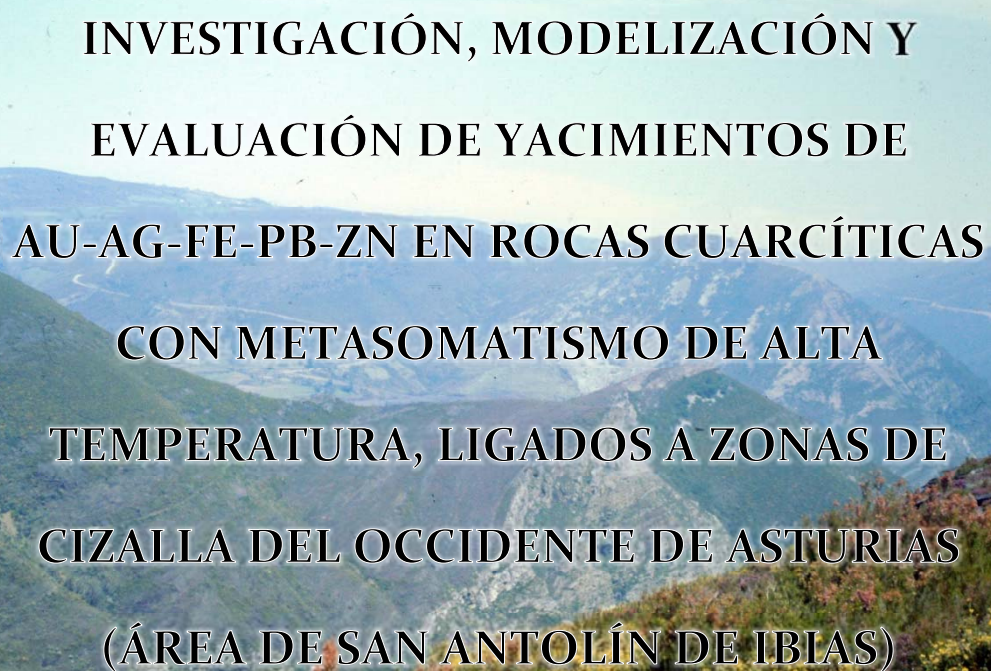




Universidad de Oviedo

**Departamento de Geología**

**Programa de Doctorado Geología (RD 778/1998)**



**INVESTIGACIÓN, MODELIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN DE YACIMIENTOS DE  
AU-AG-FE-PB-ZN EN ROCAS CUARCÍTICAS  
CON METASOMATISMO DE ALTA  
TEMPERATURA, LIGADOS A ZONAS DE  
CIZALLA DEL OCCIDENTE DE ASTURIAS  
(ÁREA DE SAN ANTOLÍN DE IBIAS)**

TESIS DOCTORAL

POR

***LUIS VILLA IGLESIAS***

Septiembre, 2015





Universidad de Oviedo

**Departamento de Geología**

**Programa de Doctorado Geología (RD 778/1998)**

**INVESTIGACIÓN, MODELIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN DE YACIMIENTOS DE  
Au-Ag-Fe-Pb-Zn EN ROCAS CUARCÍTIICAS  
CON METASOMATISMO DE ALTA  
TEMPERATURA, LIGADOS A ZONAS DE  
CIZALLA DEL OCCIDENTE DE ASTURIAS**

TESIS DOCTORAL

POR

***LUIS VILLA IGLESIAS***

Septiembre, 2015













## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: INVESTIGACIÓN, MODELIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE YACIMIENTOS DE Au-Ag- Fe-Pb-Zn EN ROCAS CUARCÍICAS CON METASOMATISMO DE ALTA TEMPERATURA, LIGADOS A ZONAS DE CIZALLA DEL OCCIDENTE DE ASTURIAS (ÁREA DE S. ANTOLÍN DE IBIAS)	Inglés: INVESTIGATION, MODELING AND EVAUATION OF Au-Ag-Fe-Pb-Zn DEPOSITS ON QUARTZITE ROCKS WITH HIGH TEMPERATURE METASOMATISM, LINKED TO WESTERN ASTURIAS SHEAR ZONES (S. ANTOLIN DE IBIAS AREA)
2.- Autor	
Nombre: LUIS VILLA IGLESIAS	
Programa de Doctorado: Geología RD 778/1998	
Órgano responsable: Departamento de Geología	

### RESUMEN (en español)

El presente trabajo describe y propone un modelo genético común para las mineralizaciones encajadas y desarrolladas sobre rocas predominantemente siliciclásticas de edad Cambro-Ordovícica, afectadas por metamorfismo de bajo grado, en el marco de diversos dominios de la Zona Astur Occidental Leonesa del Orógeno Varisco Ibérico. Estas mineralizaciones están asociadas a contextos y elementos estructurales bien definidos, siendo su particularidad más destacada la presencia de rocas no especialmente abundantes o anómalas en el entorno regional. Geográficamente se localizan en el extremo suroccidental del Principado de Asturias, en el concejo de Ibias y sus limítrofes en la provincia de Lugo. Son las mineralizaciones filonianas de Au-Ag-Fe-Pb-Zn en el entorno San Antolín de Ibias y las mineralizaciones de Pb-Zn desarrolladas sobre rocas volcanoclásticas alteradas en Lago, Becerreá-Lugo. En ambas zonas las mineralizaciones están encajadas en rocas siliciclásticas (cuarcitas, areniscas y pizarras) de las formaciones Cabos y Luarca.

Estructuralmente, en el ámbito de las mineralizaciones de ambas zonas, se observan las tres fases de deformación típica de la ZAOL (D1, D2 y D3).

En la búsqueda de un modelo genético que explique la presencia de mineralizaciones en ambientes a priori poco propicios para el emplazamiento de las mismas, este trabajo se hace sobre la base de varias publicaciones que abundan en la caracterización isotópica de los sulfuros, la determinación de concentraciones de elementos traza para su uso como geotermómetros y también con estudios de inclusiones fluidas.

Las **mineralizaciones encajadas sobre rocas cuarcíticas del área de San Antolín de Ibias** están presentes a lo largo de 5 km en las localidades y parajes de Penedela, Encarnita, Fornaza, Carmina y San José (Riodeporcos), dentro del extremo





sur del cinturón aurífero de Navia, incluido en el domo térmico de Boal-Los Ancares. Se trata de filones y venas de cuarzo dentro de fracturas y fallas con dirección dominante NNE-SSO. En las mineralizaciones se aprecian al menos cuatro etapas con asociaciones mineralógicas y texturales particulares, están separadas frecuentemente por una intensa brechificación.

Las **mineralizaciones de Pb-Zn de la zona de Lago, en Becerreá-Lugo**, están dentro de la ZAOL pero fuera de los cinturones auríferos y de la posible influencia de un domo térmico. La presencia de rocas volcanoclásticas dentro de la formación Pizarras de Luarca es el rasgo más característico, alcanzan un espesor de hasta 100 m y están representadas por lapillis, tobas y cineritas de composición original ácida e intermedia sometidas a una fuerte alteración por carbonatación.

Los análisis para la determinación de concentraciones y relaciones isotópicas de los isótopos  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{204}\text{Pb}$ ,  $\delta^{206}\text{Pb}$ ,  $\delta^{207}\text{Pb}$  y  $\delta^{208}\text{Pb}$  en los distintos sulfuros principales como pirita, pirrotina, esfalerita, galena y sulfosales de arsénico-antimonio nos permiten su proyección sobre los diagramas comparativos con otras mineralizaciones variscas. Los análisis de isótopos de azufre y plomo se han particularizado para las distintas etapas de mineralización y sobre distintos sulfuros siempre que ha sido posible.

El apretado rango de los valores isotópicos de  $\delta^{34}\text{S}$  pesados entre las distintas etapas de las mineralizaciones de Ibias y Lago indica que la forma predominante del azufre en los fluidos fue la de  $\text{H}_2\text{S}$ . En ambas zonas se cumple que  $\delta^{34}\text{S}_{\text{esfalerita}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{galena}}$ , lo que sugiere que el fraccionamiento isotópico del sistema mineralizante había alcanzado el equilibrio y los sulfuros habrían precipitado desde soluciones donde los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  serían similares a los de  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  del fluido. Todos estos datos apuntan a un origen de la fuente de sulfuro derivado de la disolución de las piritas diagenéticas de las rocas encajantes en el entorno inmediato de las mineralizaciones.

El proceso que se describe anteriormente como posible fuente de los sulfuros para dar origen a las mineralizaciones encajadas en rocas siliciclásticas viene corroborado por los trabajos de Deer *et al* (1992), en los que se obtiene pirrotina sintética por calentamiento de pirita en una atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $550^\circ\text{C}$ . El estudio detallado de los isótopos de S y su diferenciación entre las distintas fases minerales nos puede ayudar a conocer el proceso o procesos físicos como la difusión o adsorción que produce las relaciones isotópicas observadas.

Entre los tres procesos propuestos para explicar el proceso de difusión, “Rayleigh volatilización”, “efecto soret” y “batch volatilización”, este último es el más consistente en la conversión de pirita en pirrotina con la consecuente liberación de  $\text{H}_2\text{S}$  y el enriquecimiento de  $^{34}\text{S}$  respecto de las piritas diagenéticas. Por tanto puede considerarse en el estudio como una nueva fuente de isótopos pesados de azufre en zonas de domo térmico.





## RESUMEN (en Inglés)

A common genetic model is hereby proposed for mineralizations hosted and developed on mainly siliciclastic rocks of the Cambro-Ordovician age, affected by low-grade metamorphism, in the WALZ of the Iberian Variscan Orogen. These mineralizations associate to well-defined context and structural elements. Their most notorious distinctiveness is the presence of quite anomalous rocks for the region. Geographically, they are located in the Southwestern extreme of the Principado de Asturias, in the Ibias county and neighboring ones in the Lugo province. They are vein type Au-Ag-Fe-Pb-Zn in San Antolin de Ibias and Pb-Zn mineralizations developed on altered volcanoclastic rocks in Lago, Becerrá-Lugo.

In both areas, these mineralizations are hosted in siliciclastic rocks (quartzites, sandstones and shales) from Cabos and Luarca formation.

Structurally, in the mineralization framework of both zones, the three phases of typical WALZ deformation (D1, D2 and D3) can be observed.

Aiming at finding a genetic model to explain the presence of mineralizations in what seems inauspicious environments for their location, this research follows several publications dealing with the sulphur isotope characterization present in the mineralizations, the determination of concentrations of trace elements for use as geothermometers, and also some studies on fluid inclusions.

The **mineralizations hosted by quartzitic rocks in the area of San Antolin of Ibias** are present along 5 km in the locality and places of Penedela, Encarnita, Fornaza, Carmina and San José (Riodeporcos), within the southern edge of the Navia gold belt, included in the Boal-Los Ancares thermal dome. They appear as veins of quartz within the fractures and faults with main direction being NNW-SSW. In the mineralizations, at least four stages of mineralogical and textural associations can be observed, often separated by intense brecciation.

The **mineralizations of Pb-Zn of the Lago zone, in Becerreá-Lugo**, are included within the WALZ, but they are located out the gold belts and the possible influence of a thermal dome. The presence of volcanoclastic rocks within the Pizarras de Luarca formation is a most distinctive feature. They reach 100m thickness and they are represented by lapilli, tuff and fine ash tuff of original acid and intermediate composition with a strong carbonatization alteration.

The analysis for concentrations and isotopic relations of isotopes  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{204}\text{Pb}$ ,  $\delta^{206}\text{Pb}$ ,  $\delta^{207}\text{Pb}$  and  $\delta^{208}\text{Pb}$  in the various main sulfides such as pyrite, pyrrhotite, sphalerite, galena and sulphosalts of arsenic-antimonium, can be mapped on comparative diagrams with other Variscan mineralizations.

Sulphur and lead isotope analysis have been detailed for the different mineralization stages and on the different sulfides when possible.

The short span of the isotopic values for heavy  $\delta^{34}\text{S}$  among the different stages of Ibias mineralization and in Lago suggest that the predominant form of Sulphur in the fluids was  $\text{H}_2\text{S}$ . Also,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sphalerite}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{galena}}$  applies to both areas, suggesting that the isotopic fractioning of the mineralizing system had reached a balance, and the sulphide







had precipitated from solutions where  $\delta^{34}\text{S}$  values would be similar to those of  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  in the fluid. All these data point at the origin of sulfide being derived from the dissolution of diagenetic pyrites of the hosting rocks in the immediate environment of the mineralizations.

Finally, the process, described as possible source of the sulfides originating the mineralizations hosted in siliciclastic rocks, is confirmed by the works of Deer et al (1992), in which synthetic pyrrhotite is obtained by heating pyrite in a  $\text{H}_2\text{S}$  atmosphere at  $550^\circ\text{C}$ . The detailed study of the S isotopes and their differentiation through the various mineral stages, can help us understand the physical process or processes, such as the diffusion or adsorption, produced by such isotopic relations.

Among the three proposed processes to explain the diffusion process; namely, "Rayleigh volatilization", "Soret effect" and "batch volatilization", the last one is the most consistent in the pyrite conversion to pyrrhotite with the consequential liberation of  $\text{H}_2\text{S}$  and the enrichment of  $^{34}\text{S}$  in respect to the diagenetic pyrites. This research can therefore consider it a new source of heavy sulphur isotopes in areas of thermal dome.



























*Por tantos amigos y colegas que me han aportado tanto todos estos años y en especial a*

*“Luis Carlos y Andrés cuya ausencia nunca ha estado tan presente”*

Quiero expresar mi particular agradecimiento a los profesores Guillermo Corretgé y Ofelia Suarez codirectores, Andrés Cuesta y Gloria Gallastegui coautores de las publicaciones por su generosidad y dedicación.

Al profesor Daniel Arias como director principal por su intensidad y dedicación, por el tiempo compartido durante los trabajos de campo y gabinete y por su paciencia.

A Sonia porque siempre me ha animado a finalizar lo iniciado dos décadas atrás.

Por último y no menos importante, a mis colegas y sin embargo amigos José Marín, Ramón y Modesto que me han dado su apoyo y buen hacer para finalizar la confección de la tesis.

# ÍNDICE

0. RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. METODOLOGÍA DE TRABAJO .....	15
3. OBJETIVOS.....	19
4. MARCO GEOLÓGICO .....	23
5. DESCRIPCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES .....	29
5.1. Penedela .....	30
5.2. Riodeporcos.....	38
5.3. Fornaza .....	39
6. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y MINERALÓGICA .....	45
6.1. Filones polimetálicos en silicatos .....	46
6.2. Filones de cuarzo-arsenopirita.....	51
7. EVOLUCIÓN PARAGENÉTICA.....	57
8. COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL PLOMO .....	61
9. COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL AZUFRE .....	79
9.1. Isótopos de azufre de la segunda etapa .....	80
9.2. Isótopos de azufre de la tercera etapa .....	83
9.3. Isótopos de azufre de la cuarta etapa.....	87





9.4. Discusión .....	89
10. LA TRANSFORMACIÓN DE PIRITA EN PIRROTINA COMO FUENTE DE AZUFRE HIDROTHERMAL EN LAS MINERALIZACIONES METÁLICAS DE IBIAS.....	103
10.1. La conversión de pirita en pirrotina .....	104
10.2. Nueva fuente de azufre pesado .....	106
11. OTROS DISTRITOS MINEROS CON MINERALIZACIONES METÁLICAS: EL YACIMIENTO DE Pb–Zn DE LAGO (LUGO) .....	117
11.1. Marco geológico .....	118
11.2. Descripción de la mineralización.....	120
11.3. Isótopos de azufre .....	127
11.4. Discusión e interpretación .....	130
12. INTERRELACIÓN ENTRE LOS YACIMIENTOS METÁLICOS DE IBIAS Y LAGO Y COMPARACIÓN CON OTROS DEPÓSITOS VARISCOS .....	139
13. CONCLUSIONES.....	143
14. BIBLIOGRAFÍA.....	147
15. IMPACTO DE LAS PUBLICACIONES DEL S.C.I. ....	153



## **0. RESUMEN**

El presente trabajo describe y propone un modelo genético común para las mineralizaciones encajadas y desarrolladas sobre rocas predominantemente siliciclásticas de edad Cambro-Ordovícica, afectadas por metamorfismo de bajo grado, en el marco de diversos dominios de la Zona Astur Occidental Leonesa del Orógeno Varisco Ibérico. Estas mineralizaciones están asociadas a contextos y elementos estructurales bien definidos, siendo su particularidad más destacada la presencia de rocas no especialmente abundantes o anómalas en el entorno regional. Geográficamente se localizan en el extremo suroccidental del Principado de Asturias, en el concejo de Ibias y sus limítrofes en la provincia de Lugo. Son las mineralizaciones filonianas de Au-Ag-Fe-Pb-Zn en el entorno San Antolín de Ibias y las mineralizaciones de Pb-Zn desarrolladas sobre rocas volcanoclásticas alteradas en Lago, Becerreá-Lugo. En ambas zonas las mineralizaciones están encajadas en rocas siliciclásticas (cuarcitas, areniscas y pizarras) de las formaciones Cabos y Luarca.

Estructuralmente, en el ámbito de las mineralizaciones de ambas zonas, se observan las tres fases de deformación típica de la ZAOL ( $D_1$ ,  $D_2$  y  $D_3$ ).

En la búsqueda de un modelo genético que explique la presencia de mineralizaciones en ambientes a priori poco propicios para el emplazamiento de las mismas, este trabajo se hace sobre la base de varias publicaciones que abundan en la caracterización isotópica de los sulfuros, la determinación de concentraciones de elementos traza para su uso como geotermómetros y también con estudios de inclusiones fluidas.

Las **mineralizaciones encajadas sobre rocas cuarcíticas del área de San Antolín de Ibias** están presentes a lo largo de 5 km en las localidades y parajes de Penedela, Encarnita, Fornaza, Carmina y San José (Riodeporcos), dentro del extremo Sur del cinturón aurífero de Navia, incluido en el domo térmico de Boal-Los Ancares. Se trata de filones y venas de cuarzo dentro de fracturas y fallas con dirección dominante NNE-SSO. En las mineralizaciones se aprecian al menos cuatro etapas con asociaciones



mineralógicas y texturales particulares, están separadas frecuentemente por una intensa brechificación.

Las **mineralizaciones de Pb-Zn de la zona de Lago, en Becerreá-Lugo**, están dentro de la ZAOL pero fuera de los cinturones auríferos y de la posible influencia de un domo térmico. La presencia de rocas volcanoclásticas dentro de la formación Pizarras de Luarca es el rasgo más característico, alcanzan un espesor de hasta 100 m y están representadas por lapillis, tobas y cineritas de composición original ácida e intermedia sometidas a una fuerte alteración por carbonatación.

Los análisis para la determinación de concentraciones y relaciones isotópicas de los isótopos  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{204}\text{Pb}$ ,  $\delta^{206}\text{Pb}$ ,  $\delta^{207}\text{Pb}$  y  $\delta^{208}\text{Pb}$  en los distintos sulfuros principales como pirita, pirrotina, esfalerita, galena y sulfosales de arsénico-antimonio nos permiten su proyección sobre los diagramas comparativos con otras mineralizaciones variscas. Los análisis de isótopos de azufre y plomo se han particularizado para las distintas etapas de mineralización y sobre distintos sulfuros siempre que ha sido posible.

El apretado rango de los valores isotópicos de  $\delta^{34}\text{S}$  pesados entre las distintas etapas de las mineralizaciones de Ibias y Lago indica que la forma predominante del azufre en los fluidos fue la de  $\text{H}_2\text{S}$ . En ambas zonas se cumple que  $\delta^{34}\text{S}_{\text{esfalerita}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{galena}}$ , lo que sugiere que el fraccionamiento isotópico del sistema mineralizante había alcanzado el equilibrio y los sulfuros habrían precipitado desde soluciones donde los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  serían similares a los de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}_2}$  del fluido. Todos estos datos apuntan a un origen de la fuente de sulfuro derivado de la disolución de las piritas diagenéticas de las rocas encajantes en el entorno inmediato de las mineralizaciones.

El proceso que se describe anteriormente como posible fuente de los sulfuros para dar origen a las mineralizaciones encajadas en rocas siliciclásticas viene corroborado por los trabajos de Deer *et al* (1992), en los que se obtiene pirrotina sintética por calentamiento de pirita en una atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $550^\circ\text{C}$ . El estudio detallado de los isótopos de S y su diferenciación entre las distintas fases minerales nos

puede ayudar a conocer el proceso o procesos físicos como la difusión o adsorción que produce las relaciones isotópicas observadas.

Entre los tres procesos propuestos para explicar el proceso de difusión, “Rayleigh volatilización”, “efecto solet” y “batch volatilización”, este último es el más consistente en la conversión de pirita en pirrotina con la consecuente liberación de H<sub>2</sub>S y el enriquecimiento de <sup>34</sup>S respecto de las piritas diagenéticas. Por tanto puede considerarse en el estudio como una nueva fuente de isotopos pesados de azufre en zonas de domo térmico.

## SUMMARY

A common genetic model is hereby proposed for mineralizations hosted and developed on mainly siliciclastic rocks of the Cambro-Ordovician age, affected by low-grade metamorphism, in the WALZ of the Iberian Variscan Orogen. These mineralizations associate to well-defined context and structural elements. Their most notorious distinctiveness is the presence of quite anomalous rocks for the region. Geographically, they are located in the Southwestern extreme of the Principado de Asturias, in the Ibias county and neighboring ones in the Lugo province. They are vein type Au-Ag-Fe-Pb-Zn in San Antolin de Ibias and Pb-Zn mineralizations developed on altered volcanoclastic rocks in Lago, Becerrá-Lugo.

In both areas, these mineralizations are hosted in siliciclastic rocks (quartzites, sandstones and shales) from Cabos and Luarca formation.

Structurally, in the mineralization framework of both zones, the three phases of typical WALZ deformation (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> and D<sub>3</sub>) can be observed.

Aiming at finding a genetic model to explain the presence of mineralizations in what seems inauspicious environments for their location, this research follows several publications dealing with the sulphur isotope characterization present in the



mineralizations, the determination of concentrations of trace elements for use as geothermometers, and also some studies on fluid inclusions.

The **mineralizations hosted by quartzitic rocks in the area of San Antolín of Ibias** are present along 5 km in the locality and places of Penedela, Encarnita, Fornaza, Carmina and San José (Riodeporcos), within the southern edge of the Navia gold belt, included in the Boal-Los Ancares thermal dome. They appear as veins of quartz within the fractures and faults with main direction being NNW-SSW. In the mineralizations, at least four stages of mineralogical and textural associations can be observed, often separated by intense brecciation.

The **mineralizations of Pb-Zn of the Lago zone, in Becerreá-Lugo**, are included within the WALZ, but they are located out the gold belts and the possible influence of a thermal dome. The presence of volcanoclastic rocks within the Pizarras de Luarca formation is a most distinctive feature. They reach 100m thickness and they are represented by lapilli, tuff and fine ash tuff of original acid and intermediate composition with a strong carbonatization alteration.

The analysis for concentrations and isotopic relations of isotopes  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{204}\text{Pb}$ ,  $\delta^{206}\text{Pb}$ ,  $\delta^{207}\text{Pb}$  and  $\delta^{208}\text{Pb}$  in the various main sulfides such as pyrite, pyrrhotite, sphalerite, galena and sulphosalts of arsenic-antimonium, can be mapped on comparative diagrams with other Variscan mineralizations.

