentes distintas, con procesos de mezcla o con edades de formación diferentes.
 - g) En Barambio, las evidencias de tipo isotópico ($\delta^{34}\text{S}$, relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) confirman que las mineralizaciones de esta localidad no tienen relación con los depósitos peridiapíricos Murguía y Orduña.

Capítulo 8. Conclusiones y modelo genético

8.1. Introducción

Este capítulo final planteará, a modo de conclusión, y en base a todas las observaciones realizadas y datos obtenidos, un modelo genético para las mineralizaciones de Zn-Pb asociadas a diapiros en la CVC. Finalmente, también se sugerirán líneas de trabajo a explorar en el futuro.

8.2. Mineralogía y paragénesis

Los depósitos distribuidos alrededor de los diapiros de Murguía y Orduña tienen un carácter reemplazante y la presencia de materia orgánica es frecuente. Independientemente de la localización y de la litología encajante, todas las mineralizaciones son similares en cuanto a asociación mineral y texturas. Además, la secuencia paragenética también parece ser igual en todos los depósitos estudiados: la barita cristaliza antes que los sulfuros (pirita, esfalerita y galena), la dolomita III (*saddle*) y la calcita I. De manera contraria a otros depósitos de Zn-Pb de la CVC (P. ej. Reocín), la ausencia de texturas botrioidales y/o esqueléticas en esfalerita y galena sugieren que las condiciones fueron de baja sobresaturación y de cristalización lenta.

Aunque se han distinguido varias generaciones de dolomita, estas no corresponden necesariamente con diferentes eventos hidrotermales. De hecho, el contacto gradual entre dolomita II y III sugiere que podrían estar relacionadas con un único proceso hidrotermal. Probablemente, el desarrollo del evento hidrotermal no fue lineal, y se produjeron diferentes pulsaciones, deducidas a partir de las relaciones texturales de reemplazamiento mutuo entre esfalerita y dolomita III.

La ZCT del diapiro de Murguía puede ser considerada una litología del tipo *cap rock*. Aunque no reúne todas sus características, hay suficientes evidencias que confirman esta relación, como su localización en el contacto diapírico, su composición mineralógica o los datos geoquímicos. La presencia de sobrecrecimientos de turmalina

sobre núcleos detríticos en la ZCT indica la influencia de fluidos ricos en boro, de origen evaporítico.

8.3. Indicadores térmicos: Inclusiones fluidas, materia orgánica y geoquímica isotópica

Los datos de inclusiones fluidas indican que en el entorno peridiapírico, la formación de los depósitos minerales implicó fluidos polisalinos complejos e hidrocarburos. Los fluidos atrapados en la esfalerita corresponden a salmueras de alta salinidad (hasta 26% en peso eq. NaCl), por debajo de la saturación de halita. El origen de estos fluidos de alta salinidad fueron interpretados a partir de datos de halógenos por Grandia et al. (2003) como una mezcla entre aguas marinas evaporadas y salmueras que habían disuelto halita de los diapiros. Sin embargo, y puesto que no se han observado evidencias de mezcla de fluidos mediante ninguna otra técnica, una explicación alternativa a las variaciones de $(Cl/Br)_{molar}$ vs $(Na/Br)_{molar}$ podría estar en la distribución heterogénea de inclusiones de salmueras residuales, atrapadas en el seno de la halita durante el proceso de evaporación. Las aguas intracristalinas pueden llegar al 0,36% en peso (Roedder y Belkin, 1977, en Roedder, 1982), lo que constituye una contribución de Br no desdeñable. Esto, unido a una posible distribución heterogénea de las inclusiones fluidas por recristalización y deformación de la halita (Schléder y Urai, 2005) podría explicar las variaciones de Br en los fluidos que disolvieron halita.

Los fluidos asociados a precipitación de esfalerita en Altube, Aperregui, Jugo y Montaleón tienen un rango de salinidad entre 22 y 26% en peso eq. NaCl, con una amplia variación de Th, de 120 a 240°C. En Paúl, los datos de Th en la esfalerita van de 84 a 196°C en la parte central de la mineralización (sulfuros masivos) mientras que en la parte distal (diseminaciones) va de 80 a 118°C. Se trata de temperaturas algo inferiores a las observadas en otras localidades.

Las temperaturas isotópicas calculadas a partir del par esfalerita-galena muestran dos poblaciones entre 160-200°C y 240-280°C. En Altube, se observan los dos rangos de temperaturas isotópicas, mientras que la mayoría de las otras localidades están en el rango inferior. Este rango inferior es ligeramente superior a la mayoría de Th, mientras que el rango superior sólo fue medido en inclusiones fluidas de una sola muestra de esfalerita de Altube (muestra ALT-6_209). Aunque las temperaturas de homogenización corresponden en realidad a valores mínimos de formación, las diferencias respecto a las temperaturas isotópicas son pequeñas. Esto indicaría que las Th están cerca de la auténtica temperatura de atrape, y por tanto no se han aplicado correcciones de la presión. Esta observación sugiere que la mineralización se formó cerca de la superficie (<1,5 Kbar).

La amplia y continua variación de la Th en una sola muestra de esfalerita (ALT-6_209) podría relacionarse con variaciones de la temperatura durante la cristalización. Pero también podría explicarse si el fluido atrapado no fuese homogéneo. Este fenómeno podría ser el resultado de la incorporación, de manera puntual, de componentes volátiles en el fluido, producidos tras la maduración *in situ* de materia orgánica, afectando así a la densidad del fluido. Esta hipótesis se refuerza por la interrelación espacial entre materia orgánica y sulfuros, junto con la presencia de texturas de desgasificación (Fotos 6.6 y 6.7) y la identificación mediante Raman de componentes volátiles en las inclusiones

fluidas. Sin embargo, esta hipótesis no explicaría las elevadas temperaturas isotópicas obtenidas en Altube y Montaleón (ver figura 6.4), lo que indicaría que en algunos casos quizá no se llegó al equilibrio isotópico. A favor de esta idea está el hecho de que no se han encontrado diferencias significativas de BR_0 en muestras con temperaturas isotópicas muy diferentes. En este caso, la BR_0 parece ser un indicador térmico más fiable. Sólo las muestras de betún de Altube son anisotrópicas, lo que resulta coherente con una sobremaduración de la materia orgánica tras su interacción con fluidos a alta temperatura. De igual manera, las BR_0 de Paúl muestran comportamientos isotrópicos y valores inferiores de acuerdo con la T_h más baja.

A pesar de algunas diferencias en las temperaturas de formación, la salinidad similar en los fluidos mineralizantes de Altube, Aperregui, Jugo, Paúl y Montaleón apuntan a la presencia de un fluido de alta salinidad durante la formación de los depósitos de Zn-Pb en todas las localidades peridiapíricas. La salinidad en la barita de Iturlum muestra valores dispersos y de algo menores que las esfaleritas de otros depósitos (5,4 a 24,0% en peso eq. NaCl, Tabla 6.3). Si se considera que la mineralización de Iturlum está relacionada con el resto de mineralizaciones de Zn-Pb, y teniendo en cuenta que la barita es una fase temprana en la secuencia paragenética, estos resultados apuntan a un incremento de la salinidad a lo largo del tiempo. Sin embargo, es más probable que se trate de una mineralización de Ba asociada exclusivamente al *cap rock*, del tipo M2 descrito por Sheppard et al. (1996), y por tanto similar a las mineralizaciones bandeadas de Jebel Bou Khil (Perthuisot et al., 1987) o Jebel Doghra (Souissi et al., 2007). Si este fuese el caso, no tendría por qué estar directamente relacionada con las mineralizaciones de Zn y Pb vecinas. En cuanto a la T_h , las mediciones en barita son poco fiables debido a la decrepitación de las inclusiones.

Aunque en la mayoría de las localidades estudiadas la materia orgánica está sobremadurada, tal como se aprecia en los resultados de Rock Eval y BR_0 , las grandes diferencias en estos parámetros en distancias pequeñas en un mismo diapiro no pueden ser explicadas por maduración a escala regional. Los indicadores termales de la materia orgánica apuntan a la existencia de anomalías térmicas locales, probablemente relacionadas con la circulación de fluidos hidrotermales, un proceso ampliamente documentado alrededor de diapiros salinos (p.ej. Evans et al., 1991). Es interesante apuntar que las temperaturas equivalentes para reflectancia de vitrinita calculadas a partir de la ecuación de Barker y Pawlewicz (1994) son de 105 a 210°C, dentro del rango obtenido por las microtermometría de inclusiones fluidas.

En resumen, no existen diferencias notables en salinidad ni temperatura de formación entre los depósitos peridiapíricos estudiados, lo que sugiere que todos están relacionados genéticamente, independientemente del tipo de roca encajante.

8.4. Isótopos de azufre

Con la excepción de algunas muestras de pirita, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros peridiapíricos de Orduña y Murguía varían de +4,1 a +14,6‰ (Tabla II.5, Figura 7.1), lo que apunta a una fuente de azufre sedimentaria. No existen diferencias isotópicas significativas entre las diferentes localidades. En cualquier caso, las variaciones encontradas son compatibles con una única fuente de azufre relacionada con procesos de reducción tanto de sulfato de agua marina como sulfato derivado de disolución de evaporitas. Los valores extremadamente elevados (+48,1‰) y ligeros (-41‰)

corresponden a pirita diseminada en la Fm Valmaseda y la ZCT de Altube, pero cuyo origen no está claramente relacionado con el proceso de la mineralización. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en barita (+16,2 a +24,3‰), aunque superiores a las del yeso del Keuper (+15,3 a +17,4‰), también son compatibles con procesos de reducción de sulfatos. Variaciones de hasta 8‰ en $\delta^{34}\text{S}$ de sulfuros en un depósito determinado (p. ej. Montaleón o Altube) pueden explicarse por cambios de T y/o $f\text{O}_2$ durante la deposición. Las condiciones de $f\text{O}_2$ calculadas a partir del contenido en Fe de la esfalerita están dentro del campo de estabilidad de la pirita, cerca del límite $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ (Tabla 7.1, Fig. 7.2), una región donde se pueden esperar variaciones de $\delta^{34}\text{S}$ durante la deposición de los sulfuros. Por tanto, un fluido de $\delta^{34}\text{S} \approx +16\text{‰}$ podría evolucionar hacia valores inferiores al ser oxidado, generando la variación observada en los isótopos de azufre y la correspondiente variación en la barita.