Sulphur and lead isotope analysis have been detailed for the different mineralization stages and on the different sulfides when possible.

The short span of the isotopic values for heavy  $\delta^{34}\text{S}$  among the different stages of Ibias mineralization and in Lago suggest that the predominant form of Sulphur in the fluids was  $\text{H}_2\text{S}$ . Also,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sphalerite}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{galena}}$  applies to both areas, suggesting that the isotopic fractionation of the mineralizing system had reached a balance, and the sulphides had precipitated from solutions where  $\delta^{34}\text{S}$  values would be similar to those of  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  in the fluid. All these data point at the origin of sulfide being derived from the

dissolution of diagenetic pyrites of the hosting rocks in the immediate environment of the mineralizations.

Finally, the process, described as possible source of the sulfides originating the mineralizations hosted in siliciclastic rocks, is confirmed by the works of Deer *et al* (1992), in which synthetic pyrrhotite is obtained by heating pyrite in a H<sub>2</sub>S atmosphere at 550°C. The detailed study of the S isotopes and their differentiation through the various mineral stages, can help us understand the physical process or processes, such as the diffusion or adsorption, produced by such isotopic relations.

Among the three proposed processes to explain the diffusion process; namely, “Rayleigh volatilization”, “Soret effect” and “batch volatilization”, the last one is the most consistent in the pyrite conversion to pyrrhotite with the consequential liberation of H<sub>2</sub>S and the enrichment of <sup>34</sup>S in respect to the diagenetic pyrites. This research can therefore consider it a new source of heavy sulphur isotopes in areas of thermal dome.



# **1. INTRODUCCIÓN**

Los años 90 del siglo XX fueron un tiempo generoso y fructífero para las investigaciones de metales preciosos en todo el NO de España y especialmente en Asturias, donde antes de finalizar la década se abrieron nuevas explotaciones de metales preciosos y cobre. La búsqueda no partía de cero, pues en los años 70 y 80 ya se habían iniciado campañas exploratorias cuyo primer trabajo fue el reconocimiento y muestreo de los indicios y registros mineros antiguos, fundamentalmente de la época romana y de finales del siglo XIX e inicio del XX. Ejemplo de esta actividad fue la empresa EXMINESA, que tras varios años de explotación de la mina de Rubiales, llevó a cabo un intenso trabajo exploratorio en el contexto de la Zona Asturoccidental-Leonesa (ZAOL), tanto para metales base como preciosos, en los finales 80 y primeros 90.

Al abordar estos trabajos, los responsables y actores de la investigación geológico-minera partimos de un buen conocimiento geológico en cuanto a la cartografía general y el dominio tectonoestratigráfico, pero no tanto de las propias mineralizaciones, sobre todo de porqué allí y de cómo conseguir unos patrones o un modelo que permitiese o facilitase la prospección en otros puntos del entorno en ausencia de antiguas minas o afloramientos.

De la dominación romana aún se reconocen varias explotaciones mineras a cielo abierto y subterráneas en el concejo de Ibias (Asturias), para el beneficio de oro, plata y plomo. Las mayores cortas aparecen en el entorno de la localidad de Cecos, donde se explotaban filones de cuarzo-oro-arsenopirita encajados en las areniscas y cuarcitas de la Serie de Agüeira (Marcos, 1970). Labores subterráneas romanas muy bien



conservadas las tenemos en el entorno de la localidad de Riodeporcos, en ambas márgenes de río Navia. En esta zona se explotaban filones polimetálicos de los que se extraía oro, plata, plomo y hierro.

La extracción de los metales se realizaba en la misma explotación minera. Así se han localizado molinos elaborados con bloques de cuarcita para la trituración de los filones de cuarzo-oro y morteros de piedra. También se reconocen varios hornos donde se fundía y refinaban el oro, la plata y el plomo, para su envío a la metrópoli.

Las explotaciones romanas de oro y otros metales en Asturias y en el NO de la Península Ibérica eran muy importantes, como así se atestigua en “La Historia Natural” de Plinio el Viejo. De los poco más de dos siglos de minería romana en esta parte de España quedan vestigios de más de 2.000 explotaciones a cielo abierto y subterráneas.

Con la caída del Imperio Romano la minería del oro decayó totalmente en el noroeste español, desapareciendo la actividad minera metálica hasta finales del siglo XIX. Entre el último cuarto del XIX y el primer tercio del XX se reactivó la exploración y explotación de metales base y preciosos en toda la Península Ibérica de la mano de pequeñas compañías de capital esencialmente británico. En el concejo de Ibias y en la vecina comarca de los Oscos se pusieron en explotación pequeñas minas para el aprovechamiento de Fe, Pb, Zn, Ag y Au de los filones polimetálicos encajados en los sedimentos ordovícicos. El éxito de estos proyectos mineros fue escaso, quedando prácticamente todos inactivos con la guerra civil española.

No fue hasta la década de los 70 del siglo XX cuando de nuevo renació el interés por el oro y los metales base de la comarca de Ibias–Oscos. Compañías multinacionales como Riotinto Patiño realizaron extensos programas de exploración minera en todo el N-NO español. Los resultados no condujeron a la apertura de ninguna explotación minera, pero sentaron las bases para trabajos futuros y aportaron la catalogación de los yacimientos y afloramientos mineralizados que aún hoy se sigue usando.

A principios de los 90 del siglo pasado la compañía canadiense Cominco, a través de su filial española Exminesa, investigó durante tres años el potencial aurífero de la comarca de Ibias-Oscos y de sus comarcas vecinas (Fonsagrada, Meira, Navia de Suarna, etc). Se realizaron inventarios de indicios mineros, cartografías geológicas, campañas de geoquímica de suelos y arroyos, campañas geofísicas eléctricas y electromagnéticas, y muestreos litogeoquímicos. Con estos trabajos se detectaron un conjunto de anomalías de metales base y preciosos que jalonaban ambas laderas del río Navia en el límite entre los concejos de Ibias (Asturias) y Fonsagrada (Lugo). Para el reconocimiento de estas anomalías se perforaron 23 sondeos de testigo, con un total de 3.170 metros.

A partir de toda la información recogida en los trabajos de Exminesa se realizó una modelización de los yacimientos de metales base y preciosos presentes en la zona de Ibias–Oscos, y sus comarcas limítrofes, asociados a procesos hidrotermales desarrollados sobre las cuarcitas ordovícicas de la Serie de los Cabos. Los resultados de estos trabajos de modelización metalogenética se presentaron en 4 publicaciones



internacionales de revistas del Science Citation Index, entre los años 1996 y 1998, que forman el cuerpo de la presente Tesis Doctoral.

El florecimiento de la exploración minera para metales base y preciosos, iniciada en la década de los 70 del siglo XX en el N-NO de la Península Ibérica, dio lugar al descubrimiento de los yacimientos de oro de Corcoesto (La Coruña) y de Salave, Carlés y Boinás (Asturias). Los depósitos de Carlés y Boinás llevan en producción desde mediados de los noventa, siendo explotados primeramente por Rio Narcea Gold Mines después por Orvana y en la actualidad por Orovalle (Kinbauri), presentando una producción acumulada de 34 toneladas de oro. Los yacimientos de Corcoesto (A Coruña) y Salave (Asturias) tienen su estudio de viabilidad y están en trámite administrativo pendientes de resolución. La exploración de metales preciosos continúa en el noroeste peninsular, reverdeciendo alguna de las antiguas minas romanas.



*Foto 1. Mortero minero de fábrica romana localizado en el concejo de Ibias*



*Fotos 2 y 3. Antiguas cortas mineras romanas en el concejo de Ibias*





*Fotos 4 y 5. Labores de investigación minera en los años 90 siglo XX en la zona de Penedela (Ibias – Asturias)*





## **2. METODOLOGÍA DE TRABAJO**

Partiendo de la investigación minera realizada por Exminesa, se efectuó una modelización metalogenética de los yacimientos polimetálicos del cinturón de Oscos – Ibias y su relación con depósitos similares del entorno. La secuencia de trabajos realizada fue la siguiente:

- Cartografía geológica detallada de todas las labores mineras. Por tratarse de mineralizaciones con metales preciosos se llegó hasta cartografías de escala 1:100 en determinadas mineralizaciones filonianas.
- Muestreo litogeoquímico de los afloramientos mineralizados. Exhaustivo muestro de zonas mineralizadas y rocas encajantes, así como de las posibles rocas madres de la mineralización.
- Geoquímica de suelos, sobre perfiles perpendiculares a las estructuras tectónicas aflorantes a lo largo de un trazado de unos 4 km.
- Caracterización geoquímica y mineralógica de las muestras de roca de los distintos tipos de mineralizaciones presentes. Desde el primer momento se vio la necesidad de tener una caracterización precisa no sólo desde el punto de vista de conocimiento de leyes sino también como cuantificación para abordar un estudio de modelo metalogenético.
- Selección y preparación de muestras para la determinación de su composición isotópica de azufre y plomo.



- Elaboración de un modelo metalogénico. Desde el primer momento, en cuanto se abordó la posibilidad de investigar todo el cinturón de Ibias-Oscos, se vio la necesidad de intentar elaborar un modelo metalogénico de esta zona pues todo lo que se tenía eran informaciones puntuales de las distintas explotaciones y afloramientos mineralizados.



### **3. OBJETIVOS**

Se van a presentar los resultados de la modelización geológica y metalogénica de los depósitos de sulfuros polimetálicos y oro existentes en la comarca de Ibias y su relación con yacimientos semejantes de comarcas limítrofes. En concreto, los objetivos de la investigación realizada fueron los siguientes:

- Definir los controles litológicos y estructurales de las mineralizaciones auríferas y de metales base.
- Reconocer la secuencia paragenética.
- Identificar el grado de correlación geoquímica entre los distintos elementos metálicos presentes en los depósitos minerales.
- Determinar la composición isotópica de Pb y S de los sulfuros metálicos y su relación con el proceso genético.
- Realizar una hipótesis sobre el posible origen de los metales y el azufre presente en las mineralizaciones.
- Correlacionar las mineralizaciones del cinturón polimetálico de Ibias-Oscos con depósitos similares del entorno, como el yacimiento de Pb-Zn de Lago (Lugo).

Los objetivos propuestos fueron conseguidos y se han tomado como cuerpo de la presente Tesis Doctoral los resultados presentados en cuatro publicaciones del SCI realizadas entre los años 1996 y 1998 que se relacionan a continuación.



Arias, D.; Corretgé, L.G.; Suárez, O.; Villa, L.; Cuesta, A.; Gallastegui, G. (1996). "*Lead and sulfur isotope compositions of the Ibias gold vein system (NW Spain): Genetic Implications*". *Economic Geology* 91, 1292-1297.

Arias, D.; Corretgé, L.G.; Suárez, O.; Villa, L.; Gallastegui, G.; Suárez, O.; Cuesta, A. (1997). "A sulphur isotopic study of the Navia gold belt (Spain)". *Journal of Geochemical Exploration* 59, 1-10.

Arias, D.; Corretgé, L.; Villa, L. (1998). "A new source of isotopically heavy sulphur in lode-gold deposits of NW Spain: a batch volatilization process in the conversion of pyrite to pyrrhotite by contact metamorphism". *Terra Nova* 10, 136-138.

Arias, D.; Villa, L.; Corretgé, L.G.; Suárez, O. (1997). "Geology and genesis of Lago volcanoclastic-hosted Zn-Pb deposit, northwest Spain". *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect B. Appl. Earth sci.)* 106, 227-232





## **4. MARCO GEOLÓGICO**

Las mineralizaciones polimetálicas de Ibias se localizan en el Dominio de Navia y Alto Sil de la Zona Asturoccidental-leonesa de la Cadena Varisca del NO Peninsular (Marcos, 1973; Pérez Estaún *et al.*, 1990) (fig. 1). La roca encajante de las mineralizaciones corresponde a la secuencia siliciclástica cambro-ordovícica que forman la Serie de los Cabos (Lotze, 1958), las Pizarras de Luarca (Barrois, 1882) y la Formación Agüeira (Marcos, 1970) (fig. 2).

La Serie de los Cabos (Lotze, 1958) es una potente sucesión detrítica Cámbrica de cuarcitas, areniscas y pizarras que en el Dominio de Navia y Alto Sil llega a alcanzar los 4.000 metros de espesor. De acuerdo con sus estructuras sedimentarias y su fauna presente, el ambiente sedimentario corresponde a una plataforma marina poco profunda con gran variedad de facies (Marcos y Pérez Estaún, 1981).

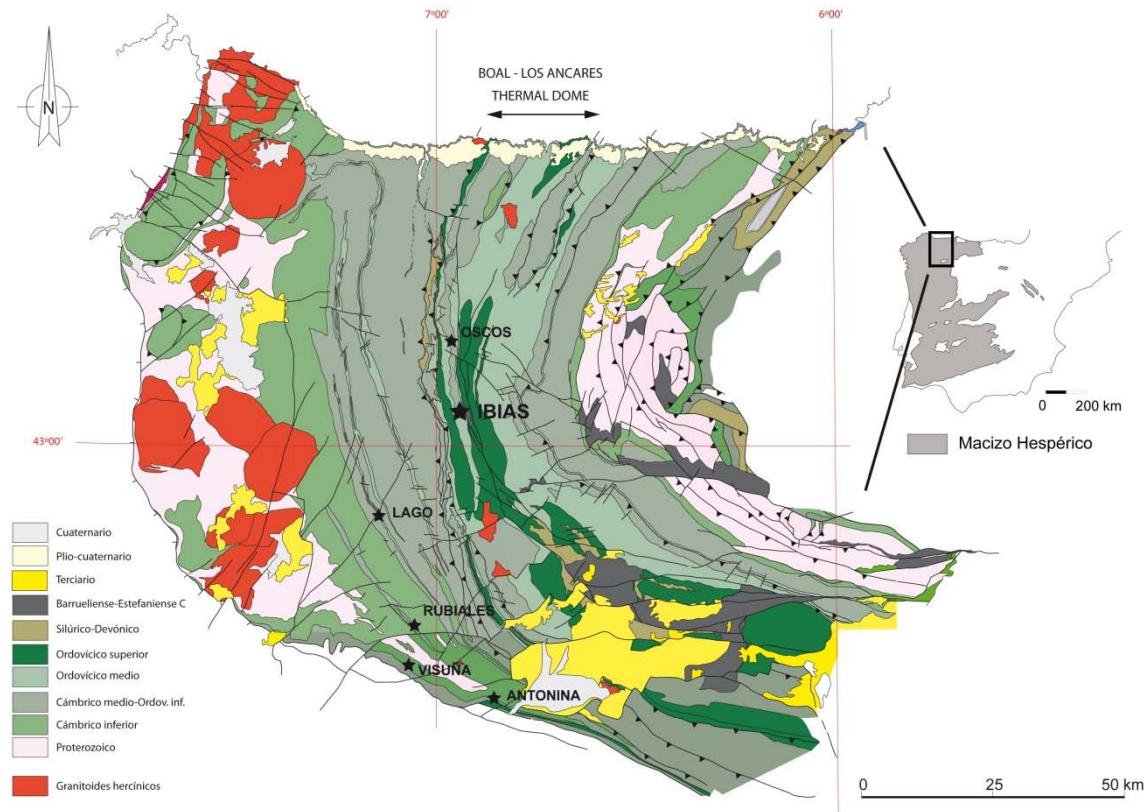


Figura 1. Marco geológico de las mineralizaciones polimetálicas y auríferas de Ibias y de otros depósitos metálicos de la Zona Asturoccidental-leonesa de la Cadena Varisca (modificado de Martínez Catalán et al., 1990. Tomado de González Menéndez et al., 2008)

Las Pizarras de Luarca (Barrois, 1882) forman una homogénea formación de pizarras negras ricas en pirlita, en cuyo tercio inferior aparecen niveles de hierro oolítico. En el Dominio de Navia y Alto Sil esta formación tiene un espesor de unos 1.200 metros, siendo su edad Ordovícico Medio (Gutiérrez Marco, 1986).

La Formación Agüeira (Marcos, 1970) está constituida por una secuencia de areniscas y pizarras que muestran características típicas de una serie turbidítica,

especialmente, en la parte alta de la formación. Su espesor en el Dominio de Navia y Alto Sil varía entre los 1.500 metros al Sur y los 3.000 metros al Norte, teniendo una edad Ordovícico Superior (Pulgar *et al.*, 1981).

La estructura de la Zona Asturoccidental-leonesa es el resultado de la superposición de tres fases de deformación Varisca desarrolladas bajo condiciones metamórficas (Bastida *et al.*, 1986; Martínez Catalán *et al.*, 1990). La primera fase (D1) genera grandes pliegues acostados vergentes hacia las zonas externas del orógeno (E, NE), con abundantes pliegues menores, que llevan asociado un clivaje S1. La segunda fase de deformación (D2) es la responsable del desarrollo de cabalgamientos y zonas de cizalla de bajo ángulo, con estructuras menores, como esquistosidades de crenulación (S2) y pliegues en vaina. La tercera fase de deformación (D3) produce grandes pliegues abiertos, homoaxiales con los de la primera fase, con corredores de esquistosidad de crenulación S3. Los últimos episodios variscos producen fallas normales, como la de Ibias – Oscos, que controlan el emplazamiento de las mineralizaciones metálicas.

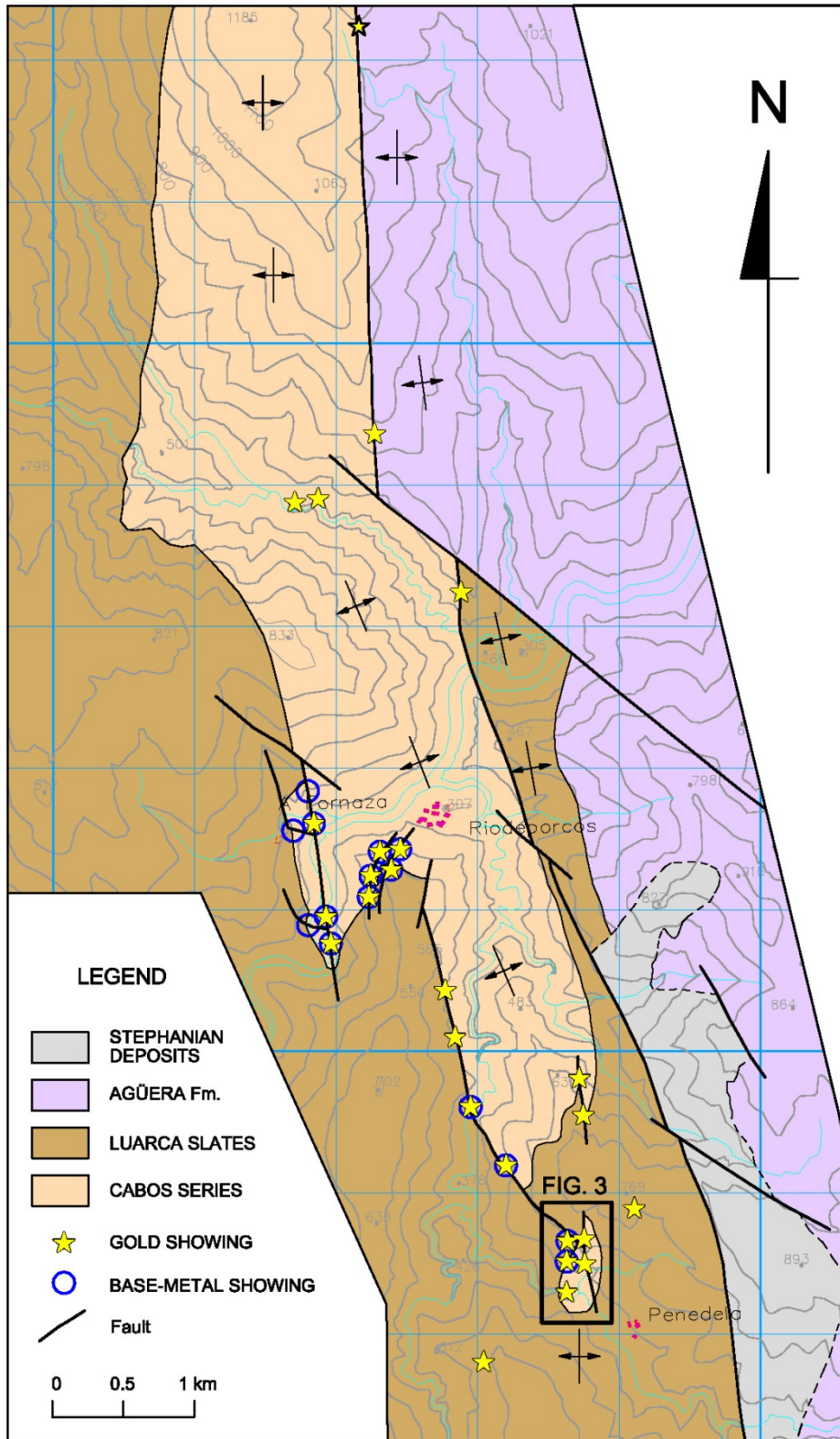


Figura 2. Mapa geológico de los depósitos polimetálicos y auríferos de Ibias.

El metamorfismo en la Zona Asturoccidental-leonesa es básicamente sincinemático, aunque hay también un metamorfismo térmico asociado a los granitoides. El metamorfismo regional muestra un incremento gradual de Este a Oeste, caracterizándose por su baja a intermedia presión (Capdevila, 1969; Suarez *et al.*, 1990).

Las rocas ígneas no son muy abundantes en el Dominio de Navia y Alto Sil, reconociéndose pequeños apuntamientos post-cinemáticos con composiciones que varían de granitos a gabros.

## **5. DESCRIPCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES**

Las mineralizaciones polimetálicas de la zona de Ibias se localizan a lo largo del anticlinal de F1 de San Martín; en concreto, en relación con dos sistemas de fracturación de direcciones N20°E y N20°O, tal y como puede verse en la figura 2.

Dentro de corredor mineralizado, se pueden diferenciar tres zonas con una mayor concentración de labores mineras, que se corresponden con las áreas más metalizadas y que hemos denominado Penedela, Río de Porcos y Fornaza (Arias *et al.*, 1993).

### **5.1. Penedela**

En esta zona se reconoce un complejo de venas metálicas emplazadas en la Serie de los Cabos y en las Pizarras de Luarca. Se ha realizado una cartografía geológica de detalle (fig. 3), distinguiéndose cuatro familias de venas:

(a) Sistema NE-SO. Rellenan fallas de dirección N50-80°E y buzamientos de 45° a 80°NO. Se trata de filones de cuarzo-arsenopirita, con espesores máximos de 1 metro y longitudes de 30 metros. Presentan un contenido en sulfuros de entre un 3% y un 6%, diseminado en cuarzo lechoso a vítreo. La arsenopirita es la fase mineral principal, con pirita asociada.

(b) Sistema NO-SE. Es el que está mejor representado en la zona de Penedela. Consiste en un conjunto de fallas normales con dirección N50-75°O y buzamientos subverticales (de 85°SO a 85°NE), que aparecen rellenas por cuarzo y arsenopirita, con





pirita subordinada. Los filones presentan longitudes máximas de 50 metros y potencias de hasta 3 metros.

(c) Sistema E-O a ENE-OSO. Consiste en una red de diaclasado muy penetrativa con direcciones E-O a N80°E y buzamientos de 75° a 90°N, que aparece rellena por venillas milimétricas de cuarzo-arsenopirita, con pirita subordinada. La longitud de estos filones puede alcanzar los 10 metros y su potencia máxima los 50 centímetros.