Respecto al origen del H_2S , se pueden plantear dos situaciones diferentes, atendiendo a su relación o no con el desarrollo de la ZCT:

- En el primer escenario, la reducción (térmica o bacteriogénica) del sulfato evaporítico alrededor de los diapiros en un sistema cerrado genera reservorios dispersos ricos en H_2S (*sour gas*) con una $\delta^{34}\text{S}$ similar a los sulfatos iniciales ($\sim +16\text{‰}$), al mismo tiempo que se genera la ZCT o *cap rock* (valores de $\delta^{13}\text{C}$ negativos). Posteriormente, una salmuera de cuenca pobre en H_2S y portadora de metales circularía por la estructura diapírica, interactuando con los sulfatos evaporíticos y disolviéndolos. Cuando la salmuera entra en contacto con los reservorios de H_2S (trampas químicas), el sulfato disuelto se reduce, generando H_2S isotópicamente ligero, lo que incrementaría la concentración de H_2S y desencadenaría la precipitación los sulfuros. La presencia de depósitos de sulfuros pequeños y separados sería consistente con la existencia de trampas de gas distribuidas de manera no homogénea alrededor de los diapiros. Sin embargo, la ausencia de texturas de crecimiento rápido en la esfalerita o la galena y la relación de los sulfuros con desgasificación de materia orgánica no apoya esta hipótesis.
- En el segundo escenario, la salmuera de cuenca empobrecida en H_2S y portadora de metales, tras interactuar con los sulfatos, entraría en contacto con rocas ricas en materia orgánica (p. ej. Fm. Valmaseda), induciendo el *cracking* y desencadenando la precipitación de sulfuros. El *cracking* de la materia orgánica produciría H_2S y/o CH_4 , facilitando la sulfatorreducción térmica del sulfato disuelto en los fluidos mineralizantes. La sulfatorreducción bacteriana resulta inverosímil dada las altas temperaturas deducidas a partir de los indicadores térmicos durante la precipitación de los sulfuros (Machel et al., 1995). La velocidad de precipitación de los sulfuros estaría controlada por la velocidad de generación de H_2S , un proceso lento en las condiciones de sulfatorreducción térmica, pero lo suficiente como para producir pequeños depósitos (Thom y Anderson, 2008). Esto generaría una nucleación pequeña, y por tanto un tamaño de los cristales mayor, tal como se observa en la esfalerita de los depósitos peridiapíricos de la CVC. La presencia de texturas de desgasificación en el betún y la relación espacial entre sulfuros y materia orgánica están de acuerdo con este escenario, en el que la ZCT no tendría relación con la deposición de los sulfuros. De hecho, este modelo coincidiría con el de los típicos depósitos MVT (Leach et al., 2010).

La $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros de Barambio es homogénea y negativa ($\delta^{34}\text{S}$ alrededor de -9% , $n=7$). En comparación con los depósitos peridiapíricos, estos valores pueden ser debidos tanto a 1) procesos de sulfatorreducción bacteriana de aguas de formación portadoras de sulfato, en un sistema abierto en la Fm. Valmaseda, que actuaría como trampa de fluidos portadores de metales, o 2) azufre procedente del *cracking* de kerógeno marino en la Fm. Valmaseda, inducido por los fluidos calientes portadores de metales. La segunda opción es plausible, ya que Cai et al. (2009) han reportado fraccionamientos sulfato-kerógeno de hasta 20-25%. Sin embargo, parece más probable la primera, ya que la cantidad de materia orgánica requerida para la formación de suficiente H_2S no coincide con las observaciones hechas en Barambio.

8.5. Isótopos de C, O y Sr en carbonatos

En general, los carbonatos relacionados con los sulfuros muestran unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ / $\delta^{18}\text{O}$ inferiores a los de los carbonatos marinos mesozoicos de la CVC (Tablas II.6 y II.7). Atendiendo a los valores $\delta^{13}\text{C}$, y refiriéndose a los carbonatos *ore stage*, en general se observan dos comportamientos: a) valores entre -4 y $+4\%$, en aquellas mineralizaciones en que el encajante es una litología sedimentaria (Altube, Paúl, Montaleón) y b) valores de hasta -10% , cuando el encajante es la ZCT (Jugo, Aperregui). En líneas generales, la $\delta^{18}\text{O}$ también permite diferenciar dos casos: a) valores entre $+22$ y $+26\%$, cercanos a los típicos de carbonatos marinos, en las mineralizaciones encajadas en materiales carbonatados (Montaleón, Paúl, Jugo, Aperregui) y b) valores más bajos, entre $+17$ y $+20\%$, en las que encajan en materiales detríticos (Altube). Se observa una correlación negativa entre los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y los de $\delta^{18}\text{O}$, algo también constatado en depósitos MVT (Fallara et al., 1998, Savard et al., 1998). Todo ello indica que la composición geoquímica del encajante tuvo una gran influencia en los fluidos.

La identificación de la ZCT como una litología del tipo *cap rock* se debe en gran medida al estudio isotópico de sus carbonatos. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en la dolomita de la matriz (dolomita IIa en Altube y dolomita IIb en Jugo y Aperregui) llegan a -20% , algo característico de los carbonatos de *cap rock*. Estos valores tan negativos tendrían relación con procesos de SRB o SRT en presencia de materia orgánica (betunes), dando lugar a la carbonatación de los sulfatos del Keuper, según un proceso bien conocido (p.ej. Posey y Kyle, 1988, Machel et al., 1995). Sin embargo, uno de los resultados del presente trabajo ha sido constatar que los valores originales de la ZCT fueron modificados por la circulación de fluidos hidrotermales, probablemente relacionados con las mineralizaciones de Zn-Pb. Esta modificación sigue pautas distintas en función de la composición del acuífero (siliciclástico en Altube o carbonatado en Jugo).

8.6. Isótopos de Pb

Los valores isotópicos del plomo en galenas de los depósitos peridiapíricos son similares entre sí e indican una fuente crustal (Tabla 7.4). De acuerdo con Velasco et al. (1996, 2003), los datos isotópicos de Pb de galenas de la CVC se proyectan en dos campos separados, Distrito Occidental y Distritos Central-Oriental (figura 7.14). Esta diferencia fue interpretada en relación con diferencias composicionales de rocas detríticas mesozoicas, constituidas por sedimentos erosionados de dos macizos paleozoicos diferentes (Asturiano y Sierra de la Demanda-Pirineos Vascos). La

composición isotópica de Pb en los depósitos peridiapíricos se proyectan entre los dos campos. Estos resultados podrían explicarse tanto por la mezcla entre plomo de las dos fuentes definidas por Velasco et al. (1996) o, por una fuente única de rocas con una composición de plomo diferente. Ambas hipótesis son plausibles considerando los movimientos de bloques que tuvieron lugar durante la apertura del golfo de Vizcaya, involucrando diferentes tipos de rocas (Roca et al., 2011).

La firma isotópica del Pb de la galena de Barambio es diferente y menos radiogénica comparada con los depósitos peridiapíricos, y se proyecta en el distrito Centra-Oriental de la CVC (Velasco et al., 1996), indicando tanto una fuente diferente de Pb o una edad de formación distinta. Además, los sulfuros de Barambio presentaban unos valores de $\delta^{34}\text{S}$ negativos, diferentes de los de las localidades peridiapíricas, y los valores más elevados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en carbonatos también corresponden a Barambio. En consecuencia, tanto los isótopos de plomo como los de azufre y estroncio confirman que aunque Barambio está situado en la proximidad del diapiro de Murguía (fig 3.1), representa un sistema hidrotermal diferente (o desconectado) y que, en comparación con los depósitos peridiapíricos, los componentes de los fluidos fueron adquiridos tras su interacción con rocas diferentes.

8.7. Origen de los metales

El origen de los metales es un problema general que todavía no ha sido resuelto satisfactoriamente, tanto para los depósitos MVT como para los de tipo peridiapírico. Se ha sugerido que los metales podrían encontrarse dispersos en la cuenca, en parte como solución en las aguas connatas intersticiales, pero principalmente como cationes adsorbidos en las partículas de arcilla (Rouvier et al., 1985). Estos cationes habrían podido ser liberados hacia los fluidos durante la diagénesis: el incremento de la temperatura y la presión habrían producido un aumento en el tamaño de grano de las arcillas, disminuyendo la superficie de adsorción, liberando metales hacia los fluidos que posteriormente serían drenados hacia los diapiros. El transporte de los metales habría tenido lugar de manera eficiente gracias a la salinidad de las salmueras (Rouvier et al., 1985). Otro mecanismo podría consistir en la alteración producida por la interacción fluido-roca de las aguas de poro durante la diagénesis (Posey et al., 1991). Elementos tales como el Fe, Pb, Ba y Sr podrían proceder de la alteración de feldespatos y arcillas, mientras que el Zn procedería de la alteración de carbonatos o bien feldespatos (Johnson, 1994). Otra posible fuente de metales sería también la interacción con óxidos e hidróxidos de Fe en *red beds* (Posey et al., 1991). En el caso de la CVC, Velasco et al. (1994, 1996, 2003) proponen que el origen del Pb está en los sedimentos detríticos del Wealden, que a su vez, proceden de materiales paleozoicos del zócalo.

Teniendo en cuenta las evidencias de interacción con las rocas encajantes (relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, valores de $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos *ore stage*) y el importante desarrollo de la formación Valmaseda alrededor de los diapiros estudiados, se podría asumir un origen de los metales, al menos parcial, a partir de la lixiviación de dichos materiales. De hecho, los clastos de feldespato en las rocas detríticas que albergan mineralizaciones están totalmente alterados (ver capítulo 4), lo que podría haber liberado al menos Ba y Pb a los fluidos. Esto no descarta que hayan existido fuentes adicionales, como los mencionados materiales del Wealden (Velasco et al., 1994, 1996, 2003).

8.8. Edad de la mineralización

La ausencia de minerales apropiados ha impedido llevar a cabo dataciones absolutas de los depósitos peridiapíricos de la CVC. El único depósito tipo MVT de la Península Ibérica que ha sido datado (mediante U-Pb) es el de mina Avecilla (Valdelinares, provincia de Teruel), y cuya edad es de $62,6 \pm 0,7$ Ma (Grandia et al., 2000), es decir, Paleoceno Inferior. En el caso de depósitos de la CVC, Velasco et al. (2003) atribuyeron al depósito de Reocín una edad de ~ 60 Ma, basándose en estimaciones de tipo textural, paleomagnético, de relaciones de campo y de datos isotópicos de Pb. Esta edad coincidiría con la de Avecilla. Sin embargo, en un trabajo posterior, basado en criterios paleomagnéticos, Symons et al. (2009) corrigen la cifra anterior y establecen una edad para Reocín de 15 ± 10 Ma. En cualquier caso, se trataría de una edad correspondiente al Terciario. Esto coincidiría con la edad tradicionalmente atribuida a los depósitos peridiapíricos de la CVC (von Stackelberg, 1967; Brinkmann y Lögters, 1968).

8.9. Modelo conceptual

Para sintetizar las conclusiones, se ha realizado un modelo genético, representado gráficamente en la figura 8.1:

- 1) El desarrollo del diapirismo generó estructuras altamente permeables alrededor de los diapiros de Orduña y Murguía.
- 2) La circulación de los fluidos canalizados a lo largo de la zona de contacto de los diapiros generó litologías de tipo *cap rock*.
- 3) Fluidos de cuenca a alta temperatura, portadores de metales y pobres H_2S circularon de forma ascendente, canalizados por el contacto diapírico e interaccionando con las evaporitas. Esto incrementaría su salinidad y los enriquecería en sulfatos disueltos.
- 4) Los fluidos ricos en sulfato interaccionarían con materia orgánica presente alrededor de las estructuras diapíricas. Esta actuarían como agente reductor, lo que junto a la elevada temperatura de los fluidos daría lugar un proceso de sulfatoreducción térmica del sulfato disuelto. Durante este proceso, se produjo el *cracking* de la materia orgánica y se habrían liberado elementos volátiles (H_2S , CH_4 ...).
- 5) El flujo continuo de salmueras ricas en metales habría permitido el desarrollo de sulfuros que reemplazaron las rocas de edad Albiense Superior (Fm. Valmaseda), Cenomaniense Superior (SRC) y Turoniense Inferior (Margas de Zuazo, Calizas de Gárate), así como las litologías carbonatadas asociadas al contacto diapírico (Bloques de dolomías de edad incierta -¿?- y ZCT). La formación de los sulfuros habría tenido lugar según el modelo de *slow mixing* de Anderson y Thom (2006), ya que no se han observado morfologías de crecimiento rápido (texturas coliformes, cristales esqueléticos) y sí cristales que pueden alcanzar un gran tamaño (p. Ej. Montaleón, donde los cristales de esfalerita pueden alcanzar un tamaño superior a 3 cm, ver fotos 127 y 128).

8.10. Líneas de trabajo recomendadas

A lo largo de los años que ha durado el desarrollo de este trabajo, ha habido líneas de trabajo que no pudieron ser exploradas. Entre ellas, una de las más interesantes consistiría en datar de manera absoluta las mineralizaciones. Existen nuevos métodos de

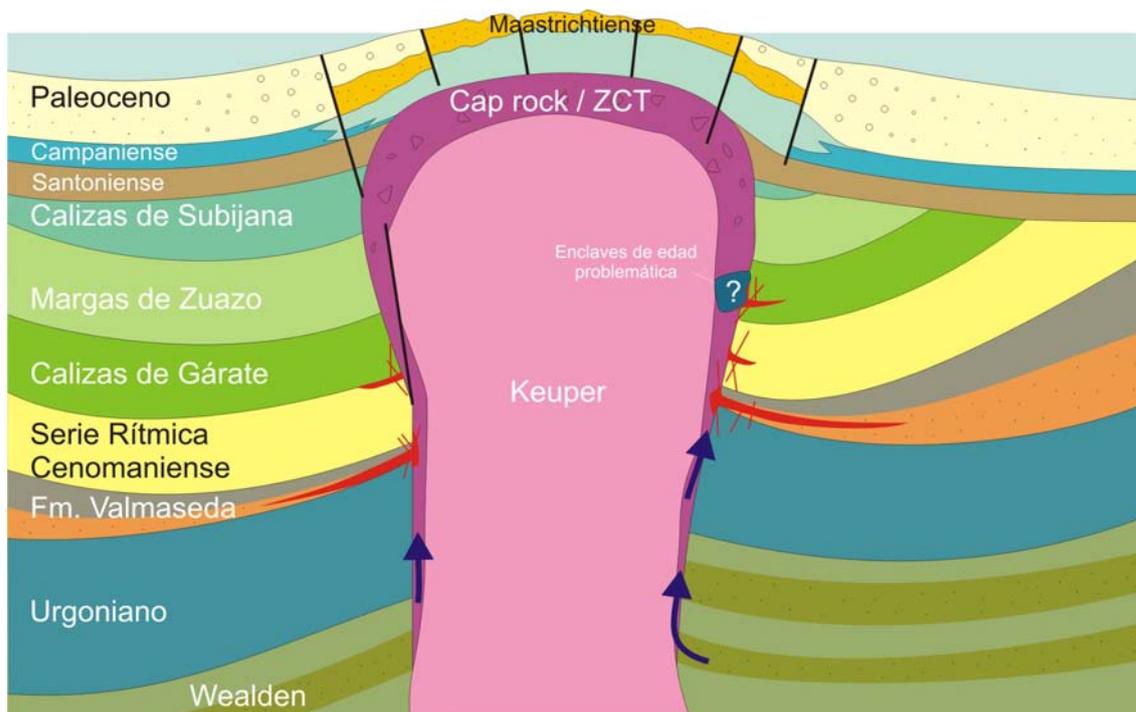


Figura 8.1: Representación esquemática del contexto diapírico con la configuración tectonosedimentaria que debió tener durante el Terciario, la edad más probable de formación de los depósitos de Zn-Pb (en rojo). Éstos se han representado a una escala exagerada para su mejor visualización. No se pretende realizar un corte a escala ni referirse a un diapirio concreto. Se trata simplemente de un esquema gráfico para visualizar el modelo.

datación absoluta para los depósitos minerales. Por ejemplo, Li et al. (2016) han realizado la datación del depósito de Zn-Pb gigante de Caixiashan (NO China) mediante Re-Os en piritas. Otra posibilidad sería datar el evento térmico mediante trazas de fisión, usando para ello los granos de apatito de la Fm. Valmaseda.

Otra línea interesante a explorar sería el estudio detallado de la turmalina asociada a la ZCT. El análisis isotópico del boro permitiría caracterizar el origen de este mineral, presente en la ZCT, y determinar su relación con procesos metaevaporíticos.

También sería recomendable un detallado estudio de campo para determinar si la ZCT está presente a lo largo de todo el perímetro de los diapiros. Como ya se ha indicado repetidas veces a lo largo de este trabajo, algunos de los bloques de dolomías de edad jurásica (EVE, 1995; CGS, 1996) que se encuentran en el perímetro del diapirio de Murguía han resultado ser afloramientos de la ZCT. Sería conveniente realizar una nueva campaña de campo para localizar y muestrear dichos enclaves, y caracterizarlos correctamente, dado el potencial que presenta la ZCT como encajante de mineralizaciones.

Y especialmente, se recomienda estudiar con más detalle el potencial minero de la Fm. Valmaseda. La realización de nuevos sondeos, especialmente en el espacio entre los sondeos ALT-3 / ALT-5 a ALT-6, podría ayudar a definir mejor el tamaño del cuerpo mineralizado y a estimar con más exactitud su potencial. Por supuesto, el

descubrimiento de esfalerita diseminada en la Fm. Valmaseda del margen del diapiro de Villasana de Mena invita a realizar una exploración más detallada.

Bibliografía

- Ábalos B, Alonso N, Berrocal T, Furundarena A, Gorospe I, Martínez-Escauriaza G, Matxain I, Sánchez-Lorda MI** (2003): Análisis estructural de los surcos periféricos del diapiro de Murguía (Álava, Cuenca Vasco-Cantábrica). *Geogaceta*, **34**, 7-10.
- Abidi R, Slim-Shimi N, Somarin A, Henchiri M** (2010): Mineralogy and fluid inclusions study of carbonate-hosted Mississippi valley-type Ain Allega Pb–Zn–Sr–Ba ore deposit, Northern Tunisia. *Journal of African Earth Sciences*, **57**, 262-272.
- Abidi R, Slim-Shimi N, Marignac C, Hatira N, Gasquet D, Renac C, Soumarin A, Gleeson S** (2012): The origin of sulfate mineralization and the nature of the BaSO₄–SrSO₄ solid-solution series in the Ain Allega and El Aguiba ore deposits, Northern Tunisia. *Ore Geology Reviews*, **48**, 165-179.
- Abraham H** (1960): *Asphalts and Allied Substances. 1. Historical Reviews and Natural Raw Materials*. Princeton University Press, Princeton, NJ, 370 p.
- Agee WN** (1990): *Relation of metal sulfide mineralization to anhydrite cap rock formation at Hockley salt dome, Harris County, Texas*. Tesis inédita. University of Texas, Austin, 255 p.
- Al-Aasm I, Abdallah H** (2006): The origin of dolomite associated with salt diapirs in central Tunisia: Preliminary investigations of field relationships and geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, **89**, 5-9.
- Álvarez C** (1994): Hydrocarbons in Spain, exploration and production. *First Break*, **12**, 43-46.
- Anderson GM, Thom J** (2006): Fluid flow and reaction kinetics in the formation of MVT deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, A16.
- Andrejchuk VN, Klimchouk AB** (2001): Geomicrobiology and redox geochemistry of the karstified Miocene gypsum aquifer, western Ukraine: The study from Zoloushka Cave. *Geomicrobiology Journal*, **18**, 275-295.
- Arostegui J, Irabien MJ, Nieto F, Sangüesa FJ, Zuluaga MC** (2001): Microtextures and the origin of muscovite-kaolinite intergrowths in sandstones of the Utrillas Formation, Basque Cantabrian Basin, Spain. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 529-539.

- Arostegui J, Sangüesa FJ, Nieto F, Uriarte JA** (2006): Thermal models and clay diagenesis in the Tertiary-Cretaceous sediments of the Alava block (Basque-Cantabrian basin, Spain). *Clay Minerals*, **41**, 791-809.
- Bakker RJ** (2003): Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, **194**, 3-23.
- Banks DA, Yardley BWD** (1992): Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 245-248.
- Barbanson L** (1987): Les gisements Zn, Pb, Ba, Hg, Cu de socle et couverture carbonatés de la province de Santander (Nord de l'Espagne). Tesis doctoral, Université d'Orléans, Orléans.
- Barker CE, Pawlewicz MJ** (1994). Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories and peak temperatures-A comparison of methods. *Vitrinite reflectance as a maturity parameter*, **570**, 216-229.
- Barton Jr PB, Bettke PM** (1987): Chalcopyrite disease in sphalerite: pathology and epidemiology. *American Mineralogist*, **72**, 451-467.
- Bastida M, Inglès M, Ortí F** (1987): Observaciones sobre mineralogía y geoquímica de lutitas del Keuper de Valencia. *Cuadernos de Geología Ibérica*, **11**, 363-382.
- Bechtel A, Pervaz M y Püttmann W** (1998): Role of organic matter and sulphate-reducing bacteria for metal sulphide precipitation in the Bahloul Formation at the Bou Grine Zn/Pb deposit (Tunisia). *Chemical Geology*, **144**, 1-21.
- Bechtel A, Savin SM, Hoernes S** (1999): Oxygen and hydrogen isotopic composition of clay minerals of the Bahloul Formation in the region of the Bou-Grine zinc-lead ore deposit (Tunisia): evidence for fluid-rock interaction in the vicinity of salt dome *cap rock*. *Chemical Geology*, **156**, 191-207.
- Bechtel A, Shieh YN, Pervaz M, Püttmann W** (1996): Biodegradation of hydrocarbons and biogeochemical sulphur cycling in the salt dome environment: Inferences from sulphur isotope and organic geochemical investigations of the Bahloul Formation at the Bou-Grine Zn/Pb ore deposit, Tunisia. *Cheochimica et CosmochimicaActa*, **60**, 15, 2833-2855.
- Bejaoui J, Bouhlel S, Cardellach E, Canals À, Perona J, Piqué À** (2013a) : Mineralization and fluid inclusion studies of the Aptian carbonate-hosted Pb-Zn-Ba ore deposits at Jebel Hamra, Central Tunisia. *Journal of Geochemical Exploration*, **128**, 136-146.
- Bejaoui J, Bouhlel S, Sellami A, Braham A** (2013b): Geology, mineralogy and fluid inclusion study of Oued Jebbs Pb–Zn–Sr deposit; comparison with the Bou Grine deposit (diapirs zone, Tunisian atlas). *Arab Journal of Geosciences*. <http://dx.doi.org/10.1007/s12517-013-0942-1>
- Bellon H, Perthuisot V** (1980): Ages radiométriques K-Ar de feldspaths potassiques du Trias évaporitique vocontien. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **290**, 1241-1244.
- Bertrand R** (1993): Standardization of solid bitumen reflectance to vitrinite in some Paleozoic sequences of Canada. *Energy Sources*, **15**, 269-287.
- Bodnar RJ** (2003): Introduction to aqueous fluid systems. En: Samson I, Anderson A, Marshall D (Eds.) *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada, ShortCourse **32**, 81-99.
- Boillot G, Temine D, Malod JA et al** (1985): Exploration par submersible de la marge continentale au Nord-Ouest de l'Espagne. *Bulletin de la Société géologique de France*, (8) **I**, 89-102.
- Bouhlel S** (1993): *Gitologie, minéralogie et essai de modélisation des minéralisations F-Ba-Sr-Pb-Zn-(S⁰)*. Tesis inédita, Université de Tunis II, 293 p.