(d) Sistema N-S y NNO-SSE. Es el que presenta mejor representación, tanto por la longitud y espesor de los filones, como por su contenido metálico. Se trata de fracturas de dirección N-S a N20°O, con buzamientos subverticales (de 75° a 85°O), que cortan y desplazan a los tres sistemas anteriores. Estas fallas pueden aparecer rellenas de dos tipos de venas claramente diferentes: (1) venas silicatadas compuestas de granate, anfíbol, magnetita y sulfuros, (2) venas de cuarzo-arsenopirita. En el flanco Oeste del anticlinal de San Martín estos dos tipos de venas corren paralelas, separadas por una banda de unos a dos metros de cuarcita intensamente silicificada (figs. 3 y 4).

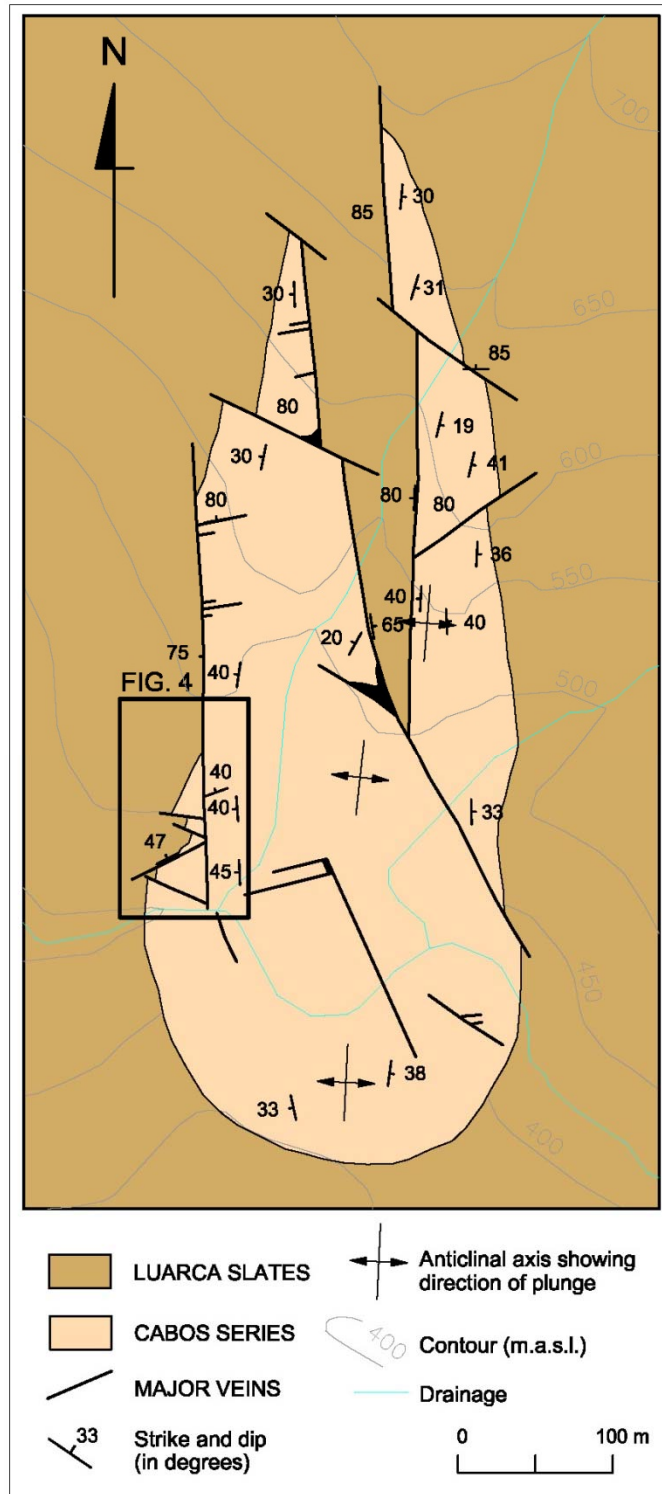


Figura 3. Mapa geológico detallado del sistema de venas mineralizadas presentes en la Zona de Penedela.



*Foto 6. Vista general trazado de falla de los Oscos y afloramientos de la Serie de los Cabos y Pizarras de Luarca en la zona de Penedela (Ibias – Asturias).*

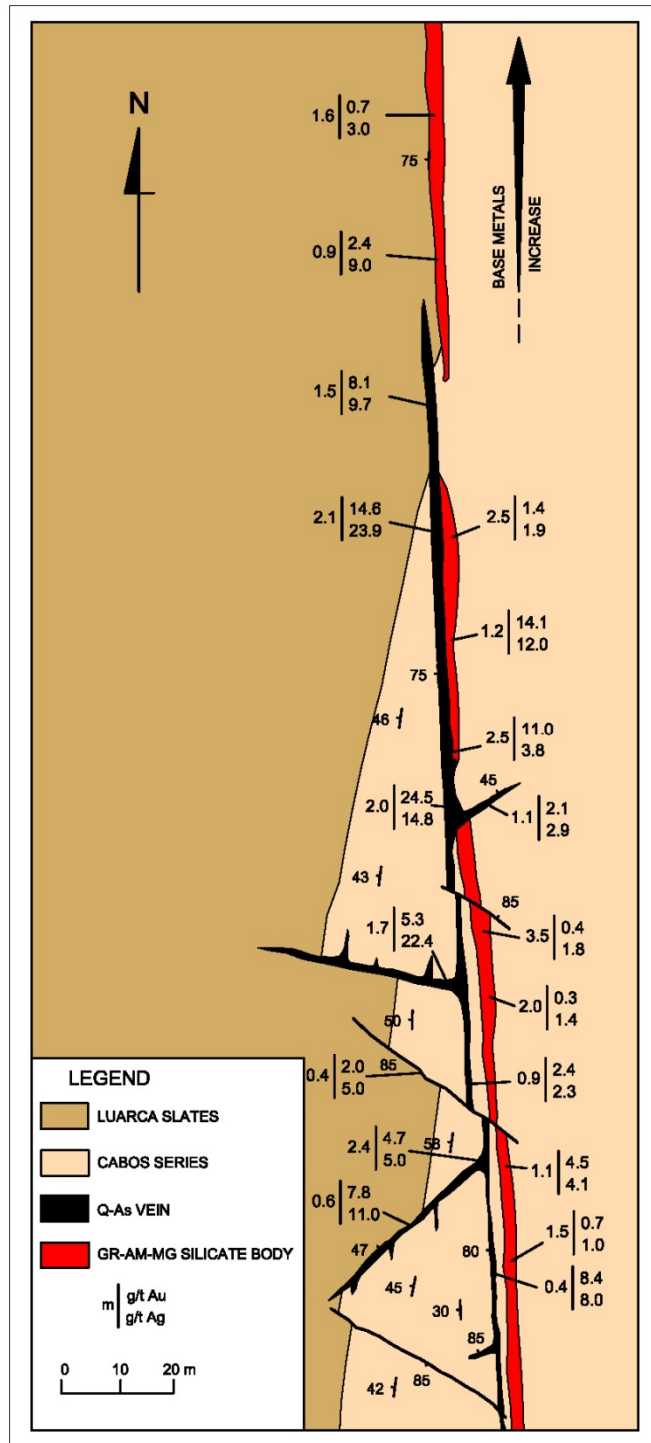


Figura 4. Cartografía geológica y muestreo litogeoquímico de las mineralizaciones de los cuerpos silicatados y de las venas de oro-arsénico de la zona de Penedela.



Las venas silicatadas aparecen en el afloramiento como masas de granate (espesartina) y anfíbol (grunerita-dannemorita), con magnetita diseminada y en bandas. Los sulfuros se presentan en parches y en venillas, con cuarzo, y cortando la paragénesis silicatada. En el afloramiento y a simple vista, se distingue la presencia de arsenopirita, pirita, galena, sulfosales, calcopirita y esfalerita. Presentan una distribución zonal, con arsenopirita y pirita en las partes bajas y galena y esfalerita en las partes altas de las venas silicatadas.





*Fotos 7 y 8. Vistas de los filones de cuarzo y cuarzo-anfíbol ambos con sulfuros en la zona de Penedela. El ancho o potencia media de estos filones está en torno a los 2-3 metros con máximos de 10-15 metros en zonas de intersección.*



Los contactos entre las venas silicatadas y su encajante son generalmente abruptos; si bien, cuando se desarrollan dentro de la cuarcita es posible ver como en esta roca de caja se presenta una aureola con granate y anfíbol de grano fino diseminado por toda la roca, hasta a un metro del filón silicatado. La longitud de estos cuerpos llega a alcanzar los 200 metros, presentando espesores de entre 0,5 y 3 metros.

Las venas de cuarzo-arsenopirita están compuestas básicamente por cuarzo lechoso a vítreo, con arsenopirita abundante y pirita asociada, diseminada o en parches. La longitud de estas venas llega a alcanzar los 120 metros, con espesores de entre 0,5 y 4 metros. Las mayores concentraciones de sulfuros se localizan en la intersección entre este sistema de venas y los sistemas NE-SO y NO-SE. En estas zonas de intersección también se han localizado los mayores contenidos en oro, con valores de hasta 24,5 gr/t en 2 metros (fig. 4).

La roca encajante de este tipo de venas presenta una intensa silicificación que se extiende entre 10 y 15 metros a ambos lados de los filones. Este proceso es particularmente significativo cuando la roca de caja es una cuarcita.

Aunque las venas longitudinales cortan claramente a las transversales, un movimiento tardío de las fallas NO-SE produce un desplazamiento sinextral en las venas longitudinales (figs. 2, 3 y 4).

## 5.2. Riodeporcos

En esta zona, se reconocen dos cuerpos mineralizados paralelos de dirección N20°E y buzamiento 50°E, separados unos 100 metros y encajados en las cuarcitas de los Cabos, en el flanco Oeste del anticlinal de San Martín (figs. 2 y 5). Estos filones han sufrido una intensa explotación, reconociéndose más de una docena de galerías en la zona.

Los cuerpos mineralizados presentan una morfología arrosariada, estando emplazados en sendas fracturas del sistema NE-SO. Desde los filones principales salen ramas secundarias que rellenan pequeñas estructuras antiformales D3, con morfología en "*saddle reef*" (fig. 6).

Los filones están formados por una masa de granate, anfíbol, magnetita y pirrotina, con parches y disseminaciones de sulfuros de metales, base más abundantes hacia el techo de la estructura (fig. 6). Entre los sulfuros se reconoce galena, esfalerita y calcopirita, con cantidades menores de pirita y sulfosales. Los sulfuros se presentan generalmente asociados a cuarzo en venillas y zonas brechoides sobreimpuestas a la paragénesis silicatada primaria. La longitud de los filones es de unos 100 metros y su espesor varía entre 0,5 y 5 metros. Esta mineralización polimetálica presenta un desarrollo máximo entre las cotas 350 y 450 m.s.n.m.





### 5.3. Fornaza

Una docena de galerías y pequeñas cortas a cielo abierto siguen la traza de tres filones longitudinales emplazados en la Serie de los Cabos en el flanco Oeste del anticlinal de San Martín.

El filón principal tiene una longitud de unos 1.000 metros y un espesor que varía entre 1 y 10 metros. Presenta una dirección N-S y buzamiento de 75° a 90° O. Está emplazado en una falla normal, con un salto aparente de unos 50 metros. En relación con esta fractura se reconoce un sistema de fallas conjugado en las que se emplazan filones menores que también han sido objeto de explotación minera. Tanto la falla principal como el sistema conjugado desaparecen al pasar a las Pizarras de Luarca (fig. 7).

Este cuerpo mineralizado presenta una marcada zonación, tanto transversalmente, como en la vertical. A cota del río Navia, el filón principal presenta un espesor de unos 6 metros, estando encajando en las cuarcitas de la Serie de Los Cabos que se presentan intensamente silicificadas hasta unos 10 metros de las paredes del filón. Las zonas externas del filón están formadas por una masa de granate, anfíbol, magnetita y pirrotina, con espesores de entre 0,5 y 1 metro a cada lado; mientras que la parte central del filón está compuesta esencialmente por cuarzo, con cantidades menores de clorita, biotita y carbonato, y abundante sulfuros, entre los que se puede reconocer de visu arsenopirita, pirita, sulfosales, calcopirita, esfalerita y galena.

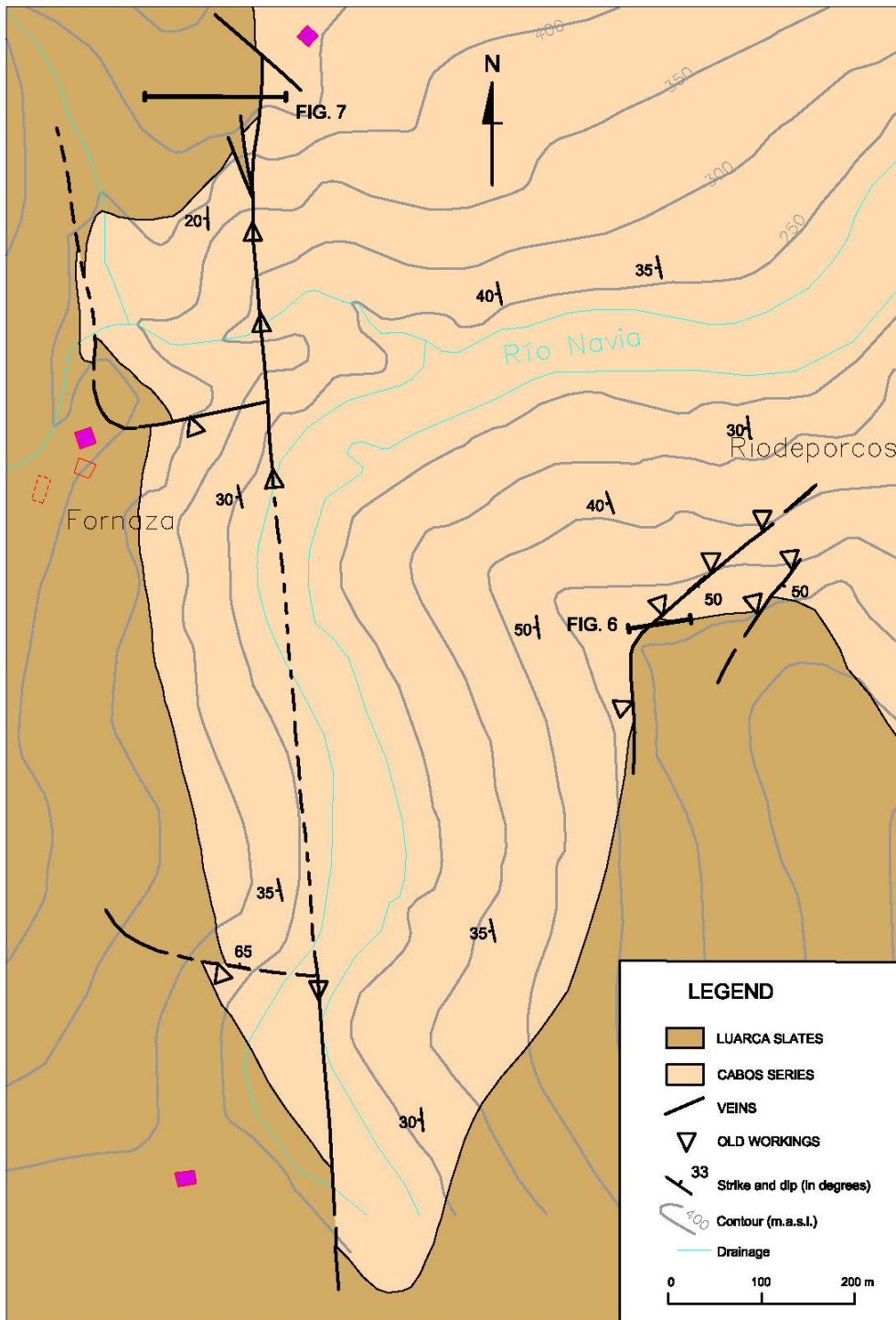


Figura 5. Mapa geológico de detalle de los sistemas de venas de las zonas de Río de Porcos y Fornaza y de las antiguas labores mineras existentes. Se indica la situación de los perfiles geológicos correspondientes a las figuras 6 y 7.

Verticalmente, el filón principal se extiende entre las cotas 250 a 440 m.s.n.m., desapareciendo en el contacto con las Pizarras de Luarca. Ascendiendo desde el río Navia el filón principal va perdiendo espesor y contenido en sulfuros, quedando la galena prácticamente como sulfuro predominante en cotas altas (fig. 7).

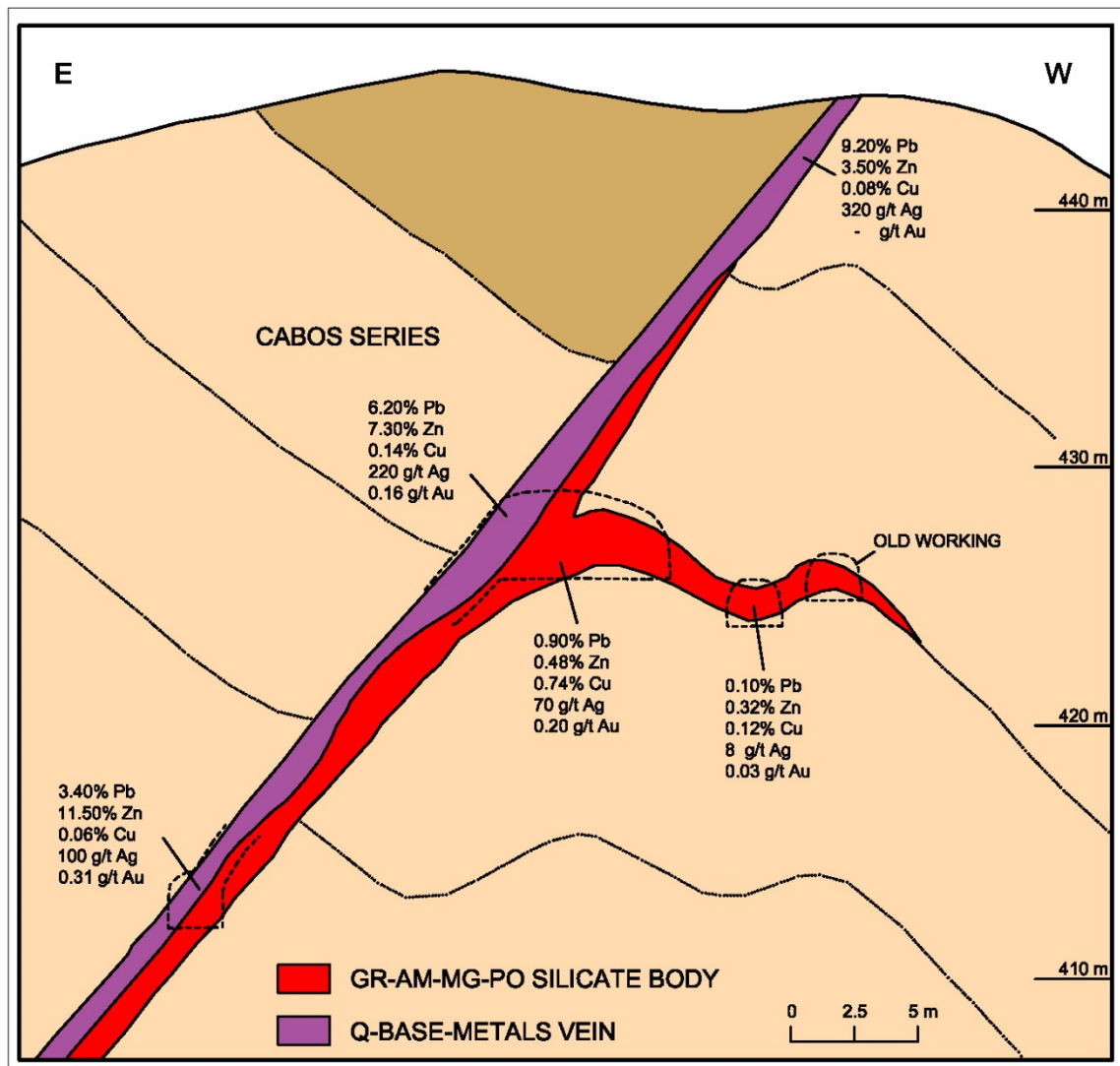


Figura 6. Perfil geológico de las mineralizaciones de Río de Porcos, con la situación de las antiguas labores mineras y el resultado del muestreo litogeoquímico.

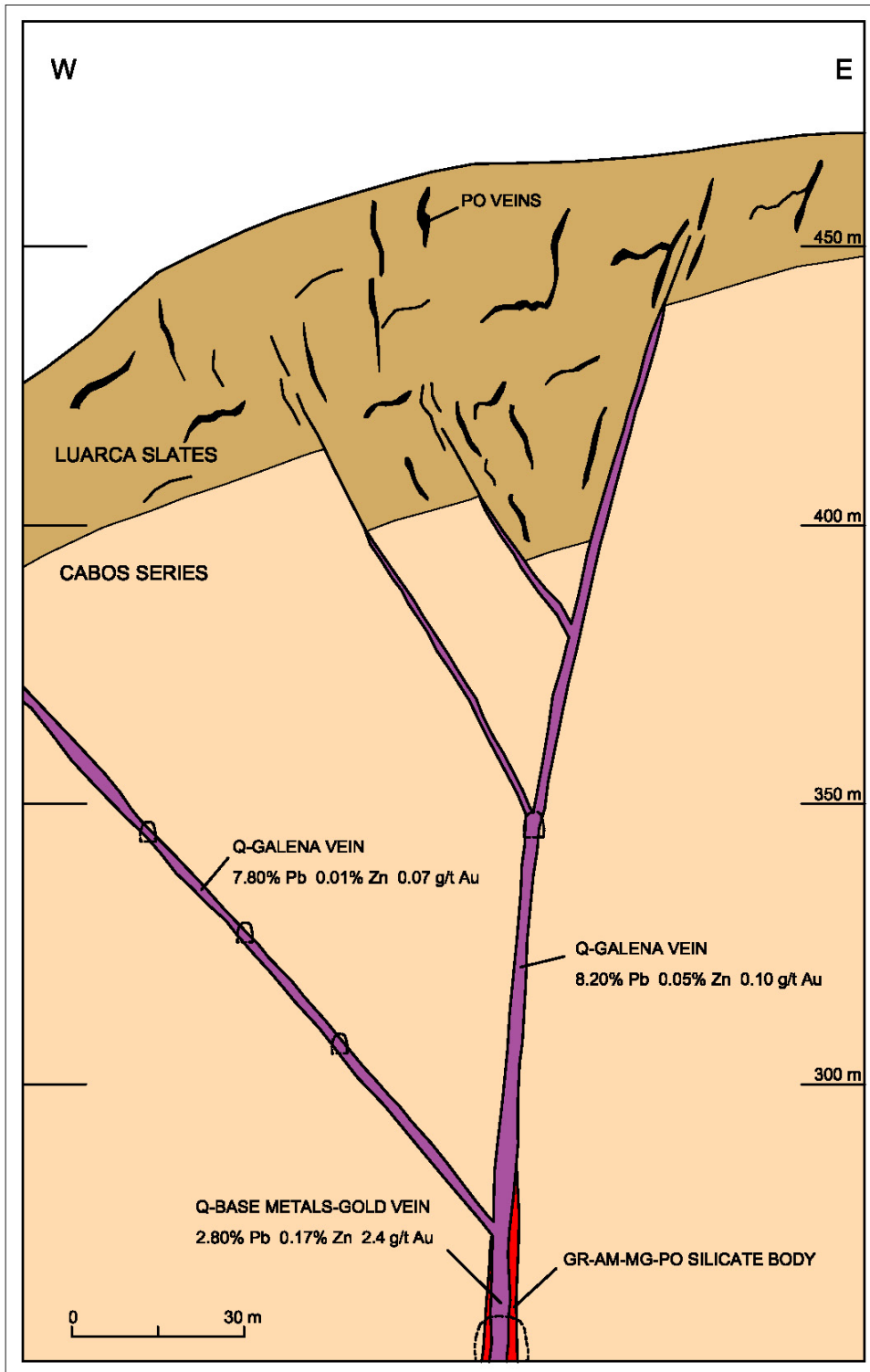


Figura 7. Perfil geológico de las mineralizaciones de Fornaza, con la situación de las antiguas labores mineras y el resultado del muestreo litogeoquímico.