- Bouhlef S** (2005): Carbonate-hosted Mississippi Valley-type Pb–Zn deposits in Tunisia (Eastern Atlasic belt). En: Zhao, Guo (Eds.): *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge. Proceedings of the 8th Biennial SGA Meeting, Beijing, 2005*, **3**, 19–22.
- Bouhlef S, Johnson CA, Leach DL** (2007): The peridiapiric-type Pb–Zn deposit at Fedj el Adoum, Tunisia: geology, petrography, and stable isotopes. En: Andrew CJ et al (Eds.): *Digging Deeper. Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting, Dublin, 2007*, 323-326.
- Bouhlef S, Leach DL, Craig AJ, Lehman B** (2009): Ore Textures and Isotope Signatures of the Peridiapiric Carbonate-Hosted Pb–Zn deposit of Bou Grine, Tunisia. En Williams PJ, et al (Eds.): *Smart Science for Exploration and Mining. Proceedings of the 10th Biennial SGA Meeting, Townsville, 1*, 409-412 .
- Bouhlef S, Leach DL, Craig AJ, Marsh E, Salmi-Laouar S, Banks, DA** (2016): A salt diapir-related Mississippi Valley-type deposit: the Bou Jaber Pb–Zn–Ba–F deposit, Tunisia: fluid inclusion and isotope study. *Mineralium Deposita*. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-015-0634-8>.
- Bouzenoune A** (1993): *Minéralisation peridiapiriques de l'Aptien calcaire: les carbonates de fer du gisement hématitique de l'Ouenza (Algérie orientale)*. Tesis doctoral inédita. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 184 p.
- Brinkmann R, Lögters H** (1967): Die Diapire der spanischen Westpyrenäen und ihres Vorlandes. *Beihefte zum Geologischen Jahrbuch*, **66**, 1-20.
- Brinkmann R, Lögters H** (1968): Diapirs in Western Pyrenees and foreland, Spain. En: Braunstein J, O'Brien GD (Eds.): *Diapirism and diapirs*. American Association of Petroleum Geologists. Memoir **8**, 275-292.
- Burke WK, Denison RE, Hetherington EA, Koepnick RB, Nelson HF, Otto JB** (1982): Variation of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time. *Geology*, **10**, 516-519.
- Bustillo M, Ordóñez S** (1995): Lower Cretaceous Pb–Zn ores of Cantabria, northern Spain: new considerations based on petrological and geochemical evidence. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section B. Applied Earth Science*, **104**, 55-65.
- Cai C, Zhang C, Cai L, Wu G, Jiang L, Xu Z, ..., Chen L** (2009): Origins of Palaeozoic oils in the Tarim Basin: evidence from sulfur isotopes and biomarkers. *Chemical Geology*, **268**, 197-210.
- Cámara P** (1997): The Basque-Cantabrian basin's Mesozoic tectono-sedimentary evolution. *Mémoires du Société Géologique de France*, **171**, 187-191.
- Carpenter AB, Trout ML, Pickett EE** (1974): Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and zinc-rich oilfield brines in central Mississippi. *Economic Geology*, **69**, 1191-1206.
- Carracedo M, Larrea FJ, Alonso A** (1999): Estructura y organización de las coladas submarinas: características de las lavas almohadilladas de edad Cretácica que afloran en la cordillera Vasco-Cantábrica. *Estudios Geológicos*, **55**, 209-222.
- Castaño R, Doval M, Marfil R** (1987): Naturaleza, origen y distribución de los minerales de la arcilla en la Cuenca Triásica (Keuper) del Área de Valencia. *Cuadernos de Geología Ibérica*, **11**, 339-361.
- CGS** (1996): *Cartografía geológico-minera a escala 1:5.000 en la zona de Barambio-Monteleón-Jugo*. Madrid, Diciembre 1996. Informe realizado para el Ente Vasco de la Energía. Inédito.
- Chacko T, Mayeda TK, Clayton RN, Goldsmith JR** (1991): Oxygen and carbon isotope fractionations between CO₂ and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 2867-2882.
- Chan LH, Starinsky A, Katz A** (2002): The behavior of lithium and its isotopes in oilfield brines: Evidence for Heletz-Kokhav field, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 615-623.

- Charef A** (1986): La nature et le rôle des phases fluides associées à la minéralisation Pb-Zn dans les formations carbonatées et leurs conséquences métallogéniques: études des inclusions fluides et des isotopes (H, C, O, S, Pb) des gisements des Malines (France), Jbel Hallouf-Sidi Bou Aouane et Fedj-el-Adoum (Tunisie). Tesis inédita, I.N.P.L. 303 p
- Charef A, Sheppard, SMF** (1987): Pb-Zn mineralization associated with diapirism: fluid inclusion and stable isotope (H, C, O) evidence for the origin and evolution of the fluids at Fedj-el-Adoum, Tunisia. *Chemical Geology*, **61**, 113-134.
- Charef A, Sheppard SMF** (1991): The diapir related Bou Grine Pb-Zn deposit (Tunisia): evidence for the role of hot sedimentary basin brines. En: Pagel M, Leroy J (Eds.): *Source, Transport and Deposition of Metals*. Balkema, Rotterdam, 269-272.
- Choukron P, Séguret M, Galdeano A** (1973): Caractéristiques et évolution structurale des Pyrénées. Un modèle des relations entre zone orogénique et mouvement des plaques. *Bulletin de la Société géologique de France*, **15**, 600-611.
- Cisternas ME, Hermosilla J** (2006): The role of bitumen in strata-bound copper deposit formation in the Copiapo area, Northern Chile. *Mineralium Deposita*, **41**, 339-355.
- Claypool GE, Holser WT, Kaplan, IR, Sakai H, Zak I** (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, **28**, 199-260.
- Cook NDJ, Ashley PM** (1992): Metaevaporite sequence, exhalative chemical sediments and associated rocks in the Proterozoic Willyama Supergroup, south Australia: Implications of metallogenesis. *Precambrian Research*, **56**, 211-226.
- Coveney RM, Pašava J** (Eds.) (2004): Diverse connections between ores and organic matter. *Ore Geology Reviews*, **24**.
- Craig JR, Scott SD** (1974): Sulphide phase equilibria. En: Ribbe PH (Ed.) *Mineralogical Society of America Short Courses Notes: Sulphide Mineralogy*, CS1-CS110.
- Crespo J, Villa L** (1998a): *Campaña de sondeos en el P.I. "Bayas". Áreas de Altube y Belunza*. Informe realizado para Outokumpu Minera España y el Ente Vasco de la Energía. Inédito.
- Crespo J, Villa L** (1998b): *Campaña de sondeos en el P.I. "Nervión". Áreas de Paul y Monteleon*. Informe realizado para Outokumpu Minera España y el Ente Vasco de la Energía. Inédito.
- Curiale JA** (1986): Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. *Organic Geochemistry*, **10**, 559-580.
- Czmanske GK, Rye RO** (1974): Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600° to 270°C. *Economic Geology*, **69**, 17-25.
- Davis DW, Lowenstein TK, Spencer RJ** (1990): Melting behaviour of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O, and NaCl-CaCl₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 591-601.
- de Launay L** (1913): *Traité de métallogénie*. Gîtes minéraux. Béranger Ed, París, **3**, 934 p.
- Decrée S, Marignac C, Putter T, Deloule E, Liégeois JP, Demaiffe D** (2008): Pb-Zn mineralization in a Miocene regional extensional context: the case of the Sidi Driss and the Douahria ore deposits (Nefza mining district, northern Tunisia). *Ore Geology Review*, **34**, 285-303
- Demercian S, Szatmari P, Cobbold PR** (1993). Style and pattern of salt diapirs due to thin-skinned gravitational gliding, Campos and Santos basins, offshore Brazil. *Tectonophysics*, **228**, 393-433.

- Diane El-B, Perthuisot V** (1996): Première approche des conditions de genèse des minéralisations à Pb-Zn du Djebel Mesloul (Est algérien): étude microthermométrique des inclusions fluides primaires de la calcite. *Bulletin du Service Géologique de l'Algérie*, **7,1**, 59-69.
- Dickin AP** (1995): *Radiogenic isotope geochemistry*. Cambridge University Press.
- Dill HG, Henjes-Kunst F, Berner Z, Stüben D** (2009): Miocene diagenetic and epigenetic strontium mineralization in calcareous series from Cyprus and the Arabian Gulf: Metallogenic perspective on sub- and suprasalt redox-controlled base metal deposits. *Journal of Asian Earth Sciences*, **34**, 557-576.
- Disnar JR** (1996): A comparison of mineralization histories for two MVT deposits, Trèves and Les Malines (Causses basin, France), based on the geochemistry of associated organic matter. *Ore Geology Reviews*, **11**, 133-156.
- Disnar JR y Sureau JF** (1990): Organic matter in ore genesis: Progress and perspectives. *Organic Geochemistry*, **16**, 577-599.
- Duan Z, Møller N, Greenberg JH, Weare JH** (1992): The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0°C to 250°C and from 0 to 1600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1451-1460.
- Dubessy J, Buschaert S, Lamb W, Pironon J, Thiéry R** (2001): Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins. *Chemical Geology*, **173**, 193-205.
- Dunham RJ** (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. En: Ham WE (Ed.): *Classification of carbonate rocks. American Association of Petroleum Geologists Memoir*, **1**, 108-121.
- Espitalié J, Laporte JL, Madec M, Marquis F, Leplat P y Paulet J** (1977): Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **32**, 23-45.
- Edon M** (1993): *Contribution a la caracterisation P-T-t-X des fluides et des neoformations minerales dans le Trias en place ou diapirique et dans sa couverture sedimentaire dans le Bassin Sud-Est (France)*. Tesis doctoral inédita. CNRS-CRSCM-ESEM, Orléans, 305 p.
- Edon M, Ramboz C, Guilhaumou N** (1994): Three-stage decompression-related halokinesis in the Subalpine Range (SE France): fluid-inclusion evidence in rock salt. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 855-871.
- Enos JS, Kyle JR** (2002): Diagenesis of the Carrizo Sandstone at Butler Salt Dome, East Texas Basin, U.S.A.: Evidence for fluid-sediment interaction near halokinetic structures. *Journal of Sedimentary Research*, **72**, 68-61.
- Espitalié J, Deroo G, Marquis F** (1986): *La pyrolyse Rock-Eval et ses applications*. Institut Français du Pétrole, 69 p.
- Eugster HP** (1985): Oil shales, evaporites and ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 619-635.
- Evans DG, Nunn JA, Hanor JS** (1991): Mechanisms driving groundwater flow near salt domes. *Geophysical Research Letters*, **18**, 927-930.
- EVE** (1994): *Mapa Geológico del País Vasco - Euskal Herriko Mapa Geologikoa*. Escala 1/100.000.
- Fallara F, Savard MM y Paradis S** (1998): A structural, petrographic, and geochemical study of the Jubilee Zn-Pb deposit, Nova Scotia, Canada, and a new metallogenic model. *Economic Geology*, **93**, 757-778.

- Feely HW, Kulp JL** (1957): Origin of Gulf Coast salt dome sulfur deposits. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, **41**, 1802-1853.
- Fernández-Martínez J, Velasco F** (1996). The Troya Zn-Pb carbonate-hosted sedex deposit, northern Spain. En: Sangster, D (Ed): *Carbonate-Hosted Lead-Zinc Deposits*, Society of Economic Geologists, Special Publication, **4**, 364-377.
- Fernández-Mendiola PA, García-Mondéjar J** (1997): Isolated carbonate platform of Caniego, Spain: a test of the latest Albian worldwide sea-level changes. *Geological Society of America Bulletin*, **190**, 176-194.
- Fletcher RC, Merino E** (2001): Mineral growth in rocks: Kinetic-rheological models of replacement, vein formation, and syntectonic crystallization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 3733-3748.
- Fontes JC, Matray JM** (1993): Geochemistry and origin of the formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts. *Chemical Geology*, **109**, 149-175.
- Ford X, Brun JP, Chauvel F** (2004): Salt tectonics on the Angolan margin, synsedimentary deformation processes. *AAPG Bulletin*, **88**, 1523-1544.
- Gaidon JL, Martin-Calle S, Boudeulle M** (1988): Pyrite from concretion pipes in Mesozoic shales: mineralogical and chemical evidence of hydrothermal origin. *Marine Geology*, **84**, 239-259.
- Gao ZN, Chen YY y Niu F** (2001): Compressively matured solid bitumen and its geochemical significance. *Geochemical Journal*, **35**, 155-168.
- García MR** (1994): *Caracterización geoquímica de bitúmenes naturales en torno al diapiro de Maestu (Álava). Análisis de asfaltenos y resinas*. Tesis doctoral inédita. Universitat de Barcelona, 249 p.
- García-Mondéjar, J** (1982): Aptiense y Albiense. En: *El Cretácico de España*. Universidad Complutense de Madrid, pp. 63-76.
- García-Mondéjar, J** (1989): Strike-Slip Subsidence of the Basque-Cantabrian Basin of Northern Spain and its relationship to Aptian-Albian opening of Bay of Biscay. En: Tankard AJ, Balkwill HR (Eds.): *Extensional tectonics and stratigraphy of the North Atlantic margins*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, **46**, 395-409.
- García-Mondéjar J** (1996): Plate reconstruction of the Bay of Biscay. *Geology*, **24**, 635-638.
- García-Mondéjar J, Agirrezabala LM, Aranburu A, Fernández-Mendiola PA, Gómez-Pérez I, López-Horgue M, Rosales I** (1996): Aptian-Albian Tectonic pattern of the Basque-Cantabrian Basin (northern Spain). *Geological Journal*, **31**, 13-45.
- Giordano TH** (2000): Glossary of Chemical Terms. En: Giordano TH, Kettler RM, Wood SA (Eds.): *Ore genesis and exploration: the roles of organic matter*. Reviews in Economic Geology, **9**, 315-319.
- Giordano TH, Kettler RM y Wood SA**, (Eds.) (2000): Ore genesis and explorations: the roles of organic matter. *Reviews in Economic Geology*, **9**.
- Gize AP**, ed (1999): A special issue on organic matter and ore deposits: interactions, applications, and case studies. *Economic Geology*, **94**.
- Gize AP** (2000): Organic petrology applied to ore deposits. En: Giordano TH, Kettler RM y Wood SA (Eds.): *Ore genesis and exploration: the roles of organic matter*. Reviews in Economic Geology, **9**, 63-85.

- Giuliani C, France-Lanord C, Cheilletz A, Coget P, Branquet Y y Laumonnier B** (2000): Sulfate reduction by organic matter in Colombian emerald deposits: chemical and stable isotope (C, O, H) evidence. *Economic Geology*, **95**, 1129, 1153.
- Golani PR, Pandit MK, Sial AN, Fallick AE, Ferreira VP, Roy AB** (2002): B-Na rich Palaeoproterozoic Aravalli metasediments of evaporitic association, NW India: a new repository of gold mineralization. *Precambrian Research* **116**, 183-198.
- Goldstein RH, Reynolds TJ** (1994): *Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals*. SEPM Short Course 31.
- Golyshev SI, Padalko NL, Pechenkin SA** (1981): Fractionation of stable isotopes of carbon and oxygen in carbonate systems. *Geokhimiya*, **10**, 1427-1441.
- Gómez M, Vergés J, Riaza C** (2002): Inversion tectonics of the northern margin of the Basque Cantabrian Basin. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **173**, 449-459.
- Goodarzi F y Macqueen RW** (1990): Optical/compositional character of six bitumen species from Middle Devonian rocks of the Pine Point Pb-Zn property, Northern Territories, Canada. *International Journal of Coal Geology*, **14**, 197-216.
- Gose WA, Kyle JR, Ulrich MR** (1985): A paleomagnetic study of the cap rock of the Winnfield salt dome, Louisiana. *Trans. Gulf Coast Association of Geol. Society*, **35**, 97-106.
- Grandia F, Canals À, Cardellach E, Banks DA, Perona J** (2003): Origin of Ore-Forming Brines in Sediment-Hosted Zn-Pb Deposits of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Economic Geology*, **98**, 1397-1411.
- Grice JD, Ercit TS** (1993): Ordering of Fe and Mg in the tourmaline crystal structure: The correct formula. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **165**, 245-266.
- Grimaud S, Boillot G, Collete BJ, Mauffret A, Miles PR, Roberts DB** (1982): Western extension of the Iberian-European plate boundary during the early Cenozoic (Pyrenean) convergence: A new model. *Marine Geology*, **45**, 63-77.
- Guilhaumou N, Dhamelincourt P, Touray JC, Touret J** (1981): Etude des inclusions fluides du système N₂-CO₂ de dolomites et de quartz de Tunisie septentrionale. Données de la microcryoscopie et de la microsonde à effect Raman. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 657-673.
- Hanna MA, Wolf AG** (1934): Texas and Louisiana salt dome cap rock minerals. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, **18**, 212-225.
- Hanor JS** (1994): Origin of saline fluids in sedimentary basins. En: Parnell, J (ed): Geofluids: Origin, Migration and Evolution of fluids in Sedimentary Basins. *Geological Society Special Publication*, **78**, 151-174.
- Hatira N** (1988): *Les concentrations de Zn, Pb, Sr, (Ba) dans le cortex des diapirs de Trias salifère: exemple du diapir de Sakiet-Koucha (Tunisie septentrionale). Comparaison avec d'autres massifs tunisiens et avec les cap-rocks de la Gulf Coast (U.S.A.)*. Tesis doctoral inédita. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 212 p.
- Hatira N, Perthuisot V, Rouvier H** (1990): Les minéraux à Cu, Sb, Ag, Hb des minerais à Pb-Zn de Sakiet Koucha (diapir de Sakiet Sidi Youssef, Tunisie Septentrionale). *Mineralium Deposita*, **25**, 112-117.
- Haynes, F.M** (1985): Determination of fluid inclusion compositions by sequential freezing. *Economic Geology*, **80**, 1436-1439.

- Heldt M, Bachmann M, Lehmann J** (2008): Microfacies, biostratigraphy, and geochemistry of the hemipelagic Barremian–Aptian in north-central Tunisia: Influence of the OAE 1a on the southern Tethys margin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **261**, 246-260.
- Helgeson HC** (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, **267**, 729-804.
- Henry DJ, Guidotti CV** (1985): Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, **70**, 1-15.
- Henry DJ, Kirkland BL, Kirkland DW** (1999): Sector-zoned tourmaline from the cap rock of a salt dome. *European Journal of Mineralogy*, **11**, 263-280.
- Henry DJ, Sun H, Slack JF, Dutrow BL** (2008): Tourmaline in meta-evaporites and highly magnesian rocks: perspectives from Namibian tourmalinites. *European Journal of Mineralogy*, **20**, 889–904
- Hernaiz PP, Serrano A, Malagón J, Rodríguez Cañas C** (1994): Evolución estructural del margen SO de la cuenca Vasco Cantábrica. *Geogaceta*, **15**, 143-146.
- Herrero JM, Velasco F, Fano H** (1987) Dolomitización, silicificación y concentración de sulfuros de Zn, Pb y Fe en calcarenitas urgonianas (Mina de Legorreta, Guipúzcoa). *Boletín geológico y minero*, **88**, 516-526.
- Hu Ming An, Disnar JR y Barbanson L** (1997): The organic geochemistry of a carbonate-hosted Zn-Pb deposit: La Florida (province of Santander, Spain). En: Papunen H (Ed.): *Mineral Deposits: Research and Exploration, where do they meet?* Proceedings of the fourth biennial SGA Meeting. Turku, Finland. Editorial Balkema, Rotterdam.
- Hu Ming An, Disnar JR, Barbanson L y Suárez-Ruiz I** (1998): Processus d'altération thermique, physico-chimique et biologique de constituants organiques et genèse d'une minéralisation sulfurée: le gîte Zn-Pb de La Florida (Cantabria, Espagne) *Canadian Journal of Earth Sciences*, **35**, 936-950.
- IGME** (1978a): *Mapa Geológico de España*. Escala 1:50.000. Hoja 85: Villasana de Mena
- IGME** (1978b): *Mapa Geológico de España*. Escala 1:50.000. Hoja 86: Landaco.
- IGME** (1979): *Mapa Geológico de España*. Escala 1:50.000. Hoja 111: Orduña.
- Jacob H** (1989): Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen"). *International Journal of Coal Geology*, **11**, 65-79.
- Jacob H** (1993): Nomenclature, classification, and genesis of natural solid bitumen (migrabitumen). En: Parnell J, Kucha H, Landais P (Eds.): Bitumens in ore deposits. *Society for Geology Applied to Mineral Deposits Special Publication*, **9**, 11-27.
- Jassim SZ, Raiswell R, Bottrell SH** (1999): Genesis of the Middle Miocene stratabound sulphur deposits of northern Iraq. *Journal of the Geological Society*, **156**, 25-39.
- Jemmali N, Souissi F, Carranza EJM, Vennemann TW** (2013): Sulfur and lead isotopes of Guern Halfaya and Bou Grine deposits (Domes zone, northern Tunisia): Implications for sources of metals and timing of mineralization. *Ore Geology Reviews*, **54**, 17-28.
- Jemmali N, Souissi F, Carranza EJM, Vennemann TW, Bogdanov K** (2014): Geochemical constraints on the genesis of the Pb–Zn deposit of Jalta(northern Tunisia): Implications for timing of mineralization, sources of metals and relationship to the Neogene volcanism. *Chemie der Erde*, **74**, 601–613
- Jenkyns HC** (1980): Cretaceous anoxic events: from continents to oceans. *Journal of the Geological Society of London*, **137**, 171-188.