Las fallas conjugadas aparecen rellenas de filones de cuarzo-galena de poco espesor (entre 0,2 y 0,8 metros) y corrida (menos de 100 metros) (figs. 5 y 7). En estas venas secundarias el único sulfuro que se reconoce de visu es la galena.

La estructura mineralizada de Fornaza desaparece al alcanzar los filones las Pizarras de Luarca. Estas rocas aparecen intensamente deformadas, con una esquistosidad de crenulación muy desarrollada, presentando una densa red de venillas milimétricas a centimétricas de pirrotina masiva, con trazas de calcopirita (fig. 7).



## **6. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y MINERALÓGICA**

De acuerdo con su composición química y mineralógica se distinguen dos tipos de cuerpos mineralizados: (1) Filones polimetálicos en silicatos, (2) Filones de cuarzo-arsenopirita.

### **6.1. Filones polimetálicos en silicatos**

Aparecen emplazados en dos sistemas conjugados de fallas longitudinales: (a) el principal es el sistema N-S a N20°O, con buzamientos de entre 75° y 90°O; (b) el secundario muestra unas direcciones N20°E y buzamientos de 45° a 65° E (figs. 2 y 5). Están compuestos esencialmente de espersartina y grunerita (tabla 1 y fig. 8A), junto con magnetita, y en menor proporción, pirrotina que suele aparecer como inclusiones dentro de la magnetita (fig. 8B).

Estos cuerpos silicatados aparecen generalmente brechificados, presentando sobreimpuesta una paragénesis de sulfuros metálicos con cuarzo, carbonatos y clorita en venillas y parches irregulares, sobre todo, hacia la parte alta de los filones. Entre los sulfuros metálicos se ha distinguido la presencia de arsenopirita, pirita, calcopirita, esfalerita, boulangerita, jamesonita y galena (fig. 8C).

La mineralización metálica de las venas silicatadas se ha generado en tres etapas sucesivas: (1ª) Crecimiento de magnetita y pirrotina junto con el granate y el anfíbol, (2ª) Brechificación con desarrollo de venillas de cuarzo-arsenopirita, (3ª) Segunda etapa de

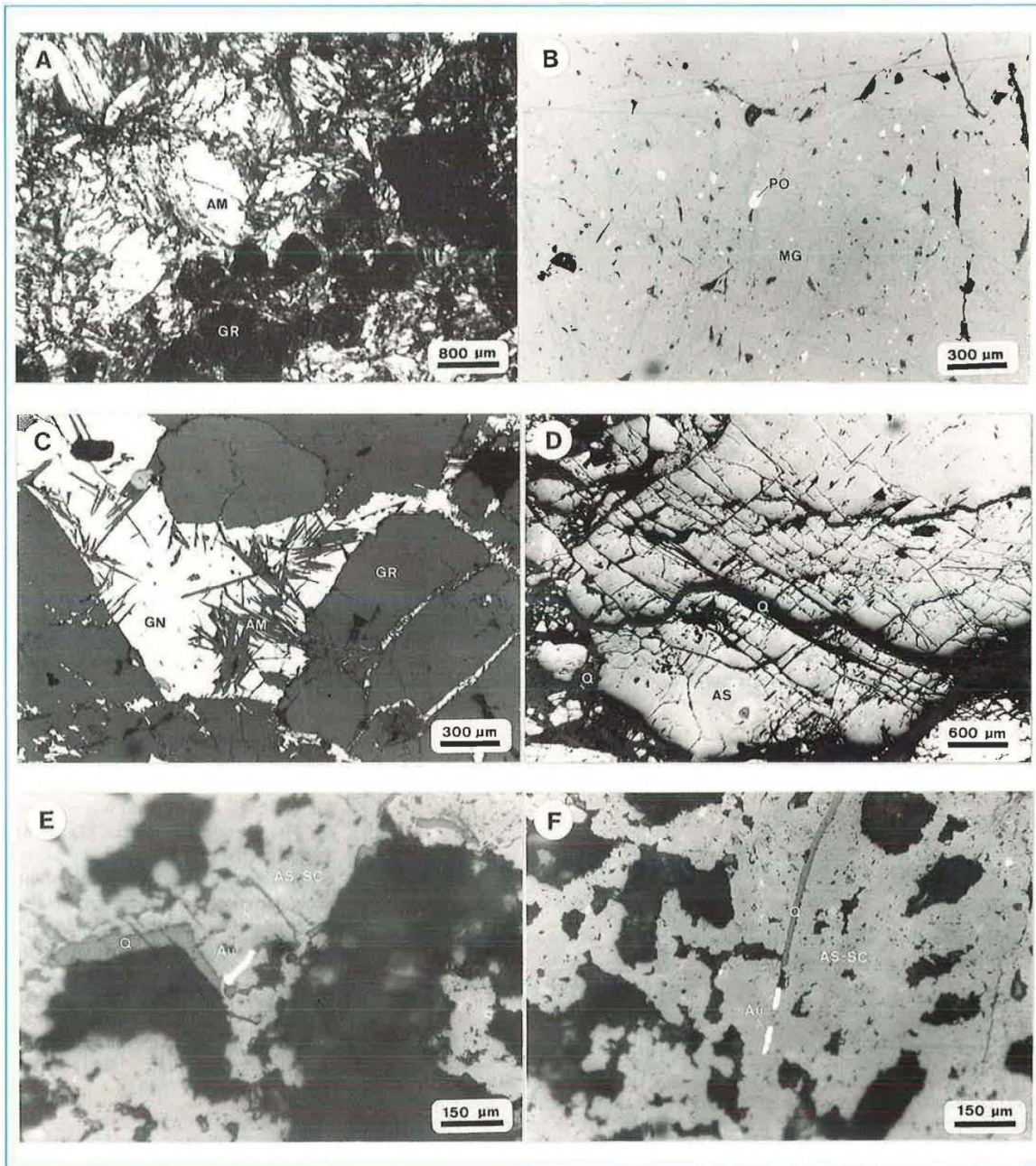




brechificación con la precipitación de sulfuros de metales base en una ganga de cuarzo-carbonatos-clorita.

	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%FeO	%MnO	%CaO	%MgO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%TiO <sub>2</sub>
Espesartina	36,97	19,66	16,75	23,26	3,07	0,12	0,00	0,03	0,14
Grunerita	50,73	0,24	37,37	4,61	0,28	5,61	0,00	0,00	0,00

*Tabla 1. Análisis por microsonda electrónica del granate y anfíbol de los cuerpos silicatados de Ibias (62 análisis).*



*Figura 8. Texturas típicas de las mineralizaciones de Ibias. A: Vena silicatada en nicoles cruzados. B: Inclusiones de pirrotina en magnetita en luz natural. C: Vena silicatada brechificada y cementada por galena en luz natural. D: Arsenopirita brechificada y cementada por cuarzo en luz natural. E-F: Electrum en venillas de cuarzo cementando una arsenopirita brechificada en luz natural. (GR: granate, AM: anfíbol, Q: cuarzo, PO: pirrotina, MG: magnetita, GN: galena, Au: Electrum, AS: Arsenopirita, SC: escorodita).*

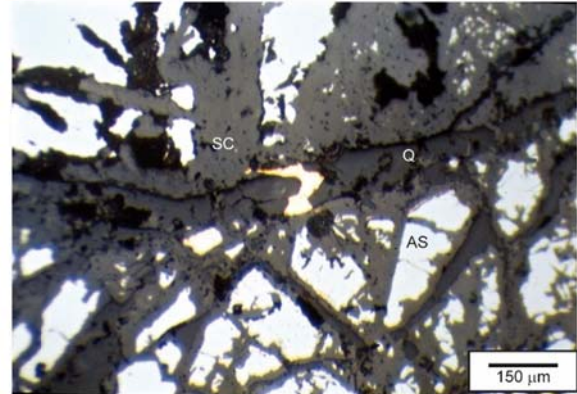
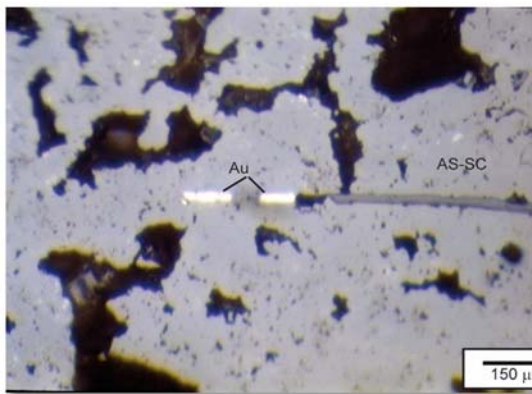


Foto 9 y 10. *Pepitas de Au en el centro de las microfotografías entre cristales de Arsenopirita (AS) con fuerte alteración a Escorodita (SC) y presencia de Cuarzo (Q). Zona de Penedela.*

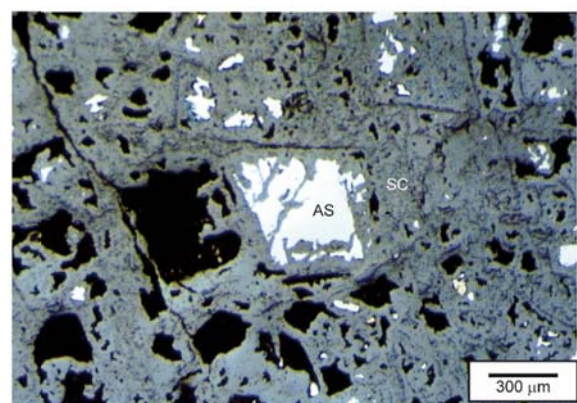
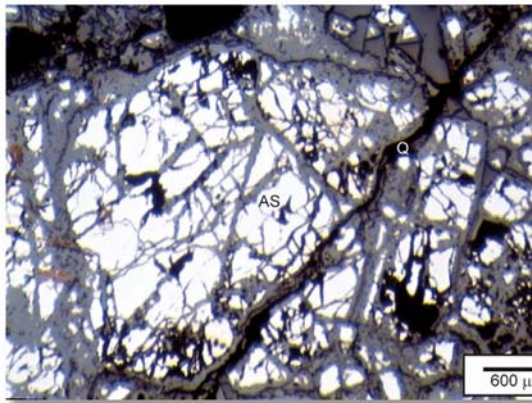


Foto11 y 12. *Detalle del grado de la fuerte brechificación de la arsenopirita y de su intensa alteración. Zona de Penedela.*

De los cuerpos silicatados de la zona de Ibias se recogieron 15 muestras de roca, con un peso total de 72 kilogramos, en las que se analizó su contenido en Au, Ag, Pb, Zn, Cu, As y Sb (tabla 2).



Muestra	Peso(kg)	ppm Au	ppm Ag	ppm Pb	ppm Zn	ppm Cu	ppm As	ppm Sb
PS-5	3,68	0,42	0,36	80	665	350	2.300	9
PS-6	4,38	0,79	0,88	80	154	450	1.900	9
PS-8	6,12	0,70	0,77	60	450	500	1.800	9
PS-16	5,05	0,18	0,34	110	370	350	4.900	36
PS-35	4,36	0,50	0,36	80	430	800	5.600	52
PS-36	4,71	0,45	0,57	80	350	900	4.500	9
PS-37	4,50	2,11	7,96	190	199	1.500	14.000	72
PS-39	4,75	0,24	0,10	70	164	650	4.500	9
PS-75	4,21	3,36	3,89	280	1.075	450	4.000	31
PS-76	4,19	0,73	1,54	190	670	300	12.000	21
PS-82	4,52	1,92	13,00	2.170	1.180	200	4.700	16
PS-83	4,39	3,45	9,44	2.080	1.285	550	24.000	82
PS-84	5,20	0,20	2,71	40	5.100	300	1.600	9
PS-105	4,87	1,32	5,87	1.730	840	1.100	1.300	9
PS-106	6,73	1,22	3,90	930	1.385	1.750	4.200	9
<b>MEDIA</b>	<b>4,78</b>	<b>1,14</b>	<b>3,41</b>	<b>548</b>	<b>993</b>	<b>709</b>	<b>5.849</b>	<b>24</b>

Tabla 2. Composición química de 15 muestras de roca de los cuerpos silicatados de Ibias.

El contenido en oro de las muestras analizadas es de 1,14 g/t (rango de 0,18 a 3,45 g/t), habiéndose observado *electrum* en solo dos de las 15 muestras estudiadas. En la matriz de correlación (tabla 3) puede observarse que el oro muestra una correlación positiva con la planta, debido a la presencia de *electrum*. También presenta correlación positiva con el As, Sb y Pb, lo que sugiere que la mayor parte del oro se encuentra como refractario en arsenopirita y sulfosales.



Au	1						
Ag	<b>0.71</b>	1					
Pb	<b>0.56</b>	<b>0.76</b>	1				
Zn	-0.03	0.15	0.19	1			
Cu	0.13	-0.05	0.28	-0.17	1		
As	<b>0.58</b>	0.44	0.35	-0.11	0.14	1	
Sb	<b>0.58</b>	0.39	0.20	-0.15	0.22	<b>0.84</b>	1
	Au	Ag	Pb	Zn	Cu	As	Sb

Tabla 3. Matriz de correlación obtenida con los resultados analíticos de las 15 muestras de roca de los cuerpos silicatados.

Las muestras de *electrum* analizadas en las microsonda electrónica de la Universidad de Oviedo presentan una composición media de 65,8% Au y 32,4% Ag, destacando a nivel de trazas un 0,51% Hg y un 0,19% Bi. Las arsenopiritas se caracterizan por contenidos medios de 43,2% As, 34,8% Fe y 20,8% S. A nivel de trazas, las arsenopiritas presentan altos contenidos medios en Au (456 g/t) y Se (1.906 ppm).

## 6.2. Filones de cuarzo-arsenopirita.

Aparecen emplazados tanto en las fallas longitudinales, como en los tres sistemas transversales. Están compuestos por cuarzo vítreo a lechoso, con cristales milimétricos diseminados de arsenopirita y pirita subordinada. Estos minerales metálicos, especialmente la arsenopirita, aparecen brechificados y atravesados por una densa red

de venillas submilimétricas rellenas de cuarzo (fig. 8D) y, localmente, cristales de *electrum* con dimensiones de entre 10 y 200 milimicras. (figs. 8E y 8F).

De los filones de cuarzo-arsenopirita se recogieron 45 muestras, con un peso total de 217 kilogramos, que fueron analizadas para Au, Ag, Pb, Zn, Cu, As y Sb (tabla 4). Estos análisis presentan un contenido medio de 9,32 g/t Au, 12,41 g/t Ag y 4,7% As, como valores más significativos.

La matriz de correlación realizada (tabla 5) muestra que el Au presenta una moderada correlación positiva con la Ag y el As. La correlación positiva entre el oro y la plata se explica por la presencia de *electrum*; mientras que, con el As la explicación estaría en la existencia de oro refractario (Villa *et al.*, 1992). La Ag presenta también una correlación positiva moderada con el Pb y el Sb, debido a que este elemento está presente en la galena y en las sulfosales, aunque ambos minerales se encuentren en este tipo de venas en muy bajas concentraciones.



Muestra	Peso(kg)	ppm Au	ppm Ag	ppm Pb	ppm Zn	ppm Cu	ppm As	ppm Sb
PS-1	5,66	7,06	9,16	190	153	820	101.000	458
PS-2	5,87	8,56	8,13	330	105	360	88.000	422
PS-9	5,35	7,50	14,90	150	57	300	66.000	211
PS-11	5,02	5,85	34,30	9.000	26	2.670	96.000	740
PS-12	4,21	0,60	4,86	7.260	176	130	11.000	170
PS-13	4,16	1,33	1,58	11.000	2	900	7.400	298
PS-14	3,97	9,50	8,38	1.680	32	280	62.000	340
PS-17	5,51	7,80	5,66	110	34	150	41.000	154
PS-19	8,66	1,52	3,94	890	25	190	14.000	190
PS-20	5,95	0,71	1,23	230	14	40	19.000	129
PS-21	6,22	3,28	4,43	100	84	380	58.000	242
PS-27	3,01	32,30	9,59	100	61	240	79.000	88
PS-28	3,18	6,84	66,10	210	26	100	39.000	211
PS-29	2,83	1,42	5,44	130	16	50	16.000	47
PS-30	3,54	3,29	4,51	30	33	50	5.600	16
PS-32	8,03	4,04	6,77	210	445	190	23.000	88
PS-46	5,55	14,50	35,50	4.000	18	180	57.000	3.500
PS-49	3,13	3,72	15,00	160	32	340	22.000	288
PS-50	3,98	12,50	16,80	290	20	220	47.000	304
PS-52	3,58	50,40	25,30	310	40	420	164.000	550
PS-53	4,65	37,10	24,60	330	38	430	167.000	499
PS-54	2,34	12,70	6,28	190	18	310	172.000	271
PS-55	0,60	7,24	3,76	180	53	480	205.000	226
PS-56	3,27	0,80	0,86	80	115	140	37.000	98
PS-57	4,23	1,67	1,26	90	141	230	46.000	124
PS-58	4,26	7,44	4,51	360	25	170	76.000	375
PS-59	5,72	0,78	0,94	70	17	80	34.000	72

Muestra	Peso(kg)	ppm Au	ppm Ag	ppm Pb	ppm Zn	ppm Cu	ppm As	ppm Sb
PS-61	5,47	2,86	1,48	60	28	60	18.000	36
PS-62	4,85	1,36	0,75	80	43	90	27.000	62
PS-63	5,92	3,39	2,12	90	21	110	41.000	88
PS-64	5,21	21,00	8,82	90	28	70	26.000	72
PS-65	5,07	18,30	11,70	490	41	140	73.000	77
PS-66	6,85	1,25	1,23	160	30	30	10.000	9
PS-67	5,26	27,20	23,10	1.870	30	240	35.000	103
PS-70	5,51	6,86	8,93	460	55	30	8.000	10
PS-71	3,77	4,31	8,37	5.620	515	100	14.000	72
PS-72	4,31	31,70	38,20	7.010	520	210	44.000	113
PS-73	5,17	17,50	39,70	5.610	1.180	400	37.000	36
PS-78	6,12	1,64	2,03	300	16	50	15.000	62
PS-79	6,17	8,31	13,20	2.080	34	220	57.000	268
PS-80	5,63	12,00	12,90	1.340	49	130	51.000	139
PS-81	4,70	1,44	1,25	100	35	40	29.000	72
PS-91	5,00	21,70	13,20	3.500	124	190	104.000	360
PS-92	4,65	6,54	14,90	3.350	1.030	260	13.000	149
PS-109	4,87	8,91	55,90	18.000	69	240	16.000	4.000
<b>MEDIA</b>	<b>4,82</b>	<b>9,32</b>	<b>12,41</b>	<b>1.919</b>	<b>129</b>	<b>270</b>	<b>47.038</b>	<b>358</b>

Tabla 4. Composición química de las 45 muestras de roca de los filones de cuarzo-arsenopirita de Ibias.





Au	1						
Ag	<b>0.41</b>	1					
Pb	0.02	<b>0.50</b>	1				
Zn	0.08	0.23	0.25	1			
Cu	0.08	0.28	0.27	0.02	1		
As	<b>0.53</b>	<b>0.10</b>	-0.18	-0.16	<b>0.37</b>	1	
Sb	0.10	<b>0.54</b>	<b>0.60</b>	<b>-0.11</b>	0.12	0.05	1
	Au	Ag	Pb	Zn	Cu	As	Sb

*Tabla 5. Matriz de correlación obtenida con los resultados analíticos de las 45 muestras de roca de las venas de cuarzo-arsenopirita.*



## **7. EVOLUCIÓN PARAGENÉTICA**

El desarrollo de los cuerpos silicatados polimetálicos y de las venas de cuarzo-arsenopirita de la zona de Ibias está relacionada con los últimos episodios de la Orogenia Varisca. En concreto, se han distinguido cuatro etapas mineralizadoras:

En la **primera etapa** se generan dos sistemas de fractura conjugados; el primero con direcciones N-S a N20°O y buzamientos de 75° a 90° O y el segundo de dirección N20°E a N10°O y buzamientos de 45° a 65° E. A favor de estas fracturas se produce el desarrollo de filones silicatados compuestos esencialmente por espesartina y grunerita, con magnetita y pirrotina como fases metálicas dominantes, a las que acompaña pequeñas cantidades de calcopirita.

En la **segunda etapa** se produce una reactivación de la fracturación preexistente y el desarrollo de nuevas fracturas que aparecen rellenas de cuarzo-arsenopirita, con pirita asociada. Estos nuevos filones se emplazan en el sistema longitudinal y en tres sistemas transversales.

En una **tercera etapa** precipita una mineralización de metales base, con esfalerita, galena y calcopirita como principales sulfuros, más pirita asociada, diseminados en una matriz formada por cuarzo, carbonatos y clorita. Esta nueva paragénesis se localiza esencialmente en las partes altas de los cuerpos silicatados, reemplazando a la espesartina y grunerita previas.

El proceso de brechificación que es muy patente en los cuerpos silicatados del estadio 1 también se aprecia en las venas de cuarzo-arsenopirita del estadio 2, aunque



con un desarrollo mucho más limitado. Así podemos ver como la pirita y arsenopirita aparecen cortadas por una densa red de venillas rellenas por cuarzo, esfalerita, galena, pirita y calcopirita. Ocasionalmente, en esta nueva paragénesis metálica se ha visto algún cristal de *electrum* que podría derivar del oro refractario presente en la pirita y arsenopirita del estadio 2 (Villa *et al.*, 1992) y que ha sido liberado durante el proceso de cataclasis. Sería un proceso de crecimiento de oro libre similar al descrito por Schreiber *et al.* (1990) y por Bonnemaïson y Marcoux (1990) en yacimientos metálicos parecidos.

En una **cuarta etapa** se reconoce el desarrollo de una fina red de venillas, que corta a las paragénesis previas, y en la que se distinguen sulfosales (bulangerita y jamesonita), bornita y *electrum*, acompañados de cuarzo, carbonatos y clorita.



## **8. COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL PLOMO**

Se han recogido y analizado 12 muestras de sulfuros de plomo, seis de galena y otras seis de sulfosales, de los filones metálicos de Ibias (tabla 6).