- Jiang SY, Palmer MR, Peng QM, Yang JH** (1997): Chemical and stable isotopic compositions of Proterozoic metamorphosed evaporites and associated tourmalinites from the Houxinaya borate deposits, eastern Lixoning, China. *Chemical Geology* **135**, 189-211.
- Johnson CA** (1994): Partitioning of Zinc among common ferromagnesian minerals and implication for hydrothermal mobilization. *The Canadian Mineralogist*, **32**, 121-132.
- Jrad L** (1993): *Contribution à l'étude des minéralisations Pb-Zn-Ba des gisements du J.Hamra et du J.Ajred au NW du bassin d'effondrement de Foussana (Tunisie Centrale)*. Tesis doctoral inédita. Université d'Orléans, 225 p.
- Jrad L, Perthuisot V** (1995): Diapirismo, orogénesis y mineralización Pb-Zn en África del Norte: ejemplo de los yacimientos de J. Ajred y de J.Hamra en Túnez central. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, série II a*, 721-728.
- Kharaka YK, Hanor JS** (2007): Deep fluids in the continents: 1. Sedimentary basins. *Treatise On Geochemistry*, **5**, 1-48.
- Kharaka YK, Maest AS, Carothers WW, Law LM, Lamothe PJ, Fries TL** (1987): Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi Salt Dome basin, U.S.A. *Applied Geochemistry*, **2**, 543-562.
- Klimowitz J, Malagón J, Quesada S, Serrano A** (1999): Desarrollo y evolución de estructuras salinas mesozoicas en la parte suroccidental de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Norte de España): Implicaciones exploratorias. *Libro homenaje a José Ramírez del Pozo*. Asociación de Geólogos y Geofísicos Españoles del Petróleo, Madrid. p. 159-166.
- Koyi H** (1991): Gravity overturns, extension, and basement fault activation. *Journal of Petroleum Geology*, **14**, 117-142.
- Koyi H, Jenyon MK, Petersen K** (1993): The effect of basement faulting on diapirism. *Journal of Petroleum Geology*, **16**, 117-142.
- Kuhlemann J, Zeeh S** (1995): Sphalerite stratigraphy and trace element composition of East Alpine Pb-Zn deposits (Drau Range, Austria-Slovenia). *Economic Geology*, **90**, 2073-2080.
- Kyle JR** (2000): A century of fire and brimstone: the rise and fall of the Frasch sulphur industry or the Gulf of Mexico Basin. En: Scott PW, Bristow CM (Eds.): *Industrial minerals and extractive industry geology*. 36th Forum on the Geology of Industrial Minerals and 11th Extractive Industry Geology Conference, Bath, England, 7th-12th May, 2000. Geological Society of London., 189-198.
- Kyle JR, Agee WN** (1988): Evolution of metal ratios and $\delta^{34}\text{S}$ composition of sulfide mineralization during anhydrite cap rock formation, Hockley Dome, Texas, U.S.A. *Chemical Geology*, **74**, 37-55.
- Kyle JR, Price PE** (1986): Metallic sulphide mineralization in salt-dome caprocks, Gulf Coast, U.S.A. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy*, **B, 95**, B6-B16.
- Kyle JR, Ulrich MR, Gose WA** (1987): Textural and paleomagnetic evidence for the mechanism and timing of anhydrite cap rock formation, Winnfield Salt Dome, Louisiana. En: Lerche I, O'Brien JJ (Eds.): *Dynamical Geology of Salt and Related Structures*. Academic Press, Orlando, 497-542.
- Kyle JR, Posey HH** (1991): Halokinesis, cap rock development, and salt dome mineral resources. En: Melvin JL (Ed.): *Evaporites, petroleum, and mineral resources*. Elsevier, New York, 413-474.
- Kyle JR, Ulrich, MR** (1993): A tour of salt dome cap rock features, WinnRock Quarry, Winn Parrish, Louisiana. *American Association of Petroleum Geologist Meeting, New Orleans, LA, April 26-29, 1993, Field Trip Guidebook*, 48 p.

- Kyle JR, Li N** (2002): Jinding: a giant Tertiary sandstone-hosted Zn-Pb deposit, Ynnan, China. *SEG Newsletter*, 50, 1-16.
- Laatar E** (1980): *Gisements de Pb-Zn et diapirisme du Trias salifère en Tunisie septentrionale: Les concentrations péri-diapiriques du district minier de Nefat-Fedj-el-Adoum (région de Téboursouk)*. Tesis doctoral inédita. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 280 p.
- Lafargue E, Espitalié J, Marquis F y Pillot D** (1998): Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and in soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53, 421-437.
- Landais P** (1993): Bitumens in uranium deposits. En: Parnell J, Kucha H, Landais P (Eds): *Bitumens in ore deposits*. Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits, 9, 213-238.
- Landis CR y Castaño JR** (1995): Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 22, 137-149.
- Laouar R, Salmi-Laouar S, Sami L, Boyce AJ, Kolli O, Boutaleb A, Fallick AE** (2016): Fluid inclusion and stable isotope studies of the Mesloulia Pb-Zn-Ba ore deposit, NE Algeria: Characteristics and origin of the mineralizing fluids. *Journal of African Earth Sciences*, 121, 119-135.
- Leach DL, Bradley DC, Huston D, Pisarevsky SA, Taylor RD, Gardoll SJ** (2010): Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Economic Geology*, 105, 593-625.
- Leventhal JS y Giordano TH** (2000): The nature and roles of organic matter associated with ores and ore-forming systems: an introduction. En: Giordano TH, Kettler RM, Wood SA (Eds): *Ore genesis and exploration: the roles of organic matter*. Reviews in Economic Geology, 9, 1-25.
- Letouzey J, Colletta B, Vially, R, Chermette JC** (1995): Evolution of salt-related structures in compressional settings. En: Jackson MPA, Roberts DG, Snelson S (Eds.): *Salt tectonics: a global perspective*. AAPG Memoir 65, 41-60.
- Li D, Chen H, Hollings P, Zhang L, Mi M, Li J, Fang J, Wang C, Lu W** (2016): Re-Os pyrite geochronology of Zn-Pb mineralization in the giant Caixiashan deposit, NW China. *Mineralium Deposita*, 51, 309-317.
- Lotze F** (1953): Salzdiapirismus im nördlichen Spanien. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 105, 814-822.
- Lowenstein TK, Timofeeff MN, Brennan ST, Hardie LA, Demicco RV** (2001): Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions. *Science*, 294, 1086-1088.
- Machel HG, Krouse HR, Sassen R** (1995): Products and distinguishing criteria of bacterial and isotopic ratios in low-concentration natural samples. *Applied Geochemistry*, 10, 373-389.
- Maestro E, Perona J, Canals À, Cardellach E** (2001): Informe para EVE-Outokumpu. Inédito.
- Malagón J, Hernaiz PP, Rodríguez Cañas C, Serrano A** (1994): Notas sobre la inversión tectónica y aloctonía de la cuenca Vasco-Cantábrica. *Geogaceta*, 15, 139-142.
- Mancheño MA, Arana R, López-Aguayo F** (1986): Mineralogía de las arcillas de algunos diapiros del Noreste de Murcia. Nota preliminar. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 9, 42-51.
- Marikos MA, Laudon RC y Leventhal JS** (1986): Solid insoluble bitumen in the Magmont West Orebody, Southeast Missouri. *Economic Geology*, 81, 1983-1988.

- Marques de Sá C** (2008): *Estudo Comparativo dos Jazigos de Pb-Zn do Braçal-Malhada e Coval da Mó (Portugal) e Fedj el Adoum (Tunísia)*. Dissertação de Mestrado, inédita. Universidade do Porto, 215 p.
- Mattauer M** (1990): Une autre interprétation du profil ECORS Pyrénées. *Bulletin de la Société géologique de France*, (8), VI, 2, 307-311.
- Matthews A, Katz A** (1977): Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1431-1438.
- McCrea JM** (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of chemical physics*, 18, 849-857.
- Merino E, Fletcher RC, Canals À** (2006): Genesis of self-organized zebra textures in burial dolomites: Displacive veins, induced stress, and dolomitization. *Geologica Acta*, 4, 383-393.
- Merino E, Canals À** (2011): Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: self-organized dynamics of burial dolomitization and associated mineralization. *American Journal of Science*, 311, 573-607.
- Merino E, Dewers T** (1998): Implications of replacement for reaction-transport modeling. *Journal of hydrology*, 209, 137-146.
- Montacer M, Disnar JR, Orgeval JJ, Trichet J** (1987): Relationship between Zn-Pb ore and oil accumulation processes: Example of the Bou Grine deposit (Tunisia). *Organic Geochemistry*, 13, 423-431
- Morley CK, Guerin G** (1996): Comparison of gravity-driven deformation styles and behavior associated with mobile shales and salt. *Tectonics*, 15, 1154-1170.
- Mossman DJ** (1999): Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 66, 241-247.
- Mossman D y Nagy B** (1996): Solid bitumens: an assessment of their characteristics, genesis, and role in geological processes. *Terra Nova*, 8, 114-128.
- Mossman D y Thompson-Rizer CL** (1993): Toward a working nomenclature and classification of organic matter in Precambrian (and Phanerozoic) sedimentary rocks. *Precambrian Research*, 61, 171-179.
- Muñoz JA** (1992): Evolution of a continental collision belt: ECORS-Pyrenees crustal balanced cross-section. En: McClay KR (Ed.): *Thrust Tectonics*. Chapman and Hall, Londres, p. 235-246.
- Murray RC, Cubicciotti D** (1983): Thermodynamics of aqueous sulfur species to 300°C and potential-pH diagrams. *Journal of Electrochemical Society*, 130, 866-869.
- Mutti E, Davoli G, Tinterri R, Zavala C** (1996): The importance of ancient fluvio-deltaic systems dominated by catastrophic flooding in tectonically active basins. *Memorie di Scienze Geologiche*, 48, 233-291.
- Oakes CS, Bodnar RJ, Simonson JM** (1990): The system NaCl-CaCl₂-H₂O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure. *Geoquímica et Cosmochimica Acta*, 54, 603-610.
- Ohmoto H** (1986). Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16, 491-559.
- Ohmoto H, Rye RO** (1979): Isotopes of sulfur and carbon. En Barnes, H.L. (Ed.). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley & Sons. 509-567.
- O'Neil JR, Clayton RN, Mayeda TK** (1969): *Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates*. University of Chicago.