Las galenas presentan los siguientes ratios de isótopos de plomo:

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,01$  a  $18,19$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,66$  a  $15,91$  y  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,16$  a  $39,01$ .

En las sulfosales se han obtenido los siguientes resultados:

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,23$  a  $18,55$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,68$  a  $16,08$  y  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,45$  a  $39,75$ .

<b>GALENAS</b>				
Muestra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta^{34}\text{S}$
IB-36	18,05	15,72	38,38	18,7
IB-37	18,19	15,91	39,01	18,7
IB-38	18,08	15,75	38,51	17,4
IB-39	18,09	15,77	38,57	17,1
PS-1	18,01	15,66	38,16	17,5
IB-69	18,02	15,76	38,19	
<b>SULFOSALES</b>				
Muestra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta^{34}\text{S}$
IB-59	18,25	15,69	38,45	15,7
IB-60	18,38	15,85	39,01	15,8
IB-63	18,23	15,68	38,44	
IB-64	18,55	16,08	39,75	
PS-17	18,42	15,87	39,02	9,7
PS-18	18,36	15,88	39,15	11,9

Tabla 6. Datos isotópicos de plomo y azufre de las galenas y sulfosales de Ibias.





Galenas y sulfosales se alinean según una línea verticalizada en los gráficos  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (fig. 9). Comparados con los modelos de curvas de crecimiento de Stacey y Kramers (1975) los minerales de Ibias son más radiogénicos. Las edades modelo obtenidas aplicando el trabajo de Stacey y Kramers (1975) dan resultados demasiado *viejos* para el ratio  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  y demasiado *jóvenes* para el ratio  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Diagramas de isótopos de plomo de las galenas y sulfosales de los depósitos de Ibias, Oscos, Lago.  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$   
Curvas de crecimiento SK, UC(II) y L

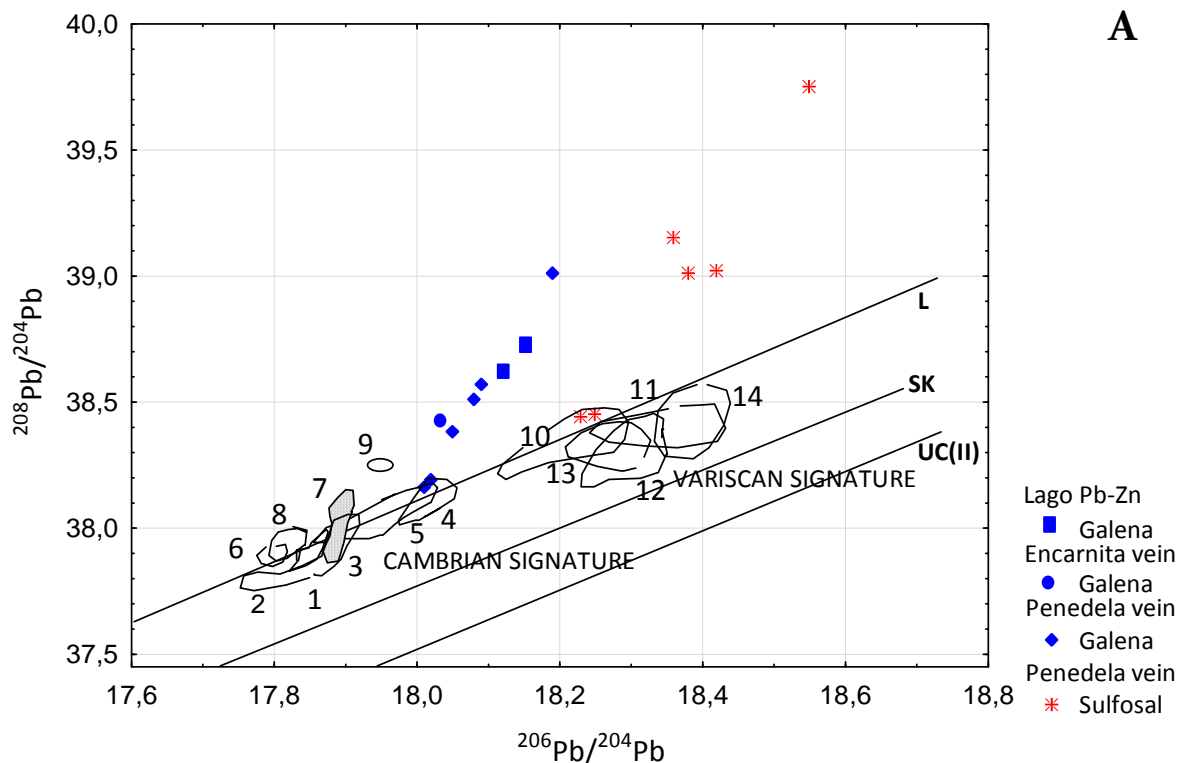
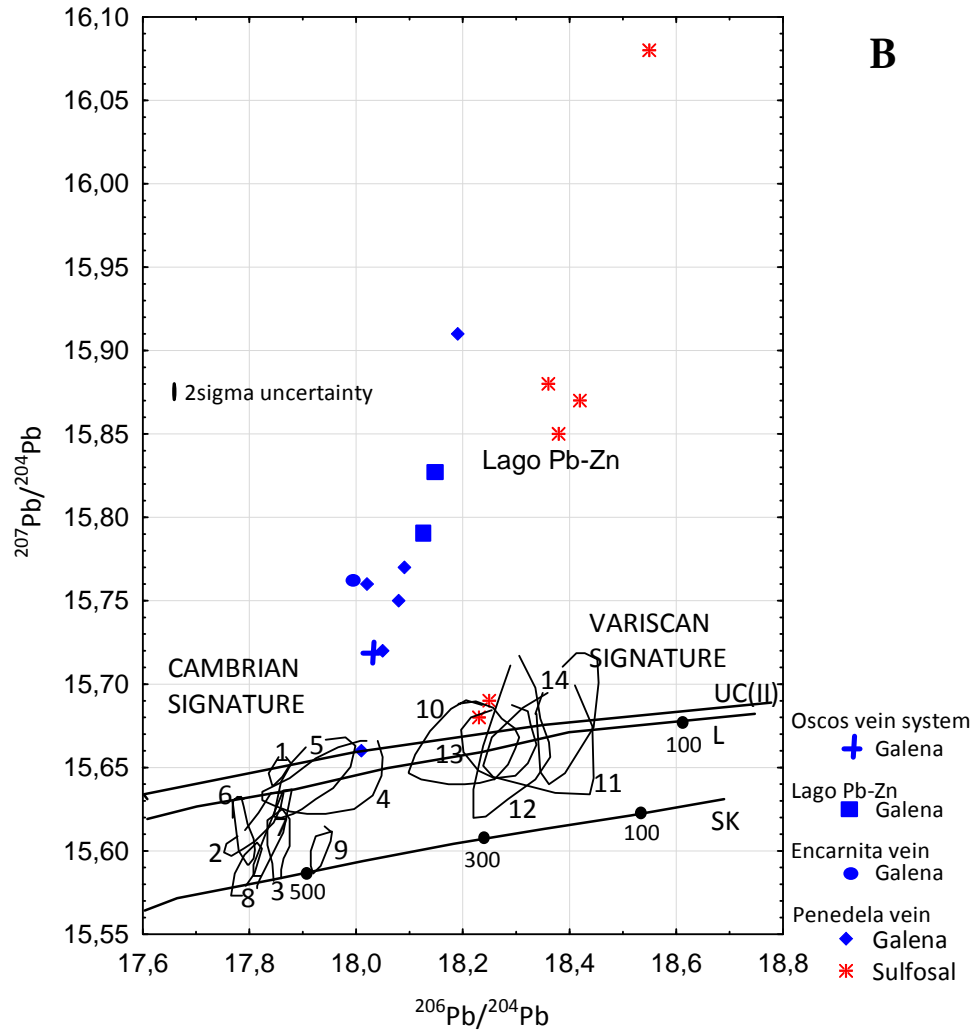
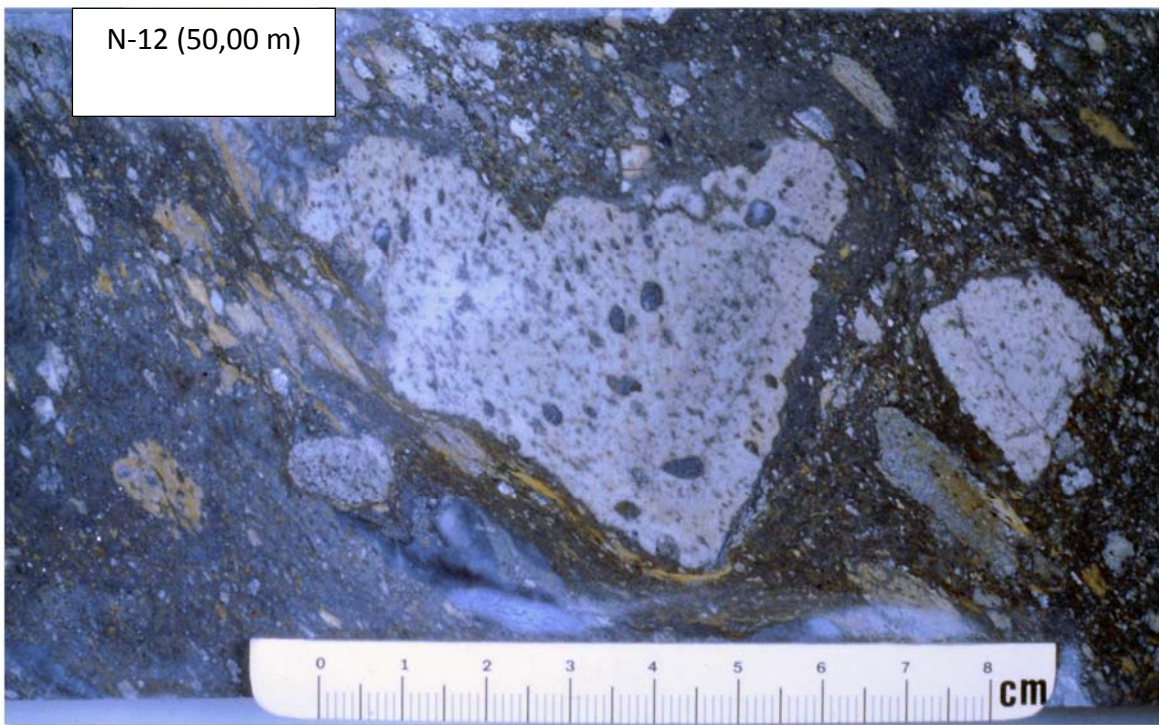
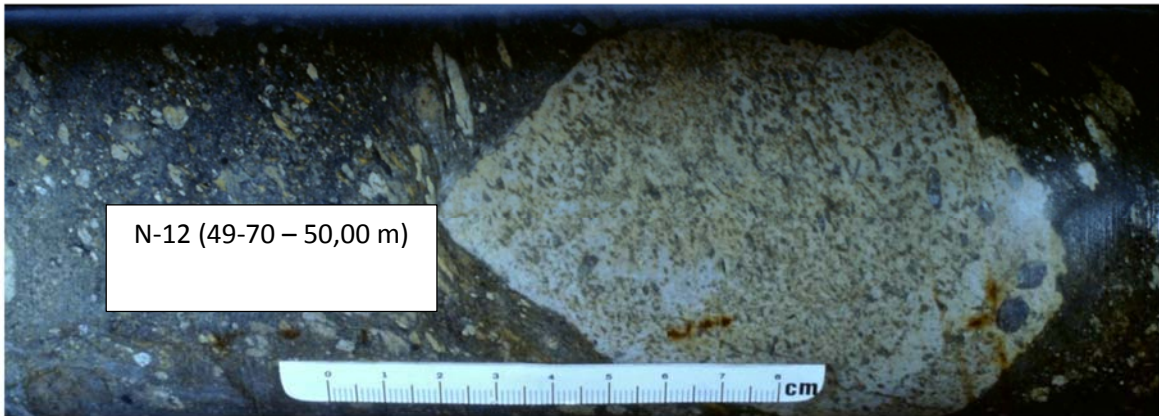


Figura 9. Diagramas de isótopos de plomo de las galenas y sulfosales de los depósitos de Ibias, Oscos y Lago. (A)  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , (B)  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Curvas de crecimiento de Stacey & Kramers (1975) (SK); del modelo II para corteza superior de Zartman & Doe (1981) (UCII), y del modelo de evolución de plomo propuesto por Ludwig et al., (1989) para las mineralizaciones de Cerdeña (L). Como referencia, se presentan los resultados de varias mineralizaciones de Pb-Zn y de Au del varisco europeo, y de granitos del Sur de Europa. (I) Depósitos de Pb-Zn encajados en materiales cambro-ordovícicos: (1) Mineralizaciones estratiformes de Pb-Zn en Cerdeña, Italia (Boni y Köppel, 1985; Ludwig et al., 1989), (2) Montaña Negra, Francia (Brevart et al., 1982), (3) Visuña, España (Tornos et al., 1996), (4) Mineralizaciones de Pb-Zn en paleokarst permo-triásicos en Cerdeña, Italia (Boni & Köppel, 1985; Ludwig et al., 1989). (II) Filones de Pb-Zn variscos y removilizaciones de yacimiento preexistentes: (5) Cerdeña, Italia (Ludwig et al., 1989), (6) Montaña Negra, Francia (Brevart et al., 1982), (7) Rubiales, España (Tornos & Arias, 1993), (8) Antonina, España (Tornos et al., 1996), (9) Les Borderies, Francia (Marcoux et al., 1988). (III) Venas de Au y yacimientos de skarn: (10) Cerdeña, Italia (Boni & Köppel, 1985; Ludwig et al., 1989), (11) Montaña Negra, Francia (Brevart et al., 1982), (12) Salsiñi, Francia (Le Guen et al., 1992). (IV) Feldespatos de granitos: (13) Cedeña, España (Ludwig et al., 1989; Boni et al., 1992), (14) Macizo Central Francés, Francia (Michard-Vitrac et al., 1981).



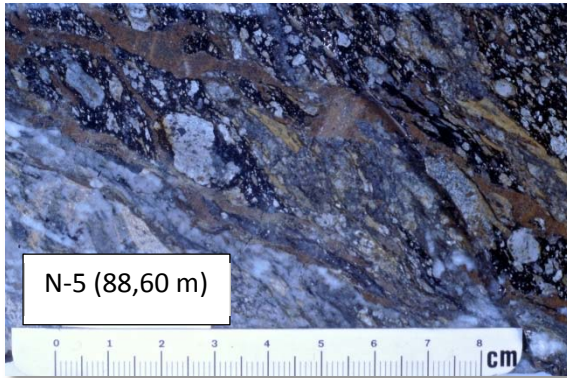
Diagramas de isótopos de plomo de las galenas y sulfosales de los depósitos de Ibias, Ocos, Lago.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$   
Curvas de crecimiento SK, UC(II) y L





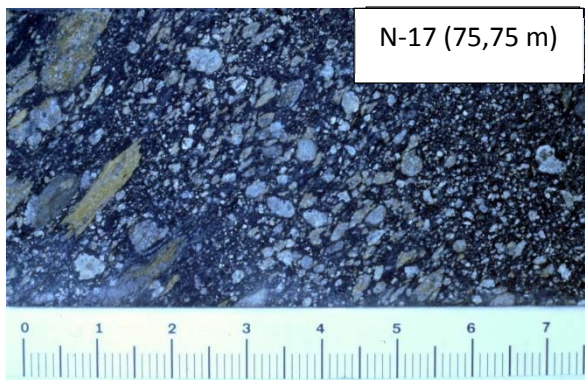
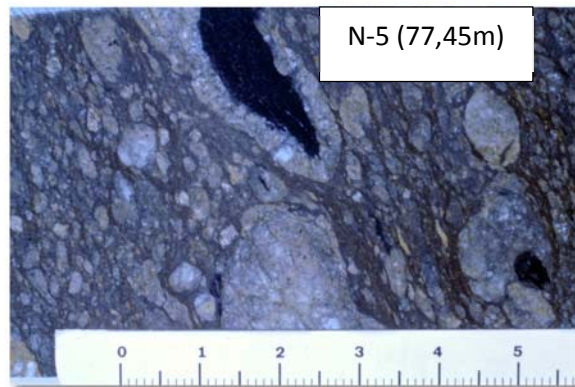
*Foto13 y 14. Aspecto de los materiales volcanoclásticos intersectados en sondeo con recuperación de testigo. Foto superior testigo completo con bomba piroclástica vesicular; foto inferior testigo cortado.*





*Foto15. Muestra sobre testigo cortado de la mineralización con esfalerita y galena encajados en los materiales piroclásticos.*

*Foto16. Muestra sobre testigo cortado de la roca piroclástica, lapilli grueso con fragmento de material pizarroso encajante con corona de reacción.*



*Foto17. Muestra sobre testigo cortado de la roca piroclástica, lapilli grueso granoclasificada y marcando la foliación general.*



Fotos 18 y 19. Muestras de mano de los niveles piroclásticos tomadas de afloramiento en las localidades de Orrea y Vilar dos Adrios. Lugo

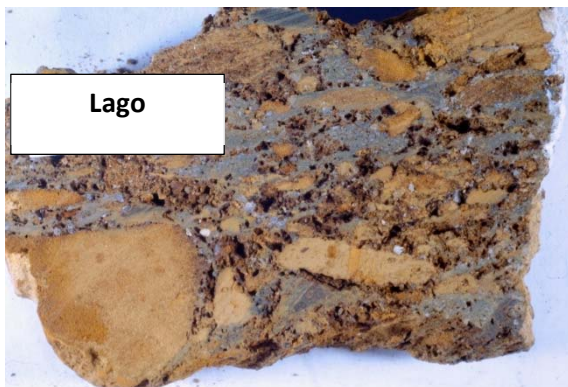
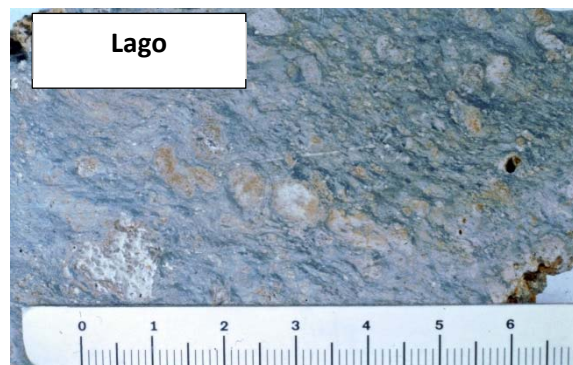


Foto 20. Muestra de mano de los niveles piroclásticos muy alterados en la zona de Lago. Lugo

Foto 21. Muestra de mano de los niveles piroclásticos con alteración -cloritización- y fuerte foliación en la zona de Lago. Lugo





La especial correlación lineal que se presenta en los gráficos de la figura 9 para los isótopos de plomo de las galenas y sulfosales de Ibias puede interpretarse de tres maneras diferentes:

1ª) Es el resultado de la evolución isotópica de una única fuente de plomo de edad desconocida.

2ª) Se produce por la mezcla de plomo de dos fuentes distintas que han tenido historias isotópicas separadas.

3ª) Una explicación alternativa es que las alineaciones isotópicas no tengan ningún significado en cuanto a su edad y representen mezclas de plomo de diferentes reservorios que evolucionan conjuntamente. Esta hipótesis parece la más plausible, dada la historia polifásica de las mineralizaciones de Ibias y las edades irreales obtenidas con el modelo de Stacey y Kramers (1975).

El plomo menos radiogénico podría ser el resultado de la removilización de las mineralizaciones sindiagenéticas de Pb-Zn existentes en el Cámbrico Inferior (Ribera *et al.*, 1992; Tornos *et al.*, 1996). Esta removilización podría desarrollarse a partir de procesos de “presión-disolución” ligados al domo térmico de “Boal – Los Ancares”, a lo largo del cual se repiten sistemáticamente mineralizaciones “tipo Ibias”. La composición isotópica de plomo de las mineralizaciones del Cámbrico Inferior no se modificaría con la removilización Varisca. El lixiviado de sulfuros cámbricos durante el Varisco es el origen propuesto para los yacimientos de Rubiales (Tornos y Arias, 1993) y de Mina Antonina

(Tornos *et al.*, 1996). De manera similar, la mayor parte de los yacimientos variscos y permotriásicos de Cerdeña se explican por la removilización de plomo Cámbrico (Boni y Köppel, 1985, Ludwig *et al.*, 1989). Brevart *et al.*, (1982) señalan que los yacimientos filonianos variscos de Pb-Zn de la Montaña Negra (Francia) presentan una composición isotópica muy similar a las de los depósitos estratiformes Cámbricos (fig. 9).

El origen del plomo más radiogénico está menos claro. Una posible fuente podría ser el lixiviado hidrotermal de los sedimentos clásticos del Paleozoico Inferior. Las pizarras negras pueden ser una fuente de plomo radiogénico, ya que es frecuente que estos materiales estén enriquecidos en uranio y torio (p.e. Meyers *et al.*, 1992; Kesler *et al.*, 1994).

Tres muestras adicionales recogidas en los yacimientos de Pb-Zn de Los Oscos y de Lago, que presentan el mismo encajante sedimentario y una estructura semejante, muestran valores similares a los de Ibias, proyectándose en las mismas lineaciones, tal y como puede verse en la figura 9.

En resumen, los isótopos de plomo de las mineralizaciones de oro y metales base de Ibias son consistentes con la evolución cortical del Sur de Europa y su historia metalogénica. La principal diferencia es la presencia en la zona de Ibias de una fuente local de plomo radiogénico que podría derivar del lixiviado de las pizarras negras del encajante Ordovícico.





El trabajo completo sobre la evolución isotópica del plomo en las mineralizaciones de Ibias se adjunta a continuación:

Arias, D.; Corretgé, L.G.; Suárez, O.; Villa, L.; Cuesta, A.; Gallastegui, G. (1996). "*Lead and sulfur isotope compositions of the Ibias gold vein system (NW Spain): Genetic Implications*". *Economic Geology* 91, 1292-1297.

## SCIENTIFIC COMMUNICATIONS

### LEAD AND SULFUR ISOTOPE COMPOSITIONS OF THE IBIAS GOLD VEIN SYSTEM (NW SPAIN): GENETIC IMPLICATIONS

D. ARIAS, L. G. CORRETGÉ, O. SUÁREZ, L. VILLA, A. CUESTA, AND G. GALLASTEGUI

*Department of Geology, University of Oviedo, 33005 Oviedo, Spain*

#### Introduction

The Ibias gold vein system is located in northwestern Spain (Fig. 1). The mineral resources of this area were already being mined during Roman times. In 1990, the Exminesa Mining Company started an exploration project in the area, which included detailed mapping and a geochemical study of several mineral showings, and revealed a set of veins carrying gold and minor base metals. This deposit opens up a new type of exploration target in the whole region.

The aim of the present study is (1) to characterize the lead isotope compositions of various gold veins, (2) to investigate variations in the isotopic composition of lead and sulfur in different generations of Pb-bearing minerals, (3) to identify possible sources of the Pb and other metals in the deposit, and (4) to establish the presence or absence of remobilized lead or lead from new sources.

#### Geologic Setting

The Ibias area is located within the Boal-Los Ancares thermal dome (Suárez et al., 1990; Fernández-Suárez, 1994), in an arcuate belt of the Iberian Variscan orogen, and is characterized by the occurrence of small granitoid plutons of the late Variscan age. The mineralization is hosted by Cambrian-Ordovician quartzite, sandstone, and black shale, with some ironstone and volcanoclastic intercalations, belonging to the Cabos and Luarca Formations (Figs. 1 and 2). The thickness of these formations ranges between 4,500 and 6,500 m (Pérez-Estaún et al., 1990).

The structure of the Ibias area reflects the overlapping of three main phases of Variscan deformation developed under metamorphic conditions (Bastida et al., 1986; Martínez-Catalán et al., 1990). The first phase produced recumbent folds having a primary cleavage ( $S_1$ ) verging toward the external parts of the orogen (east, northeast). The second phase was responsible for thrusts and subhorizontal shear zones. The third phase produced large open folds, closely homoaxial with the first-phase folds, and having crenulation cleavage. The late Variscan stages produced a series of normal longitudinal faults which are probably related to the gravitational collapse of the Variscan orogen (Martínez-Catalán et al., 1992).

#### Description of the Mineralization

Mineralization in the Ibias gold vein system is contained in faults and fractures in a dominant north-northwest-trending belt following earlier Variscan structures. The vein system crops out along 5 km and consists of three major veins: Penedela, Encamita, and Fornaza (Fig. 2). The veins are up to 3 km long and are between 0.5 and 5 m wide. Forty-five rock

channel samples from these veins contained between 0.6 and 50.4 g/t Au.

A comprehensive study of the mineralogy, paragenesis, mineral compositions, and evolution of the Ibias gold vein system was reported by Arias et al. (1993). The ores of the Ibias gold vein system belong to at least four associations with contrasting mineralogy and texture. These four mineral associations are separated by intense brecciation and are confined to steeply dipping faults in silicified quartzite, sandstone, and black shale. The ores are brecciated in different stages and show open-space-filling textures.

The older association (stage 1) is Fe-Mn rich and is made up of spessartine and grunerite, with magnetite and pyrrhotite as metallic phases. The mineralization of stage 1 is followed by the As-rich stage 2 with quartz, arsenopyrite, and pyrite. Both sulfides enclose refractory gold within their mineral lattice (Villa et al., 1993). Stage 3 contains a coarse-grained, base metal sulfide-rich association with dark-brown sphalerite, galena, chalcocopyrite, pyrite, and quartz. The younger crosscutting mineral association (stage 4) consists of Pb-Sb sulfosalts (boulangerite and jamesonite), bornite, electrum, and quartz, with local occurrences of carbonates and chlorite.

#### Sample Preparation and Analysis

Galena and sulfosalt grains were handpicked from vein samples. In all cases, grains were large enough to be seen by the naked eye, but to avoid silicates or other sulfides they were cleaned in distilled water in an ultrasonic bath. Lead and sulfur analyses were done at Geochron Laboratories (Cambridge, Massachusetts). In the lead isotope analyses, the sample, after dissolution in high purity acid, was dried and converted to a chloride in a breaker with 1 ml 6N HCl. The sample was dried again and dissolved in 500  $\mu$ l of 1.1N HBr in preparation for column chemistry. Lead was isolated with an anion exchange column using a HBr chemistry technique modified after Parrish et al. (1987) and loaded on single Re filaments with  $H_3PO_4$  and silica gel (Cameron et al., 1969). Analyses were performed in static multicollector mode on the VG sector 54 mass spectrometer housed at the Massachusetts Institute of Technology. Average ion beam intensity during runs was  $2 \times 10^{-11}$  A of  $^{208}Pb$ . Data were corrected 0.12 percent amu for mass fractionation as determined by replicate analyses of NBS-981 and NBS-982 run under conditions similar to those for sample analysis. Total procedural blanks were 10 pg Pb. All analytical techniques were modified from Housh and Bowring (1991).

In the sulfur isotope analyses, the sample is combusted at about 1,100°C in a stream of pure oxygen to produce  $SO_2$  gas (e.g., Thode et al., 1961). The  $^{34}S/^{32}S$  ratio of the  $SO_2$  is

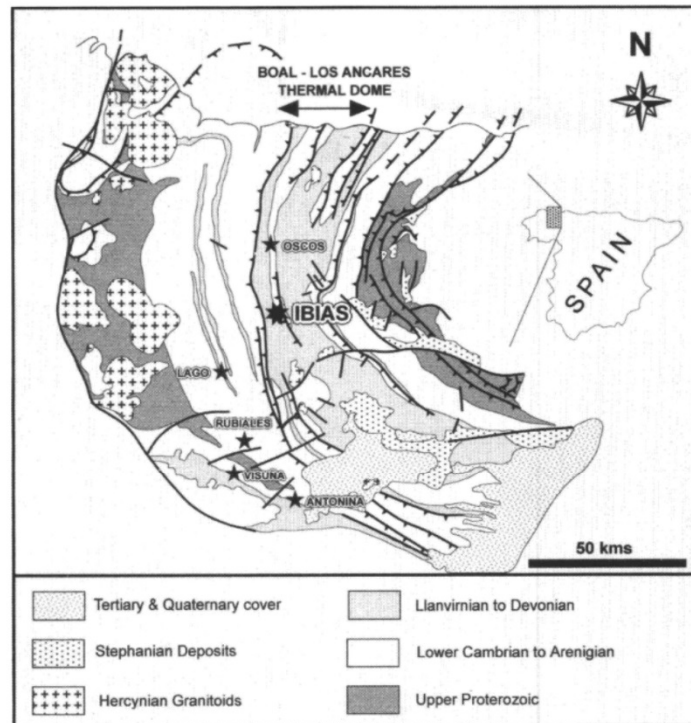


FIG. 1. Geologic sketch map of the West Asturian-Leonese zone in the Iberian Variscan belt showing the location of the Ibias gold vein system. Selected base metal and gold deposits are also shown for reference. Cambrian stratiform Pb-Zn lenses: Visuña; late Variscan Pb-Zn veins and remobilized Pb-Zn deposits: Rubiales, Antonina, and Lago; Variscan Au vein mineralizations: Oscos.

determined on a VG micromass gas source stable spectrometer (model 903).

### Results and Interpretation

The lead isotope data differentiated between the galenas and sulfosalts are presented in Table 1 and Figure 3. Galenas of stage 3 have lead ratio ranges of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.01$  to  $18.19$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.66$  to  $15.91$ , and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.16$  to  $39.01$ . In contrast, sulfosalts of stage 4 have ratios of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.23$  to  $18.55$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.68$  to  $16.08$ , and in  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.45$  to  $39.75$ .

Galenas and sulfosalts are arranged along steep linear trends in  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  plots (Fig. 3). Compared with the Stacey and Kramers (1975) model growth curves, the isotopic compositions of all the Pb-bearing minerals are more radiogenic. Model ages obtained by applying the model of Stacey and Kramers (1975) are either too old ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) or too young ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ).

The linear relationships may be interpreted in several ways:

1. The linear array resulted from isotopic evolution from a single source of known age. In this case, the mineralization age of the suite of uranium-free minerals can be calculated knowing the slope of the observed array.

2. The linear array may have been produced as the result of a two-stage growth history by the mixing of lead from two different sources having quite separate isotopic histories. A mineralization age could be obtained from such a mixing line isochron (Andrew et al., 1984) if the age, initial isotopic ratios, and parent-daughter ratios of the two sources are known. However, only in ideal circumstances can the character of sources be specified to this degree. More commonly, only upper or lower limits can be placed on the age of a possible mixing line isochron by considering various geologically plausible sources.

3. Finally, an alternative explanation is that the linear arrays lack any age significance, and instead, represent mixing lines between different lead reservoirs which evolved from distinct long-lived environments. This alternative looks more defensible given the polyphasic mineralization history and the unrealistic model ages obtained by applying the model of Stacey and Kramers (1975).

### Galenas

The data presented in Table 1 and Figure 3 show that the lead isotope compositions can be explained in terms of variable mixtures of two end-member sources or reservoirs. The less radiogenic end member may result from the remobiliza-



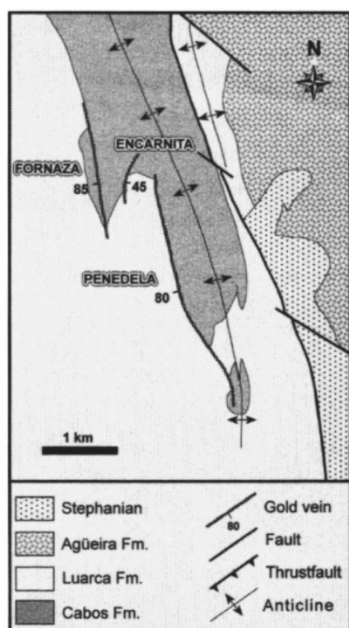


FIG. 2. Geologic map of the Ibias area indicating the gold vein system. Names of the major veins: Penedela, Encarnita, and Fornaza. The lower Paleozoic succession in the area consists of a thick sequence of siliciclastic rocks represented by the Cabos, Luarca, and Agüeira Formations. The Stephanian quartzitic conglomerates lie unconformably over this succession.

tion of the regional low-grade Cambrian mineralizations (Ribera et al., 1992; Tornos et al., 1996). This remobilization could result from pressure solution processes assisted by the coeval high thermal flow of the Boal-Los Ancares thermal dome. The lead isotope composition of these Zn-Pb occurrences was preserved throughout the Variscan tectonic events, thus suggesting a reworking process of the Cambrian lead. Leaching of diagenetic carbonate-hosted Zn-Pb mineralization of lower Cambrian age was a likely source for the sulfur and lead, and possibly for most of the metals of the Rubiales ore deposit (Tornos and Arias, 1993) and the Antonina ore deposit (Tornos et al., 1996). Similarly, most of the Variscan and Permo-Triassic Pb-Zn deposits of Sardinia are largely the result of remobilized Pb from Cambrian ores (e.g., Boni and Köppel, 1985; Ludwig et al., 1989). Brevart et al. (1982) pointed out that in the Montagne Noire the late Variscan Pb-Zn veins have Pb isotope compositions similar to those of the Cambrian age strata-bound deposits, indicating that lead from the Cambrian deposits was deposited in veins by late Variscan fluids (Fig. 3).

The more radiogenic end member is less constrained. We suggest that a possible source could be envisaged in the hydrothermally leached lower Paleozoic clastic sedimentary rocks. Black shales in the sedimentary pile could be the source of the highly radiogenic values, because black shales are known to be enriched in radiogenic elements (e.g., Meyers et al., 1992; Kesler et al., 1994). This is in agreement with the existence of a special association with Fe-Mn-rich

minerals in the Ibias gold vein system that probably derived from the leaching of ironstone intercalations in the black shales. Lead isotope data of three additional galenas from the Ocoscos gold vein system and the Lago Pb-Zn vein deposit (Table 2 and Fig. 1) plot in the array of the Ibias galenas (Fig. 3). These mineralizations have the same host rocks and possibly a common lead source.

#### Sulfosalts

Lead isotope data presented in Table 1 and Figure 3 may also be interpreted as a mixture of two end-member sources. The less radiogenic end member could well reflect leaching of the basement. Feldspar-rich sediments of lower Cambrian age can be an additional source of lead. Another possibility is that igneous rocks of the Boal-Los Ancares thermal dome that probably supplied heat for hydrothermal circulation may have also supplied much of the Pb in the gold veins. In summary, a substantial or even dominant portion of Pb may be scavenged from nearby surrounding igneous and sedimentary rocks in a broad area of several kilometers. This signature is characteristic of most of the Variscan veins in western Europe (e.g., Brevart et al., 1982; Köppel, 1983; Ludwig et al., 1989; Marcoux and Møelo, 1991; Boni et al., 1992; Fig. 3).

The more radiogenic end member in the sulfosalts could be the same as for the galenas. Thus, in Figure 3, galenas and sulfosalts are plotted in two parallel linear arrays. The source of the highly radiogenic values may be black shales of the sedimentary pile, a local source from the host rocks.

#### Lead and sulfur relationships

Pb-bearing minerals of the Ibias gold vein system have heavy sulfur, with values between 17.1 and 18.7 per mil  $\delta^{34}\text{S}$  for galenas and between 9.7 and 15.7 per mil sulfosalts (Table 1). The heavy  $\delta^{34}\text{S}$  signature excludes an igneous source, pointing instead to a sedimentary source. The presence of pyrite-rich black shales in the host rock of the mineralization

TABLE 1. Isotopic Data for the Ibias Gold Vein System (NW Spain)

Sample no.	Vein	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)
Stage 3: Galenas					
IB-36	Penedela	18.05	15.72	38.38	18.7
IB-37	Penedela	18.19	15.91	39.01	18.7
IB-38	Penedela	18.08	15.75	38.51	17.4
IB-39	Penedela	18.09	15.77	38.57	17.1
PS-1	Penedela	18.01	15.66	38.16	17.5
IB-69	Encarnita	18.02	15.76	38.19	
Stage 4: Sulfosalts					
IB-59	Penedela	18.25	15.69	38.45	15.7
IB-60	Penedela	18.38	15.85	39.01	15.8
IB-63	Penedela	18.23	15.68	38.44	
IB-64	Penedela	18.55	16.08	39.75	
PS-17	Penedela	18.42	15.87	39.02	9.7
PS-18	Penedela	18.36	15.88	39.15	11.9

Samples analyzed at Geochron Laboratories; analytical precision is  $\pm 0.05\%$  for Pb isotope analyses and  $\pm 0.2$  per mil for S isotope analyses

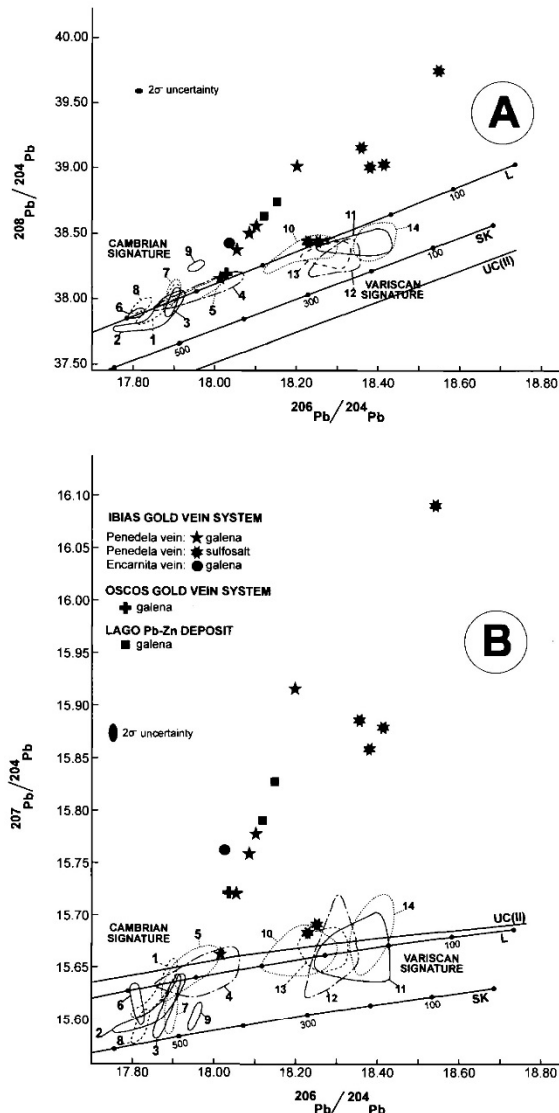


FIG. 3.  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (A) and  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (B) diagrams for Pb-bearing minerals from the Ibias gold vein system, the Oscos gold vein system, and the Lago Pb-Zn vein deposit. Growth curves of Stacey and Kramers (1975) (SK) and for the upper crust (UC) from model II of Zartman and Doe (1981), and the two-stage Pb evolution model proposed by Ludwig et al. (1989) (L) for Sardinia are shown for reference. Selected base metal and gold deposits, and granitic rocks from the southern European Variscan belt are also shown for reference. Cambrian stratiform Pb-Zn lenses: (1) Sardinia, Italy (Boni and Köppel, 1985; Ludwig et al., 1989), (2) Montagne Noire, France (Brevart et al., 1982), (3) Visuña, Spain (Tornos et al., 1996); Permo-Triassic paleokarst: (4) Sardinia, Italy (Boni and Köppel, 1985; Ludwig et al., 1989); late Variscan Pb-Zn veins and remobilized Pb-Zn deposits: (5) Sardinia, Italy (Ludwig et al., 1989), (6) Montagne Noire, France (Brevart et al., 1982), (7) Rubiales, Spain (Tornos and Arias, 1993), (8) Antouina, Spain (Tornos et al., 1996), and (9) Les Borderies, France (Marcoux et al., 1988); Variscan Au and Pb-Zn veins and skarn deposits: (10) Sardinia, Italy (Boni and Köppel, 1985; Ludwig et al., 1989), (11) Montagne Noire, France

TABLE 2. Isotopic Data for Variscan Veins from Northwestern Spain

Sample no.	Mineral	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)
Oscos gold vein system					
OS-67	Galena	18.03	15.72	38.42	
Lago Pb-Zn vein deposit					
LA-77	Galena	18.11	15.78	38.63	21.6
LA-78	Galena	18.15	15.82	38.75	20.0

Samples analyzed at Geochron Laboratories; analytical precision  $\pm 0.05\%$  for Pb isotope analyses and  $\pm 0.2$  per mil for S isotope analyses

suggests that these rocks may have been an appropriate source of sulfur.

The correlation between lead and sulfur isotope compositions of galenas and sulfosalts shows that the lightest sulfur is associated with the most radiogenic lead (Fig. 4). This relationship suggests that lead and sulfur were derived either from the same solution or from two solutions with different end-member compositions but containing both components mixed at Ibias. The progressive change from the unradiogenic lead and isotopically heavy sulfur to the more radiogenic lead and isotopically lighter sulfur in the galena was previously reported in Mississippi Valley-type deposits (e.g., Sverjensky et al., 1979; Sverjensky, 1981). This correlation can be shown at a crystal scale (e.g., Sverjensky, 1981; Crocetti and Holland, 1989). Foley and Ayuso (1994) reported that the Pb isotope compositions of paragenetically early galenas associated with gold-rich mineralization in the North Amethyst vein system (Colorado) are relatively unradiogenic compared to the compositions of galenas formed later during Ag and base metal mineralization.

#### Discussion and Conclusions

The Ibias data trends should be interpreted as mixing lines, not isochrons; the Pb-bearing minerals must have been derived from two distinct sources having different lead isotope compositions and most likely also having different U/Th/Pb compositions. The isotopic data indicate dominantly crustal lead in all suites, with the analyses of the less radiogenic end member plotting well above the upper crustal growth curve of Zartman and Doe (1981) (Fig. 3).

The Pb isotope heterogeneity of the Ibias Au-vein system results from a polyphase history consisting of several successive parageneses. A detailed paragenetic study has served to distinguish four stages, each of which is the result of a specific metallogenic process with its own Pb isotope composition. Thus, galenas of stage 3 have lower lead isotope ratios than sulfosalts of stage 4.

The lead isotope composition of the galenas was derived from the mixing of Cambrian lead with increasing amounts of more radiogenic lead, probably from the enclosing sedi-

(Brevart et al., 1982), and (12) Salsigne, France (Le Guen et al., 1992); K feldspars from granites: (13) Sardinia, Italy (Ludwig et al., 1989; Boni et al., 1992) and (14) Massif Central, France (Michard-Vitrac et al., 1981).



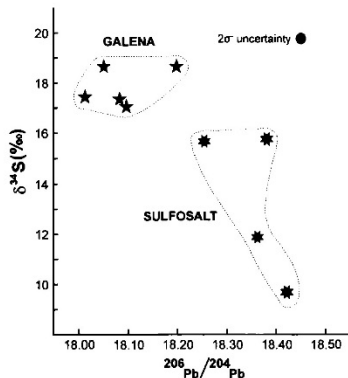


FIG. 4. Correlation between the lead and sulfur isotopic compositions of galena and sulfosalts from the Penedela gold vein of the Ibias deposit.

mentary sequence. Remobilization of lead from preexisting orebodies played an important role during the formation of many deposits (e.g., Marcoux et al., 1988; Marcoux and Möelo, 1991; Boni et al., 1992; Tornos and Arias, 1993; Tornos et al., 1996).

The sulfosalts are more radiogenic, and the lead apparently was derived from leaching of basement, feldspar-rich sedimentary rocks or surrounding igneous rocks. This less radiogenic end member was mixed with a radiogenic lead probably derived from the black shales of the host sequences. The Variscan signature displayed by the less radiogenic end member for sulfosalts is characteristic of most of the Variscan veins and skarns in western Europe (e.g., Brevart et al., 1982; Köppel, 1983; Ludwig et al., 1989; Marcoux and Möelo, 1991; Boni et al., 1992).

The less radiogenic end member of the galenas and sulfosalts define a field which overlaps the model growth curve for Sardinia proposed by Ludwig et al., (1989). This model presents Pb isotope compositions with  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios consistently higher than those predicted by the Stacey and Kramers (1975) crustal Pb evolution models (Fig. 3). Several authors have provided geochemical evidence for the existence of a geologic province in southwestern Europe characterized by this radiogenic trend (e.g., Brevart et al., 1982; Köppel, 1984; Boni et al., 1992; Sinclair et al., 1993; Arribas and Tosdal, 1994).

The simplest genetic model that explains both the geologic observations and the isotopic data presented here involves hydrothermal convection through the Boal-Los Ancares thermal dome. High regional temperatures associated with intrusion of late Variscan granites would provide the energy for activation of hydrothermal cells and thus a feasible mechanism for the leaching and transport of metals.

The Pb isotope data of the Ibias gold vein system is consistent with the crustal evolution and related mineralization of southern Europe. The only difference is the presence of a local radiogenic lead source, probably the black shales of the Ordovician host rocks enriched in U and Th, in the Ibias Pb isotope composition.

### Acknowledgments

The authors thank R. Ayuso and A. Arribas, Jr., for detailed revision of the manuscript, and to D. Brown, F. Tornos, and A. Martín-Izard for their helpful comments. This work was supported by the Scientific and Technical Research Foundation of Asturias (FICYT) under grant PA-MAT/91-3. Two *Economic Geology* referees are thanked for constructive reviews.