- Orgeval JJ** (1994): Peridiapiric metal concentration: Example of the Bou Grine deposit (Tunisian Atlas). En: Fontboté L, Boni M (Eds.): *Sediment-hosted Zn-Pb ores*. Society of Geology Applied to Mineral Deposits, Special Publication, **10**, 354-389.
- Orgeval JJ, Giot D, Karoui J, Monthel J, Sahli R** (1986): Le gisement Zn-Pb de Bou Grine (Atlas Tunisien). Description et historique de la découverte. *Chronique de la Recherche Minière*, **482**, 5-32.
- Orgeval JJ, Giot D, Karoui J, Monthel J, Sahli R** (1989): The discovery and investigation of the Bou Grine Pb-Zn deposit (Tunisian Atlas). *Chronique de la Recherche Minière*, Publicación Especial, 53-68.
- Pahlavan H y Rafiqul I** (1995): Laboratory simulation of geochemical changes of heavy crude oils during thermal oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **12**, 219-231.
- Palmer MR** (1991): Boron isotope systematics of hydrothermal fluids and tourmalines: a synthesis. *Chemical Geology*, **94**, 111-121.
- Parnell J, Hucha H, Landis P** (Eds.) (1993): *Bitumens in ore deposits*. Springer. New York, 520 p.
- Pawlowski S, Pawlowska K, Kubica B** (1979): Geology and genesis of the Polish sulfur deposits. *Economic Geology*, **74**, 2, 475-483.
- Peel FJ, Travis CJ, Hossack JR** (1995): Genetic structural provinces and salt tectonics of the Cenozoic offshore U.S. Gulf of Mexico: a preliminary analysis. En: Jackson MPA, Roberts DG, Snelson S (Eds.): *Salt tectonics: a global perspective*. AAPG Memoir **65**, 153-175.
- Peng QM, Palmer MR** (1995). The Palaeoproterozoic boron deposits in eastern Lianing, China: a metamorphosed evaporite. *Precambrian Research* **72**, 185-197.
- Peng QM, Palmer MR** (2002): The Paleoproterozoic Mg and Mg-Fe borate deposits of Liaoning and Jilin Provinces, northeast China. *Economic Geology*, **97**, 93-108.
- Pérez García A, Robles S, Vicente Bravo JC** (1993): Modelo genético de las secuencias arenosas de plataforma de la Formación Balmaseda (Albiense de la Cuenca Vasco-cantábrica, N de España). *Geogaceta*, **14**, 76-79.
- Pérez García A, Robles S, Vicente Bravo JC** (1997): Arquitectura estratigráfica del sistema de plataforma dominada por tormentas de la Fm. Valmaseda (Albiense superior-Cenomaniense inferior de la cuenca Vasco-cantábrica). *Geogaceta*, **22**, 153-156.
- Perthuisot V, Guilhaumou N** (1983): Les diapirs triasiques du domaine vocontien : phases diapiriques et hydrothermales. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **XXV**, 7, 3, 397-410.
- Perthuisot V, Hatira N, Rouvier H, Steinberg M** (1987): Concentration métallique (Pb, Zn) sous un surplomb diapirique: exemple du Jebel Bou Khil (Tunisie septentrionale). *Bulletin de la Société Géologique de France*, **III**, **6**, 1153-1160.
- Pettijohn FJ, Potter PE, Siever R** (1973): *Sand and Sandstone*. Springer-Verlag, New York, 618 p.
- Pinto V, Casas A, Font X** (1998): Diapiro de Salinas de Añana: ¿un diapiro con un Overhang? Modelo 3D gravimétrico. *Estudios Geológicos*, **54**, 123-128.
- Pinto V, Rivero L, Casas A** (2000): Modelo gravimétrico de los diapiros de Estella y Alloz, y localización de nuevos diapiros no aflorantes en la zona Sur de Atauri, Cubeta Alavesa. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **13**, 529-538.
- Pinto V, Casas A, Rivero L, Torné M** (2005): 3D gravity modeling of the Triassic salt diapirs of the Cubeta Alavesa (northern Spain). *Tectonophysics*, **405**, 65-75.

- Piqué À, Canals À, Grandia F** (2006): Condiciones de formación de la mineralización de Zn-(Pb) de Itxaspe (Cuenca Vasco-Cantábrica). *Macla*, **6**, 375-377.
- Piqué À, Canals À, Disnar JR, Grandia F** (2009): In situ thermochemical sulfate reduction during ore formation at the Itxaspe Zn-(Pb) MVT occurrence (Basque-Cantabrian basin, Northern Spain). *Geologica Acta*, **7**, 431-449.
- Posey HH, Kyle JR, Jackson TJ, Hurst SD, Price PE** (1987): Multiple fluid components of salt diapirs and salt dome cap rocks, Gulf Coast, U.S.A. *Applied Geochemistry*, **2**, 523-534.
- Posey HH, Kyle JR** (1988): Fluid-rock interactions in the salt dome environment: an introduction and review. *Chemical Geology*, **74**, 1-24.
- Posey HH, Kyle JR, Agee WN** (1994): Relations between diapiric salt structures and metal concentrations, Gulf Coast sedimentary basin, Southern North America. En: Fontboté L, Boni M (Eds.): *Sediment-hosted Zn-Pb ores*. Society of Geology Applied to Mineral Deposits, Special Publication No.10, p. 139-164.
- Powell TG y Macqueen RW** (1984): Precipitation of sulfide ores and organic matter: Sulfate reactions at Pine Point, Canada. *Science*, **224**, 63-66.
- Price PE, Kyle JR, Wessel GR** (1983): Salt dome related lead-zinc deposits. En: Kisvarsanyik G, Grant SK, Pratt WP, Koenig JW (Eds.): *International conference of Mississippi Valley type deposits. Proceedings volume*. Rolla, University of Missouri-Rolla, p. 558-571.
- Prikryl JD, Posey HH, Kyle JR** (1988): A petrographic and geochemical model for the origin of calcite cap rock at Damon Mound salt dome, Texas, U.S.A. *Chemical Geology*, **74**, 67-97.
- Prochaska W, Kolli O, Boutaleb A, Sami L, Haddouche O, Laouar R** (2007): Investigations on the chemistry of mineralizing fluids of vein type mineralizations related to the diapiric zone in Northern Algeria. En: Andrew CJ et al (Eds.): *Digging Deeper. Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting, Dublin, 2007*, 1323-1326.
- Pujalte V, Monge C** (1985): A tide dominated delta system in a rapidly subsiding basin: the Middle Albia-Lower Cenomanian Valmaseda Formation of the Basque-Cantabrian Region, Northern Spain. *6th European Regional Meeting of Sedimentology I.A.S. Lleida'85*, 381-384.
- Quesada S, Robles S y Pujalte V** (1993): El «Jurásico Marino» del margen suroccidental de la Cuenca Vasco-cantábrica y su relación con la exploración de hidrocarburos. *Geogaceta*, **13**, 92-96.
- Quesada S, Dorronsoro C, Robles S, Chaser R, Grimalt JO** (1997): Geochemical correlation of oil from the Ayoluengo field to Liassic black shale units in the southwestern Basque-Cantabrian Basin (northern Spain). *Organic Geochemistry*, **27**, 25-40.
- Rat P** (1988): The Basque-Cantabrian Basin between the Iberian and European plates; some facts but still many problems. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **1**, (3-4), 327-348.
- Reitner, J** (1982): Die Entwicklung von Inselplattformen und Diapir-Atollen im Alb des Basko-Kantabrikums (Nordspanien). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, **165**, 87-101.
- Reitner J** (1982): Die Entwicklung von Inselplattformen und Diapir-Atollen im Alb des Basko-Kantabrikums (Nordspanien). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, **165**, 87-101.
- Reitner J** (1986): A comparative study of the diagenesis in diapir-influenced Reef Atolls and a Fault Block Reef Platform in the Late Albian of the Vasco-Cantabrian Basin (Northern Spain). En: Schoeder JH, Purser BH (Eds.): *Reef Diagenesis*. Springer-Verlag, 186-209

- Renard M, Delacotte O, Letolle R** (1982): Le strontium et les isotopes stables dans les carbonates totaux de quelques sites de l'Atlantique et de la Tethys. *Bulletin de la Société géologique de France*, **7**, 519-534.
- Rickard DT, Willden MY, Marinder NE, Donnelly TH** (1979): Studies on the genesis of the Laisvall sandstone lead-zinc deposit, Sweden. *Economic Geology*, **74**, 1255-1285.
- Riediger CL** (1993): Solid bitumen reflectance and Rock-Eval T_{max} as maturation indices: an example from the "Nordegg Member", Western Canada Sedimentary Basin. *International Journal of Coal Geology*, **22**, 295-315.
- Robles S, Pujalte V, Vicente JC, Quesada S** (1989): *El complejo turbidítico del Flysch Negro (Albiense-Cenomaniense inferior, Vizcaya): Caracterización e interpretación genética de sus elementos deposicionales y erosionales*. Guía de Excursiones Geológicas. XII Congreso Español de Sedimentología. Bilbao.
- Roberts HH, Carney RS** (1997): Evidence of episodic fluid, gas, and sediment venting on the northern Gulf of Mexico continental slope. *Economic Geology*; **92**; **7-8**; 863-879.
- Roca E, Muñoz JA, Ferrer O, Ellouz N** (2011): The role of the Bay of Biscay Mesozoic extensional structure in the configuration of the Pyrenean orogen: Constraints from the MARCONI deep seismic reflection survey. *Tectonics*, **30** (2). <http://dx.doi:10.1029/2010TC002680>
- Roedder E, Belkin HE** (1977): Preliminary report on study on fluid inclusions in core samples from ERDA No. 9 borehole, nuclear waste site. New Mexico: Report on contract to Sandia Laboratories.
- Roeder E, Chou, I** (1982): *A critique of "Brine migration in salt and its implications in the geologic disposal of nuclear waste"*, Oak Ridge National Laboratory Report 5818, by G.H. Jenks and H. C. Claiborne. United States Department of the Interior. Geological Survey. Open-File Report 82-1131.
- Rogers KM y Savard MM** (2002): Geochemistry of oil inclusions in sulfide-related calcites - fingerprinting the source of the sulfate-reducing hydrocarbons of the Pb-Zn carbonate-hosted Jubilee deposit of Nova Scotia, Canada. *Applied Geochemistry*, **17**, 69-77.
- Rouvier, H, Perthuisot, V, Mansouri, A** (1985): Pb-Zn deposits and salt-bearing diapirs in Southern Europe and North Africa. *Economic Geology*, **80**, 666-687.
- Sami L, Kolli O** (2003): Ba, F, Pb, Zn mineralization in the neighborhood of Dj. Mesloul (northeastern Algeria). En: Eliopoulos D et al (Eds.): *Mineral Exploration and Sustainable Development*. Millpress, Rotterdam, 713-716.
- Sangüesa FJ, Arostegui J, Suárez-Ruiz I** (2000): Distribution and origin of clay minerals in the Lower Cretaceous of the Alava Block (Basque-Cantabrian Basin, Spain). *Clay Minerals*, **35**, 393-410.
- Sassen R, Chinn EW, McCabe** (1988): Recent hydrocarbon alteration, sulfate reduction and formation of elemental sulfur and metal sulfides in salt dome cap rock. *Chemical Geology*, **74**, 57-66.
- Saunders JA, Prikryl JD, Posey HH** (1988): Mineralogic and isotopic constraints on the origin of Sr-rich caprock, Tatum salt dome, Mississippi, U.S.A.: *Chemical Geology*, v.74, p.137-152.
- Saunders JA, Swann, C.T** (1994): Mineralogy and geochemistry of a cap-rock Zn-Pb-Sr-Ba occurrence at the Hazlehurst salt dome, Mississippi. *Economic Geology*, **89**, 381-390.
- Savard MM, Kontak DJ** (1998): $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ - $^{87}Sr/^{86}Sr$ covariations in ore-stage calcites at and around the Gays River Pb-Zn deposit (Nova Scotia, Canada) - Evidence for fluid mixing. *Economic Geology*, **93**, 818-833.
- Schlöder Z, Urai JL** (2005): Microstructural evolution of deformation-modified primary halite from the Middle Triassic Röt Formation at Hengelo, The Netherlands. *International Journal of Earth Sciences*, **94**, 941-955.