February 28, November 1, 1996

### REFERENCES

- Andrew, A., Godwin, C.I., and Sinclair, A.J., 1984, Mixing line isochrons: A new interpretation of galena lead isotope data from southeastern British Columbia: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 79, p. 919–932.
- Arias, D., Corretgé, L.G., Suárez, O., Villa, L., Cuesta, A., and Fernández-Suárez, J., 1993, Gold and base-metal vein mineralization and associated silicate bodies in the Ibias area (Asturias, NW Spain): *Chronique de la Recherche Minière*, v. 513, p. 25–36.
- Arribas, A., Jr., and Tosdal, R.M., 1994, Isotopic composition of Pb in ore deposits of the Betic Cordillera, Spain: Origin and relationship to other European deposits: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 89, p. 1074–1093.
- Bastida, F., Martínez-Catalán, J.R., and Pulgar, J.A., 1986, Structural, metamorphic and magmatic history of the Mondoñedo nappe (Hercynian belt, NW Spain): *Journal of Structural Geology*, v. 8, p. 415–430.
- Boni, M., and Köppel, V., 1985, Ore-lead isotope pattern from the Iglesias-Sulcis area (SW Sardinia) and the problem of remobilization of metals: *Mineralium Deposita*, v. 20, p. 185–193.
- Boni, M., Iannace, A., Köppel, V., Früh-Green, G., and Hausmann, W., 1992, Late to post-Hercynian hydrothermal activity and mineralization in southwest Sardinia (Italy): *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 87, p. 2113–2137.
- Brevart, O., Dupré, B., and Allègre, C.J., 1982, Metallogenic provinces and the remobilization process studied by lead isotopes: Lead-zinc ore deposits from the southern Massif Central, France: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 77, p. 564–575.
- Cameron, A.E., Smith, D.H., and Walker, R.L., 1969, Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead: *Anales Chemica*, v. 41, p. 525–526.
- Croce, C.A., and Holland, H.D., 1989, Sulfur-lead isotope systematics and the composition of fluid inclusions in galena from the Viburnum Trend, Missouri: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 84, p. 2196–2216.
- Fernández-Suárez, J., 1994, Petrología de los granitos peraluminicos y metamorfismo de la banda Boal-Los Ancares: Unpublished Ph.D. thesis, University of Oviedo, 418 p.
- Foley, N.K., and Ayuso, R.A., 1994, Lead isotope compositions as guides to early gold mineralization: The North Amethyst vein system, Creede district, Colorado: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 89, p. 1842–1859.
- Housh, T., and Bowring, S.A., 1991, Lead isotopic heterogeneities within alkali feldspars: Implications for the determination of initial lead isotopic compositions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2309–2316.
- Kesler, S.E., Cumming, G.L., Krstic, D., and Appold, M., 1994, Lead isotope geochemistry of Mississippi Valley-type deposits of the southern Appalachians: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 89, p. 307–321.
- Köppel, V., 1983, Summary of lead isotope data from ore deposits of the eastern and southern Alps: Some metallogenic and geotectonic implications, in Schneider, H.J., ed., *Mineral deposits of the Alps and of the Alpine epoch in Europe*: Heidelberg, Springer Verlag, p. 162–169.
- 1984, Lead isotopes as tracers of the origin of metals in ore deposits and of the evolution of continental crust: Examples from western and central Europe: *International Geologic Congress, 27th, Moscow, 1984, Proceedings*, v. 12, p. 53–82.
- Le Guen, M., Lescuyer, J.L., and Marcoux, E., 1992, Lead-isotope evidence for a Hercynian origin of the Salsigne gold deposit (southern Massif Central, France): *Mineralium Deposita*, v. 27, p. 129–136.
- Ludwig, K.R., Vollmer, R., Turi, B., Simmons, K.P., and Perna, G., 1989, Isotopic constraints on the genesis of base-metal ores in southern and central Sardinia: *European Journal of Mineralogy*, v. 1, p. 657–666.
- Marcoux, E., and Möelo, Y., 1991, Lead isotope geochemistry and paragenetic study of inheritance phenomena in metallogenesis: Examples from base metal sulfide deposits in France: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 86, p. 106–120.



- Marcoux, E., Möelo, Y., Picot, P., and Baubron, J.C., 1988, Evolution minéralogique et isotopique (Pb) du filon sulfuré complexe des Borderies (Puy-de-Dôme, France): Implications métallogéniques: *Mineralium Deposita*, v. 23, p. 58–70.
- Martínez-Catalán, J.R., Pérez-Estaín, A., Bastida, F., Pulgar, J.A., and Marcos, A., 1990, West Asturian-Leonese zone: Structure, in Dallmeyer, R.D., and Martínez-García, E., eds., *Pre-Mesozoic geology of Iberia*: Heidelberg, Springer Verlag, p. 103–114.
- Martínez-Catalán, J.R., Hacar, M.P., Villar, P., Pérez-Estaín, A., and González-Lodeiro, F., 1992, Lower Paleozoic extensional tectonics in the limit between the West Asturian-Leonese and central Iberian zones of the Variscan fold-belt in NW Spain: *Geologische Rundschau*, v. 81, p. 545–560.
- Meyers, P.A., Pratt, L.M., and Nagy, B., 1992, Introduction to geochemistry of metalliferous black shales: *Chemical Geology*, v. 99, p. vii–xi.
- Michard-Vitrac, A., Albarede, F., and Allègre, C.J., 1981, Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis: *Nature*, v. 291, p. 460–464.
- Parrish, R.R., Roddick, J.C., Loveridge, W.D., and Sullivan, R.W., 1987, Uranium-lead analytical techniques at the geochronology laboratory, Geological Survey of Canada: Canada Geological Survey, *Radiogenic Age and Isotopic Studies: Report 1*, p. 3–7.
- Pérez-Estaín, A., Bastida, F., Martínez-Catalán, J.R., Gutiérrez-Marco, A., Marcos, A., and Pulgar, J.A., 1990, West Asturian-Leonese zone: Stratigraphy, in Dallmeyer, R.D., and Martínez-García, E., eds., *Pre-Mesozoic geology of Iberia*: Heidelberg, Springer Verlag, p. 92–102.
- Ribera, F., Tornos, F., and Locutura, J., 1992, Las mineralizaciones estratoides de Zn-Pb en la Serie de Vegadeo en la zona de Ponferrada (León, España): *Geogaceta*, v. 11, p. 12–14.
- Sinclair, A.J., Macquar, J.C., and Rouvier, H., 1993, Re-evaluation of lead isotopic data, southern Massif Central, France: *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 122–128.
- Stacey, J.S., and Kramers, J.D., 1975, Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 26, p. 207–221.
- Suárez, O., Corretgé, L.G., and Martínez, F.J., 1990, West Asturian-Leonese zone: Distribution and characteristics of Hercynian metamorphism, in Dallmeyer, R.D., and Martínez-García, E., eds., *Pre-Mesozoic geology of Iberia*: Heidelberg, Springer Verlag, p. 129–133.
- Sverjensky, D.A., 1981, The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri: *Economic Geology*, v. 76, p. 1848–1872.
- Sverjensky, D.A., Rye, D.M., and Doe, B.R., 1979, The lead and sulfur compositions of galena from a Mississippi Valley-type deposit in the New Lead Belt, southeast Missouri: *Economic Geology*, v. 74, p. 149–153.
- Thode, H.G., Monster, J., and Dunford, H.B., 1961, Sulfur isotope geochemistry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 25, p. 159–174.
- Tornos, F., and Arias, D., 1993, Sulphur and lead isotope geochemistry of the Rubiales Zn-Pb ore deposit (NW Spain): *European Journal of Mineralogy*, v. 5, p. 763–773.
- Tornos, F., Ribera, F., Shepherd, T., and Spiro, B., 1996, The geological and metallogenic setting of stratabound carbonate-hosted Zn-Pb mineralizations in the West Asturian-Leonese zone (NW Spain): *Mineralium Deposita*, v. 31, p. 27–40.
- Villa, L., Arias, D., Suárez, O., and Corretgé, L.G., 1993, Distribución y caracterización del oro libre y refractario presente en los filones de cuarzo-arsenopirita de las minas de Penedela, Fornaza y Río de Porcos (límite entre Lugo y Asturias): *Cuaderno Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, v. 18, p. 81–88.
- Zartman, R.E., and Doe, B.R., 1981, Plumbotectonics: The model: *Tectonophysics*, v. 75, p. 135–162.





## **9. COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL AZUFRE**

Se realizaron 55 análisis isotópicos de azufre de los sulfuros metálicos de las mineralizaciones del cinturón de Ibias – Oscos (fig. 1), de los cuales 16 eran de pirita, 7 de arsenopirita, 16 de esfalerita, 11 de galena y 5 de sulfosales. Además, también se analizaron 11 piritas de la roca de caja. Los análisis isotópicos de azufre fueron realizados en los laboratorios del SURRC (Glasgow, Escocia) y en Geochron Laboratories (Cambridge, Massachusetts). El error analítico es menor de +/- 0,2 por mil.

Los resultados analíticos se presentan en las tablas 7 a 10 y en el gráfico 10. Todos los valores corresponden a azufre pesado, con  $\delta^{34}\text{S}$  en un rango de 9,7 a 20,6 por mil. Los resultados de los isotopos de azufre de cada fase metálica reflejan la historia polimetálica de estas mineralizaciones.

### **9.1. Isótopos de azufre de la segunda etapa**

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de la pirita varían entre 14,9 y 19,9 por mil, con un valor medio de 17,3 por mil (n=16); mientras que, la arsenopirita se mueve en un rango de 13,2 a 17,3 por mil, con una media de 15,8 por mil (n=7) (tabla 7).

Se observa una gran homogeneidad isotópica, lo que implica unas condiciones de equilibrio isotópico a nivel del estadio 2. Así, para los tres pares de pirita-arsenopirita de las venas de Penedela tenemos valores de  $\Delta\text{py-asp}$  que varían entre -0,2 y 0,3 por mil (tabla 7). El factor de fraccionamiento pirita –  $\text{H}_2\text{S}$  en equilibrio (Ohmoto y Rye, 1979) sería de -1 por mil a 340°C, temperatura determinada para las inclusiones fluidas del



cuarzo asociado (tabla 1). El fraccionamiento en equilibrio de arsenopirita – H<sub>2</sub>S se asume similar (Layne *et al.*, 1999).

Tomando conjuntamente la composición isotópica de azufre, el estudio de inclusiones fluidas y la composición mineralógica, podemos concluir que el azufre en el fluido hidrotermal estaría esencialmente como H<sub>2</sub>S. Así,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  variaría entre 12,2 y 18,9 por mil, pudiendo considerarse como la composición isotópica del azufre del fluido hidrotermal. Este estrecho rango de variación isotópica sería indicativo de que estamos ante una fuente homogénea de azufre; o bien, si existieron fuentes distintas, se produjo una mezcla muy eficiente en el fluido hidrotermal.

La piritita diagenética de la roca de caja presenta valores de  $\delta^{34}\text{S}$  que varían entre 8,3 y 21,2 por mil (n=11) (tabla 10). Se trata de una piritita isotópicamente muy pesada, similar a la de la roca encajante del yacimiento de Navan (Irlanda), cuya edad es también Paleozoico Inferior (Anderson *et al.*, 1989; Boyce *et al.*, 1993).

La lixiviación del azufre de las pirititas diagenéticas de la zona de Ibias–Oscos sería consistente con la signatura isotópica de “azufre pesado” que presentan la piritita y arsenopirita del estadio 2 de Ibias.

MUESTRA	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{aspy}}$	$\delta_{\text{py-aspy}}$	Inclusiones (°C)
DDH-1-4	17,5	17,3	0,2	320-360
DDH-1-5	16,7	17,0	-0,3	
DDH-1-9	16,5	16,8	-0,3	
DDH-1-12	16,4			
DDH-1-13A	15,6			
DDH-1-13B	16,0			
DDH-1-15	15,7			
DDH-2-6A	14,9			
DDH-2-8		14,8		
DDH-2-9		15,7		
DDH-2-10	16,3			
DDH-2-12	17,1			
DDH-3-5	18,5			
DDH-3-10A	18,6			
DDH-3-10B	19,1			
DDH-7-2	19,3			
DDH-8-1		16,2		
DDH-8-3		13,2		
FO-44	19,9			
FO-45	19,6			

*Tabla 7. Datos isotópicos de azufre de los sulfuros de la segunda etapa y resultados de inclusiones fluidas en cuarzos asociados a la mineralización metálica.*



## 9.2. Isótopos de azufre de la tercera etapa

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de la esfalerita varían entre 16,4 y 20,6 por mil, con un valor medio de 19,3 por mil ( $n=16$ ); mientras que, la galena se mueve en un rango de 17,0 a 18,7 por mil, con una media de 17,7 por mil ( $n=11$ ) (tabla 8).  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{gl}}$  sugiere que el fraccionamiento isotópico de azufre del sistema mineralizador ha alcanzado el equilibrio (Ohmoto y Rye, 1979). Usando los pares de isótopos de azufre esfalerita-galena, de acuerdo con las ecuaciones de Ohmoto y Rye (1979), se obtienen temperaturas de formación para estos sulfuros de entre 254 y 379°C, con un error posible de +/- 45°C. Estos valores correlacionan bien con las temperaturas obtenidas en las inclusiones fluidas de los cuarzos asociados a los sulfuros (tabla 8). Así se obtienen temperaturas de homogeneización de entre 220 y 340°C y salinidades de entre 5 y 10% NaCl equivalente en peso, atrapadas a presiones de entre 250 y 1.000 bares.

De acuerdo con los resultados del estudio de inclusiones fluidas y la geotermometría de isótopos de azufre, la esfalerita y la galena de la tercera etapa se habrían formado a temperaturas de entre 250 a 350°C y 0,5 kilobares de presión (fig. 11). Asumiendo una temperatura media de deposición de 300°C, los factores de fraccionamiento isotópico para esfalerita y galena con respecto al  $\text{H}_2\text{S}$  serían de 0,3 y -1,9 por mil, respectivamente, usando los datos compilados por Ohmoto y Rye (1979).

El campo composicional de los fluidos hidrotermales en el diagrama  $\text{pH}-f_{\text{O}_2}$  caería completamente dentro de la región dominada por la presencia de  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ ; lo que significa que,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \cong \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ . De esta manera, la composición isotópica total de los fluidos

hidrotermales variaría entre 16,1 y 20,6 por mil, reflejando una fuente enriquecida en  $^{34}\text{S}$  de origen cortical. El origen de este azufre podría ser el mismo que el de la segunda etapa; esto es, el lixiviado de pirita diagenética de las rocas de caja. Una posible fuente adicional de azufre la podríamos tener en las disseminaciones de pirita y esfalerita existente en los carbonatos del Cámbrico Inferior (Tornos *et al.*, 1996).

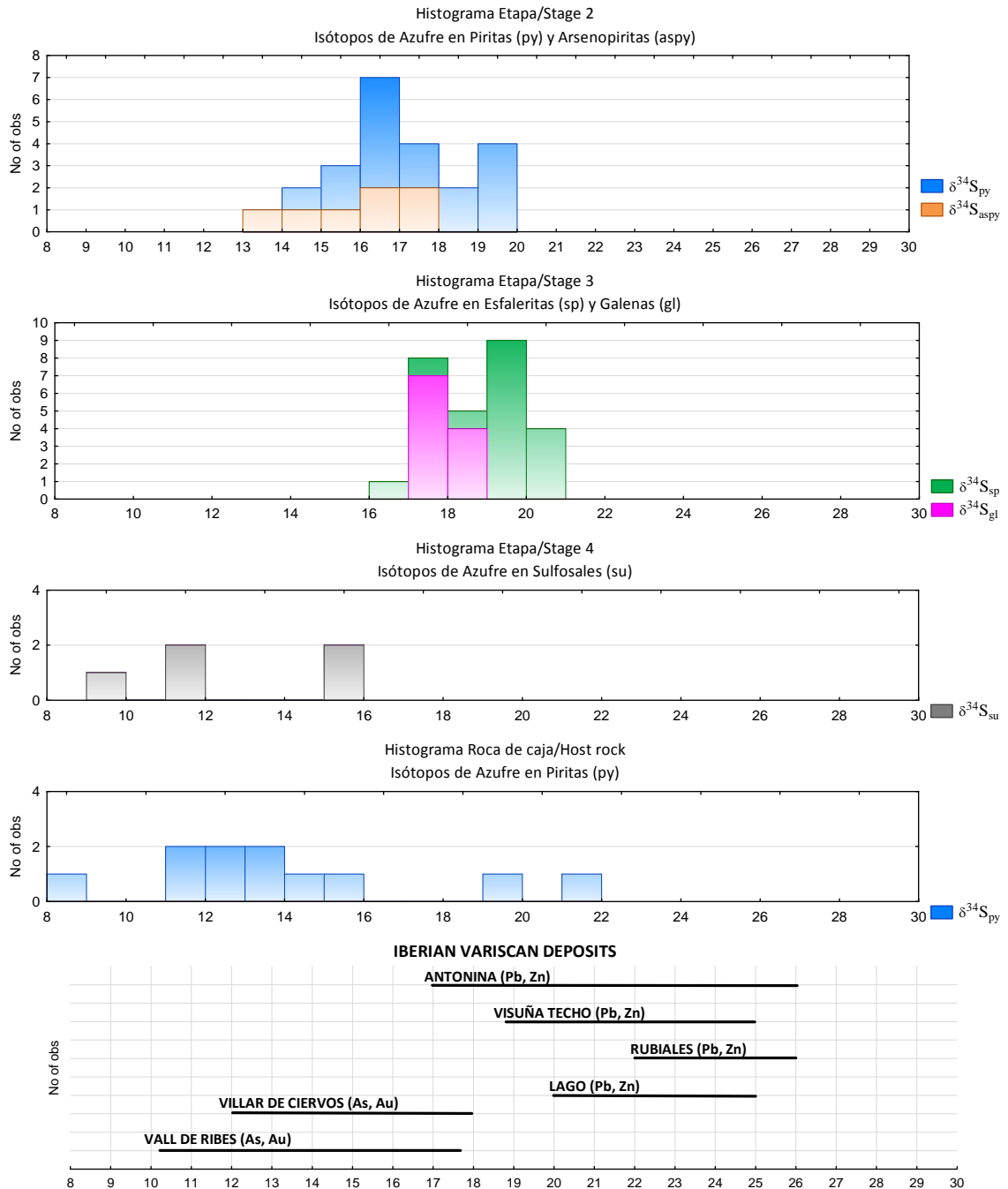


Figura 10. Distribución de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfuros de la zona de Ibias y su comparación con otras mineralizaciones del Orógeno Varisco Ibérico. Referencias: Antonina (Tornos et al., 1996); Visuña techo (Tornos et al., 1996); Rubiales (Tornos y Arias, 1993); Lago (Arias et al., 1997); Villar de Ciervos (Ribera et al., 1992); Vall de Ribes (Ayora et al., 1992).

MUESTRA	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sp}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{gl}}$	$\delta_{\text{sp-gl}}$	°C Isotop.	°C Inclusión.
PS-1	19,8	17,5	2,3	287	220-300
PS-3	19,7	17,1	2,6	254	
PS-21	19,3	17,1	2,2	300	240-300
PS-36	20,4	18,7	1,7	379	280-340
PS-37		18,7			
PS-38	19,9	17,4	2,5	264	
PS-40		17,0			
DDH-2-6B	16,4				
DDH-7-1	17,4				
EN-33	19,6	17,6	2,0	328	260-320
EN-34	19,1				
EN-35	19,0				
EN-52	18,6				
EN-85		18,3			
OS-9	19,6	17,3	2,3	287	
OS-46	20,6	18,4	2,2	300	260-340
OS-47	20,4				
OS-48	19,3				
OS-49	20,3				

*Tabla 8. Datos de isótopos de azufre de sulfuros de la tercera etapa, geotermometría isotópica y resultados de inclusiones fluidas.*



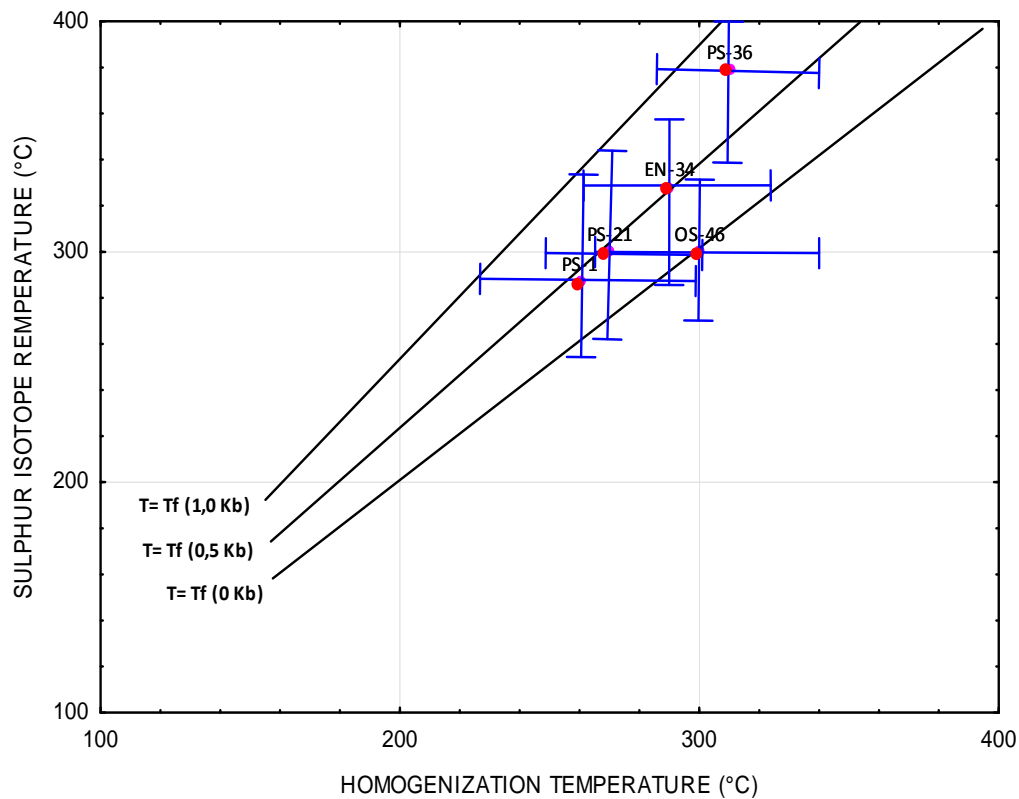


Figura 11. Comparación entre las temperaturas obtenidas a partir de isótopos de azufre (de acuerdo con la ecuación de Ohmoto y Rye, 1979) con las derivadas de la homogeneización de inclusiones fluidas en las mineralizaciones del estadio 3, mostrando el correspondientes rango de variación.

### 9.3. Isótopos de azufre de la cuarta etapa

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de las sulfosales varían entre 9,7 y 15,8 por mil, con un valor medio de 12,9 por mil ( $n=5$ ) (tabla 9). Estos minerales muestran un amplio rango de dispersión en su composición isotópica de azufre, siendo los más bajos de todos los sulfuros de Ibias. Esta signatura isotópica es consistente con su procedencia del lixiviado de azufre de la roca de caja, de igual manera a lo propuesto en las etapas segunda y

tercera. Los valores isotópicamente más ligeros podrían ser producidos por el fraccionamiento durante la precipitación de las sulfosales o durante el enfriamiento de los fluidos hidrotermales. Una mezcla de azufre de la roca de caja y azufre magmático podría ser otra posible explicación para el azufre ligero de las sulfosales.

MUESTRA	$\delta^{34}\text{S}_{\text{su}}$	Inclusiones fluidas (°C)
DDH-1-13	9,7	
DDH-1-16	11,4	140-220
DDH-8-1A	15,7	
DDH-8-1B	15,8	
DDH-8-1C	11,9	160-240

Tabla 9. Datos isotópicos de azufre de las sulfosales del estadio 4 y temperaturas de inclusiones fluidas en cuarzo asociado.

MUESTRA	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$
<b>Serie de los Cabos</b>	
Cab-1	19,4
Cab-2	21,2
<b>Pizarras de Luarca</b>	
Luar-1	15,0
Luar-2	11,2
Luar-4	13,0
Luar-5	8,3
Luar-9	11,6
PL-1	14,2
PL-2	12,6
PL-3	13,1
PL-4	12,5

Tabla 10. Isótopos de azufre de las piritas diagenéticas de la roca de caja.