- Schroeder R** (1979): Le calcaire de Caniego: témoin d'une montée du diapir de Valle de Mena (Prov. Burgos, Espagne) dans l'Albien Supérieur. *Cuadernos de Geología Ibérica*, **5**, 221-225.
- Schroeder R, Willems H** (1983): Über einen submarinen Durchbruch des Diapirs von Villasana de Mena (Prov. Burgos, N-Spanien) an der Wende Unter-/Oberkreide. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, **166**, 65-85.
- Serrano A, Hernaiz PP, Malagón J, Rodríguez Cañas C** (1994): Tectónica distensiva y halocinesis en el margen SO de la cuenca Vasco-Cantábrica. *Geogaceta*, **15**, 131-134.
- Serrano A, Martínez del Olmo W, Cámara P** (1989): Diapirismo del Triás salino en el dominio Cántabro-Navarro. *Libro homenaje a Rafael Soler*. Asociación de Geólogos y Geofísicos Españoles del Petróleo, Madrid. pp. 115-121.
- Serrano A, Martínez del Olmo W** (1990): Tectónica salina en el Dominio Cántabro-Navarro: evolución, edad y origen de las estructuras salinas. En: Ortí F, Salvany JM (Eds.): *Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periférica, y de la zona de Levante*. Barcelona (ENRESA Y GPPG). pp. 39-53.
- Simón S, Grandia F** (1998): *Estudio metalogenético de las dolomitizaciones del área Txomin-Ranero*. Informe interno para el Ente Vasco de la Energía, Bilbao, 61 p.
- Simón S, Canals À, Grandia F, Cardellach E** (1999): Estudio isotópico y de inclusiones fluidas en depósitos de calcita y dolomita del sector oeste del Anticlinal de Bilbao y su relación con las mineralizaciones de Fe-Zn-Pb. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **22**, 55-71.
- Simoneit BRT y Gize AP** (2000): Analytical techniques for organic matter characterization in ore deposits. En: Giordano TH, Kettler RM, Wood SA (Eds.): *Ore genesis and exploration: the roles of organic matter*. Reviews in Economic Geology, **9**, 27-61.
- Sheppard SMF, Charef A** (1986): Eau organique: caractérisation isotopique et évidence de son rôle dans le gisement Pb-Zn de Fedj-el-Adoum, Tunisie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **302**, série II, 1189-1192.
- Sheppard SMF, Charef A, Bouhlef S** (1996): Diapirs and Zn-Pb mineralization: a general model based on Tunisian (N. Africa) and Gulf Coast (U.S.A.) deposits. En: Sangster, D (Ed.): *Carbonate-Hosted Lead-Zinc Deposits*, Society of Economic Geologists, Special Publication, **4**, 230-243.
- Sheppard SM, Schwarcz HP** (1970): Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **26**, 161-198.
- Smati A** (1986): *Le gisement de Pb-Ba et de Fe du Jebel Sлата (Tunisie du centre-nord): minéralisations épigénétiques dans le Crétacé néritique de la bordure d'un diapir du Trias. Gisement de Sidi Amor Ben Salem et de Sлата-Far*. Tesis inédita. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 250 p.
- Sørensen H, Pedersen KS, Christensen PL** (2002): Modeling of gas solubility in brine. *Organic Geochemistry*, **33**, 635-642.
- Souissi F, Sassi R, Dandurand JL, Bouhlef S, Ben Hamda S** (2007): Fluid inclusion microthermometry and rare earth element distribution in the celestines of the Jebel Doghra ore deposit (Dome Zone, northern Tunisia): towards a new genetic model. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **178**, 6, 459-471.
- Southam G y Saunders JA** (2005): The Geomicrobiology of Ore Deposits. *Economic Geology*, **100**, 1067-1084.
- Spangenberg JE y Macko SA** (1998): Organic geochemistry of the San Vicente zinc-lead district, eastern Pucará Basin, Peru. *Chemical Geology*, **146**, 1-23.

- Spangenberg JE, Fontboté L y Macko S.A (1999):** An evaluation of the inorganic and organic geochemistry of the San Vicente Mississippi Valley-Type Zinc-Lead District, Central Peru: Implications for ore fluid composition, mixing processes, and sulfate reduction. *Economic Geology*, **94**, 1067-1092.
- Stacey J. T., & Kramers, I. (1975).** Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and planetary science letters*, **26**, 207-221.
- Sverjensky (1984):** Oil field brines as ore-forming solutions. *Economic Geology*, **79**, 23-37
- Symons DTA, Lewchuk MT, Kawasaki K, Velasco F, Leach DL (2009):** The Reocín zinc-lead deposit, Spain: paleomagnetic dating of a late Tertiary ore body. *Mineralium Deposita*, **44**, 867–880.
- Thom J, Anderson GM (2008):** The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits. I. Experimental results. *Geofluids*, **8**, 16–26.
- Trusheim F (1960):** Mechanism of salt migration in Northern Germany. *AAPG Bulletin*, **44**, 1519-1540.
- Turner CE, Fishman NS, Hatcher PG y Spiker EC (1993):** Nature and role of organic matter in sandstone uranium deposits, Grants uranium region, New Mexico, USA. En: Parnell J, Kucha H, Landais P (Eds.): *Bitumens in ore deposits*. Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits, **9**, 239-275.
- Ulrich MR, Kyle JR, Price PE (1984):** Metallic sulfide deposits in the Winnfield salt dome, Louisiana: Evidence for episodic introduction of metalliferous brines during cap rock formation. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, **34**, 435-442.
- Velasco F, Herrero JM, Gil PP, Álvarez L, Yusta I (1994):** Mississippi Valley-Type, Sedex, and Iron Deposits in Lower Cretaceous Rocks of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. En: Fontboté L, Boni M (Eds.): *Sediment-hosted Zn-Pb ores*. Society of Geology Applied to Mineral Deposits, Special Publication, **10**, 354-389.
- Velasco F, Pesquera A, Herrero JM (1996):** Lead isotope study of Zn-Pb ore deposits associated with the Basque-Cantabrian basin and Paleozoic basement, Northern Spain. *Mineralium Deposita*, **31**, 84-92.
- Velasco F, Herrero JM, Yusta I, Alonso JA, Seebold I, Leach D (2003):** Geology and Geochemistry of the Reocín Zinc-Lead Deposit, Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Economic Geology*, **98**, 1371–1396.
- Vergés, J, García-Senz, J (2001):** Mesozoic evolution and Cainozoic inversion of the Pyrenean Rift. En: Ziegler, P.A, Cavazza, W, Robertson, A.H.F, Crasquin-Soleau, S (eds.): *Peri-Tethys Memoir 6: Peri-Tethyan Rift/Wrench Basins and Passive Margins*. Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle, **186**, 187-212.
- von Stackelberg (1967):** Der Diapir von Murguía (Nordspanien). *Beihefte zum Geologischen Jahrbuch*, **66**, 63-94.
- Walenta K, Dunn PJ (1979):** Ferridravite, a new mineral of the tourmaline group from Bolivia. *American Mineralogist*, **64**, 945-948.
- Warren JK (1997):** Evaporites, brines and base metals: Fluids, flow and 'the evaporite that was'. *Australian Journal of Earth Sciences*, **44**, 149-183.
- Warren JK (1999):** *Evaporites. Their Evolution and Economics*. Blackwell Science, 422 p.
- Warren JK (2000):** Evaporites, brines and base metals: low-temperature ore emplacement controlled by evaporite diagenesis. *Australian Journal of Earth Sciences*, **47**, 179–208.

- Wessel GR** (1983): Geologic summary of Hockley dome, Texas. Informe interno inédito. Marathon Mineral Resources, 43 p.
- Whitney DL, Evans BW** (2010): Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **95**, 185-187.
- Wiedmann (1979)**: Itinéraire géologique à travers le Crétacé moyen des Chaînes Vascogotiques et Celtibériques (Espagne du Nord): *Cuadernos de Geología Ibérica*, **5**, 127-214.
- Wilson NSF** (2000): Organic petrology, chemical composition, and reflectance of pyrobitumen from El Soldado Cu deposit, Chile. *International Journal of Coal Geology*, **43**, 53-82.
- Wilson NSF y Zentilli M** (1999): The role of organic matter in the genesis of the El Soldado volcanic-hosted manto-type Cu deposit, Chile. *Economic Geology*, **94**, 1115-1136.
- Wilson PA, Norris RD** (2001): Warm tropical ocean surface and global anoxia during the mid-Cretaceous period. *Nature*, **412**, 425-429.
- Worden RH, Smalley PC, Oxtoby NH** (1996): The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3925-3931.
- Žáček V, Petrov A, Hyršl J** (1998): Chemistry and origin of povondraite-bearing rocks from Alto Chapare, Cochabamba, Bolivia. *Journal of the Czech Geological Society*, **43**, 59-67.
- Žáček V, Fryda A, Petrov A, Hyršl J** (2000): Tourmalines of povondraite – (oxy)dravite series from the caprock of metaevaporite in Alto Chapare, Cochabamba, Bolivia. *Journal of the Czech Geological Society*, **54**, 3-12.
- Zhang X, Spry PG** (1992): fO₂-pH: a quickbasic program to calculate mineral stabilities and sulfur isotope contours in log fO₂-pH space. *Iowa State University*.
- Zheng YF, Hoefs J** (1993): Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites: Theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany. *Mineralium Deposita*, **28**, 79-89.
- Ziegler PA** (1988): *Evolution of the Arctic-North Atlantic and the western Tethys*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir **43**, 198 p.