#### 9.4. Discusión

La composición isotópica de azufre de los sulfuros está controlada por la composición isotópica total de azufre de los fluidos hidrotermales, por su temperatura, condiciones Eh y pH, y tipo de depósito (Rye y Ohmoto, 1974; Ohmoto y Rye, 1979; Ohmoto, 1986). El primer parámetro depende de las características de la fuente de los fluidos hidrotermales; mientras que, los últimos están ligados al lugar del depósito. De acuerdo con estas consideraciones, el estrecho rango en los isótopos de azufre que muestran los sulfuros de las mineralizaciones de Ibias de los tres estadios, junto con los datos de las inclusiones fluidas y los estudios paragenéticos, nos indican que los fluidos hidrotermales estaban dominados por H<sub>2</sub>S.

Como ocurre con las mineralizaciones auríferas de Ibias, la mayor parte de los depósitos mesotermiales de oro del orógeno Varisco europeo tienen H<sub>2</sub>S como especie dominante en los fluidos hidrotermales (ej. Boiron *et al.*, 1989; Touray *et al.*, 1989; Ayora *et al.*, 1992). En el campo predominante H<sub>2</sub>S (baja  $f_{O_2}$  y bajo pH) los sulfuros formados muestran valores de  $\delta^{34}S$  similares a los del total de azufre  $\delta^{34}S_{ES}$ .

La presencia de isótopos pesados de azufre en la composición de los fluidos hidrotermales es consistente con el lixiviado de este elemento de la roca de caja. La principal fuente de azufre sería la pirita diagenética presente en la Serie de Los Cabos y en las Pizarras de Luarca, que presentan valores de  $\delta^{34}S$  en un rango de entre 8,3 y 21,2 por mil (fig. 10 y tabla 10). Este proceso de lixiviación ha sido explicado por Poulson y Ohmoto (1989), quienes señalan que durante el metamorfismo regional de series

pelíticas con sulfuros de hierro se producen fluidos ricos en H<sub>2</sub>S. Así, la pirita se transforma en pirrotina más azufre, el cual se incorpora a los fluidos metamórficos. Una fuente similar de azufre ha sido propuesta para las venas de arsenopirita-oro de Villar de Ciervos (Ribera *et al.*, 1992) y para el distrito aurífero de Vall de Ribes en el Pirineo oriental (Ayora *et al.*, 1992). En ambos casos, la arsenopirita presenta isótopos de azufre pesado, con un  $\delta^{34}\text{S}$  en un rango de entre 12,4 y 17,9 por mil (fig. 10), siendo la roca de caja sedimentos siliciclásticos cambro-ordovícicos, como en el caso de las mineralizaciones de Ibias.



El trabajo completo sobre la evolución isotópica del azufre en las mineralizaciones de Ibias se adjunta a continuación:

Arias, D.; Corretgé, L.G.; Suárez, O.; Villa, L.; Gallastegui, G.; Suárez, O; Cuesta, A. (1997).

“A sulphur isotopic study of the Navia gold belt (Spain)”. *Journal of Geochemical Exploration* 59, 1-10.

## A sulphur isotopic study of the Navia gold belt (Spain)

D. Arias<sup>\*</sup>, L.G. Corretgé, L. Villa, G. Gallastegui, O. Suárez, A. Cuesta

*Department of Geology, University of Oviedo, Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo, Spain*

Received 10 December 1996; accepted 4 February 1997

### Abstract

The Navia gold belt is located in the West Asturian–Leonese Zone of the Iberian Variscan Orogen. The host rocks of the mineralization are quartzites, sandstones and black shales of Cambro–Ordovician age. The gold belt extends along 35 km and has five major veins: Penedela, Encarnita, Fornaza, Carmina and S. Jose. The ores belong to at least four associations having contrasting mineralogies and textures. The  $\delta^{34}\text{S}$  values for individual mineral phases reflect the polyphase metallogenic history. The older association (Stage 1) is Fe–Mn-rich and is made up of spessartine, grunerite–dannemorite and quartz, with magnetite, pyrrhotite and chalcopyrite as metallic phases. The mineralization of Stage 1 is followed by the As-rich Stage 2 with quartz, arsenopyrite and pyrite. The  $\delta^{34}\text{S}$  values for pyrite range from 14.9 to 19.9 per mil ( $n = 16$ ), and for arsenopyrite from 13.2 to 17.3 per mil ( $n = 7$ ). The observed isotopic homogeneity likely implies isotopic equilibrium at the scale of the gold vein. Stage 3 contains a coarse-grained base metal sulphide-rich association. The  $\delta^{34}\text{S}$  values for sphalerite range from 16.4 to 20.6 per mil ( $n = 16$ ), and for galena from 17.0 to 18.7 per mil ( $n = 11$ ).  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{gl}}$  suggests that the sulphur isotopic fractionation of the ore-forming system had reached equilibrium. The youngest crosscutting mineral association (Stage 4) consists of Pb–Sb sulphosalts, bornite, electrum and quartz. The  $\delta^{34}\text{S}$  values for sulphosalts range from 9.7 to 15.8 per mil, showing the lightest results of the Navia sulphides.

The relatively tight clustering of  $\delta^{34}\text{S}$  values of the Au-related sulphides, and the results of fluid inclusions and paragenetic studies, can be interpreted to indicate that the hydrothermal fluids of the last three stages were dominated by  $\text{H}_2\text{S}$ . In the  $\text{H}_2\text{S}$  predominant field, sulphide minerals precipitating from solutions would exhibit  $\delta^{34}\text{S}$  values similar to the  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  value of the ore fluid. The heavy  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  of the Navia fluids is consistent with leaching of sulphur from the host rocks. The main sulphur source could be diagenetic pyrite from the siliciclastic rocks of the Cabos and Luarca Formations, which exhibit  $\delta^{34}\text{S}$  values from 8.3 to 21.2 per mil. An additional sulphur-source in Stage 3 would be the leaching of disseminated sphalerite and galena present in Cambrian carbonates.

*Keywords:* gold veins; sulphur isotopes; polyphasic mineralization; Variscan Orogenesis; Spain

### 1. Introduction

The Navia gold belt is located in northwestern Spain (Fig. 1). The mineral resources of this area

were already being mined in prehistoric times, when gold was extracted from the Navia and Ibia rivers (e.g. Fernández Ochoa, 1982; Sánchez Palencia, 1983). Later, during the period of Roman colonization, mining was so highly developed that almost every showing of gold or lead presently known in the Navia belt was worked, as was the case in the

<sup>\*</sup> Corresponding author. Fax: +34 8 510-3103. E-mail: [darias@asturias.geol.uniovi.es](mailto:darias@asturias.geol.uniovi.es)

rest of the northwestern part of the Iberian Peninsula (e.g. Domergue, 1970; Bird, 1984). In 1990, the Exminesa mining company started an exploration project in the Navia gold belt that included detailed mapping and a litho-geochemical study of several mineral showings. This study revealed a set of veins carrying gold and base metals that opens up a new type of exploration target in the whole region. The aim of the present study is to: (1) characterize the sulphur isotopic composition of the mineralization; (2) investigate variations in the isotopic composition of sulphides belonging to different generations; and (3) identify the source of sulphur. In this paper we

present the first set of sulphur isotope data for the Navia gold belt (Table 1).

## 2. Geological setting

The Navia gold belt is located within the Navia and Alto Sil Domain, in the West Asturian–Leonese Zone (WALZ) of the Iberian Variscan Orogen (Marcos, 1973; Pérez Estaún et al., 1990). It shows an arched morphology characterized by the occurrence of small granitoid plutons of the late-Variscan age corresponding to the Boal–Los Ancares thermal

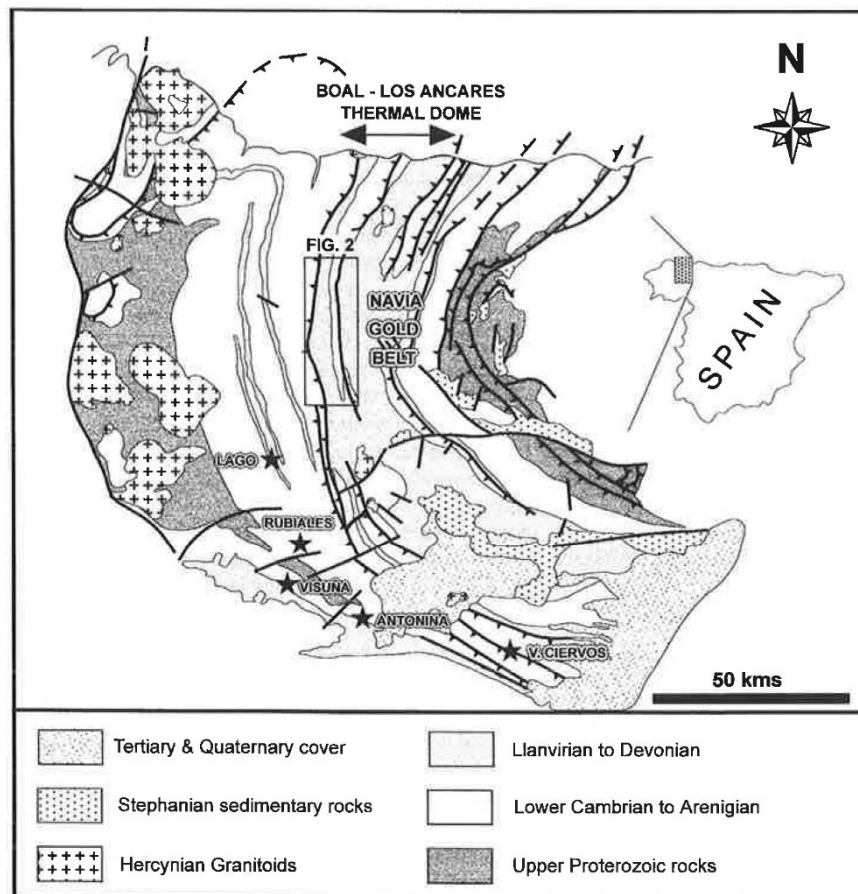


Fig. 1. Geological sketch map of the West Asturian–Leonese Zone extent of mineralized areas and orebodies of Variscan age. Pb–Zn deposits: Rubiales, Visuña, Antonina and Lago. Au vein mineralizations: V. Ciervos.



Table 1  
Sulphur isotope data of sulphide samples of Stage 2, and fluid inclusion temperature in associated quartz, Navia gold belt

Sample No.	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{aspy}}$ (‰)	$\Delta_{\text{py-aspy}}$	Fluid inclusion T (°C)
<i>Penedela vein</i>				
DDH-1-4 <sup>a</sup>	17.5	17.3	0.2	320–360
DDH-1-5 <sup>a</sup>	16.7	17.0	–0.3	
DDH-1-9 <sup>a</sup>	16.5	16.8	–0.3	
DDH-1-12 <sup>a</sup>	16.4			
DDH-1-13A <sup>a</sup>	15.6			
DDH-1-13B	16.0			
DDH-1-15 <sup>a</sup>	15.7			
DDH-2-6A	14.9			
DDH-2-8		14.8		
DDH-2-9		15.7		
DDH-2-10	16.3			
DDH-2-12	17.1			
DDH-3-5	18.5			
DDH-3-10A <sup>a</sup>	18.6			
DDH-3-10B	19.1			
DDH-7-2	19.3			
DDH-8-1		16.2		
DDH-8-3		13.2		
<i>Fornaza vein</i>				
FO-44	19.9			
FO-45	19.6			

py = pyrite; aspy = arsenopyrite.

Samples analyzed at Geochron Laboratories (except <sup>a</sup>: from SURRC). Analytical precision  $\pm 0.2$  per mil.

dome (Suárez et al., 1990; Fernández Suárez, 1994) (Fig. 1). The host rocks of the mineralization are Paleozoic clastic sedimentary rocks belonging to three formations: Cabos Series, Luarca Formation, and Agüeira Formation. The Cabos Series (Lotze, 1958) is a very thick and extensive clastic succession. It is made up of quartzites, sandstones and shales, and its thickness reaches up to 4000 m (Marcos, 1973; Baldwin, 1975). It is Middle Cambrian to Arenigian in age (Pérez Estaún et al., 1990). The Luarca Formation, defined by Barrois (1882), is made up of homogeneous pyrite-rich black shales, with some oolitic ironstones and intercalating volcanoclastic rocks in its lower and middle part. It has an overall thickness of about 1200 m and is Llanvirian–Llandeilian in age (Gutiérrez Marco, 1986). The Agüeira Formation (Marcos, 1970) is composed

of sandstones and shales that frequently display the features of a turbiditic sequence, mainly in the upper part of the formation (Pérez Estaún and Marcos, 1981). Its thickness ranges between 1500 and 3000 m, and is Caradocian in age (Pulgar et al., 1981).

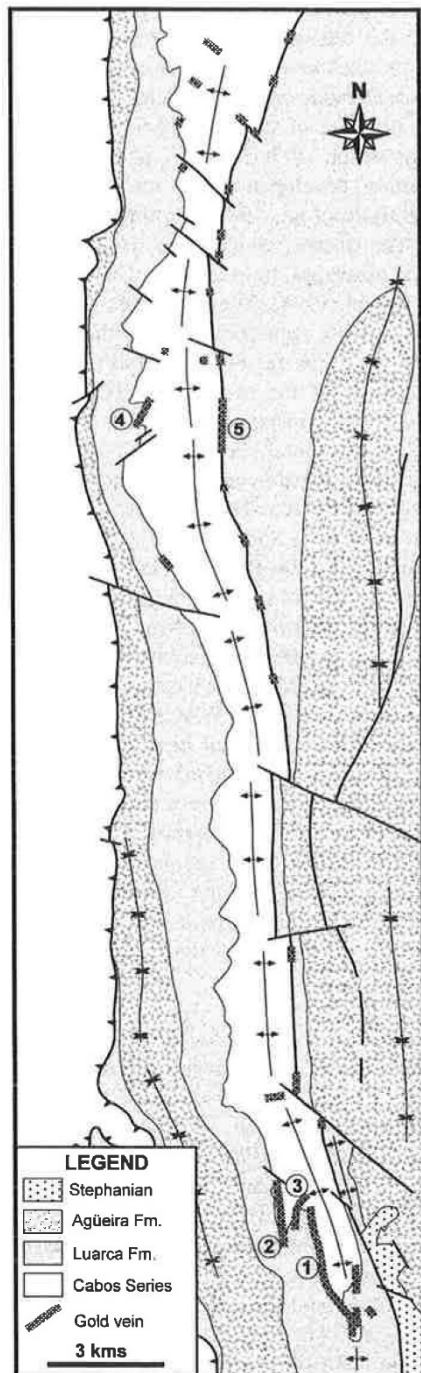
The structure of the Navia gold belt reflects the superimposition of three main phases of Variscan deformation developed under metamorphic conditions (Bastida et al., 1986; Martínez Catalán et al., 1990). The phases, which gave rise to their corresponding cleavages, have an Early Carboniferous age (Pérez Estaún, 1974). The first phase ( $D_1$ ) gave rise to N–S-trending recumbent folds with an associated cleavage ( $S_1$ ). The facing of the folds is toward the external parts of the orogen (E, NE). The second phase ( $D_2$ ) was responsible for the appearance of thrusts, subhorizontal shear zones, and minor structures such as tension gashes, crenulation cleavage ( $S_2$ ) and sheath folds. The third phase ( $D_3$ ) gave rise to large open folds and the local development of an  $S_3$  crenulation cleavage. The late-Variscan stages produced a series of normal longitudinal faults, with associated subhorizontal kink-bands, which are probably related to the gravitational collapse of the Variscan Orogen (Martínez Catalán et al., 1992).

Metamorphism in the WALZ is mainly synkinematic and shows a gradual increase in grade westward (Capdevila, 1969; Suárez et al., 1990), with the Navia gold belt located within the chlorite zone. In this area there is also a thermal metamorphism related to the postkinematic granitoid intrusions of the Boal–Los Ancares thermal dome. The granitoid compositions vary from granites to granodiorites and gabbros (Corretgé et al., 1990; Fernández Suárez, 1994) (Fig. 1).

### 3. Description of the mineralization

The Navia gold belt is located along the San Martín  $D_1$  anticline (Fig. 2). The mineralization is contained in faults and fractures in a dominant NNW-trending belt which follows earlier Variscan structures. The Navia gold belt extends along 35 km and has five major veins: Penedela, Encarnita, Fornaza, Carmina and S. Jose (Fig. 2). The veins may be as long as 3 km and have thicknesses between 0.1 and 10 m. Forty-five rock samples were collected





from this type of vein, and the gold content ranges between 0.6 and 50.4 g/t, with a mean of 12.1 g/t.

The ores of the gold veins belong to at least four associations with contrasting mineralogies and textures (Arias et al., 1993). These four mineral associations are separated by intense brecciation and are confined to steeply dipping faults in silicified quartzites, sandstones and black shales. The ores were brecciated at different stages and show open-space filling textures. The older association (Stage 1) is Fe–Mn-rich and is made up of spessartine, grunerite–dannemorite and quartz, with magnetite, pyrrhotite and chalcopyrite as metallic phases. The mineralization of Stage 1 is followed by the As-rich Stage 2 with quartz, arsenopyrite and pyrite. Both sulphides enclose refractory gold within their mineral lattice (Villa et al., 1992). Stage 3 contains a coarse-grained base metal sulphide-rich association with dark-brown sphalerite, galena, chalcopyrite, pyrite and quartz. The younger crosscutting mineral association (Stage 4) consists of Pb–Sb sulphosalts (boulangerite and jamesonite), bornite, electrum and quartz, with local occurrences of carbonates and chlorite.

#### 4. Sampling and analytical procedures

44 ore samples representative of the Penedela, Encarnita, Fornaza and Carmine veins were selected from surface samples and diamond drill cores. From these, optically pure grains of sulphides of about 2 mm were hand-picked under a binocular microscope. 55 sulphur isotope analyses were performed (16 pyrites, 7 arsenopyrites, 16 sphalerites, 11 galenas, and 5 sulphosalts), which represent the last three stages of sulphide-bearing mineralization. Additionally, a total of 11  $\delta^{34}\text{S}$  measurements were made on pyrites from the host rocks. Sulphur isotope analyses were done at Geochron Laboratories (Cambridge, Massachusetts), and at SURRC (Glasgow, Scotland). Overall analytical error is less than  $\pm 0.2$  per mil.

Samples of vein quartz from veins of Stages 2, 3,

Fig. 2. Geological map of the Navia gold belt. Names of the major veins: 1 = Penedela, 2 = Fornaza, 3 = Encarnita, 4 = Carmina, 5 = S. Jose.

and 4 were examined for fluid inclusions. The inclusions which were chosen for heating/freezing experiments were primary or pseudosecondary in character (Roedder, 1979). They appear as isolated single inclusions or as planar groups of inclusions within growth zones. They are biphasic (liquid + vapour) inclusions, up to 10  $\mu\text{m}$  in length. Homogenization temperatures to liquid are showed in Tables 1–3.

### 5. Interpretation of sulphur isotope data

Sulphur isotope results are listed in Tables 1–4, and graphically presented in Fig. 3. All data are isotopically heavy, with  $\delta^{34}\text{S}$  ranging from 9.7 to 20.6 per mil. The  $\delta^{34}\text{S}$  values for individual mineral phases reflect the polyphase metallogenic history of the Navia gold belt, consisting of four successive stages with tectonic breaks between them. The last three stages are the result of specific metallogenic

processes with their own sulphur isotope composition.

#### 5.1. Stage 2

The  $\delta^{34}\text{S}$  values for pyrite range from 14.9 to 19.9 per mil, with a mean value of 17.3 per mil ( $n = 16$ ), and for arsenopyrite from 13.2 to 17.3 per mil, with a mean value of 15.8 per mil ( $n = 7$ ) (Table 1). The observed isotopic homogeneity likely implies isotopic equilibrium conditions at the scale of the gold vein. Thus, for three pyrite–arsenopyrite pairs from the Penedela vein, the  $\Delta_{\text{py-asp}}$  values range from  $-0.2$  to  $0.3$  (Table 1). The equilibrium fractionation factors for pyrite– $\text{H}_2\text{S}$  (Ohmoto and Rye, 1979) are  $-1$  per mil at  $340^\circ\text{C}$ , the temperature determined by fluid inclusions in associated quartz (Table 1). The equilibrium isotope fractionation factors for arsenopyrite– $\text{H}_2\text{S}$  is assumed to be similar (Layne et al., 1991). Linkage of isotopic results with

Table 2  
Sulphur isotope data of sulphide samples of Stage 3, and fluid inclusion and sulphur isotope geothermometry, Navia gold belt

Sample No.	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sp}}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{gl}}$ (‰)	$\Delta_{\text{sp-gl}}$	Isotopic $T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Fluid inclusion $T$ ( $^\circ\text{C}$ )
<i>Penedela vein</i>					
PS-1	19.8	17.5	2.3	287	220–300
PS-3	19.7	17.1	2.6	254	
PS-21	19.3	17.1	2.2	300	240–300
PS-36	20.4	18.7	1.7	379	280–340
PS-37		18.7			
PS-38	19.9	17.4	2.5	264	
PS-40		17.0			
DDH-2-6B	16.4				
DDH-7-1	17.4				
<i>Encarnita vein</i>					
EN-33	19.6	17.6	2.0	328	260–320
EN-34	19.1				
EN-35	19.0				
EN-52	18.6				
EN-85		18.3			
<i>Carmina vein</i>					
OS-9	19.6	17.3	2.3	287	
OS-46	20.6	18.4	2.2	300	260–340
OS-47	20.4				
OS-48	19.3				
OS-49	20.3				

sp = sphalerite; gl = galena.

Samples analyzed at Geochron Laboratories. Analytical precision  $\pm 0.2$  per mil.

Table 3  
Sulphur isotope data of sulphosalts of Stage 4, and fluid inclusion temperature in associated quartz, Navia gold belt

Sample No.	$\delta^{34}S_{su}$ (‰)	Fluid inclusion T (°C)
<i>Penedela vein</i>		
DDH-1-13	9.7	
DDH-1-16	11.4	140–220
DDH-8-1A	15.7	
DDH-8-1B	15.8	
DDH-8-1C	11.9	160–240

su = sulphosalts.

Samples analyzed at Geochron Laboratories. Analytical precision  $\pm 0.2$  per mil.

fluid inclusions study and mineralogical composition, indicate that sulphur in the fluids was predominantly  $H_2S$ . Thus,  $\delta^{34}S_{H_2S}$  values from 12.2 to 18.9 per mil may be taken as the bulk sulphur isotope composition of the hydrothermal fluids ( $\delta^{34}S_{\Sigma S}$ ). The reasonably narrow range of  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  values for the Navia fluids indicates that the sulphur was derived from an homogeneous source or different sulphur components were fairly well mixed in the hydrothermal solutions.

Diagenetic pyrite in the host rocks of the Navia

Table 4  
Sulphur isotope data of host-rocks of the Navia gold belt

Sample No.	$\delta^{34}S_{py}$ (‰)
<i>Cabos series</i>	
Cab-1	19.4
Cab-2	21.2
<i>Luarca slates</i>	
Luar-1	15.0
Luar-2	11.2
Luar-4	13.0
Luar-5	8.3
Luar-6	11.6
PL-1	14.2
PL-2	12.6
PL-3	13.1
PL-4	12.5

py = pyrite.

Samples analyzed at Geochron Laboratories. Analytical precision  $\pm 0.2$  per mil.

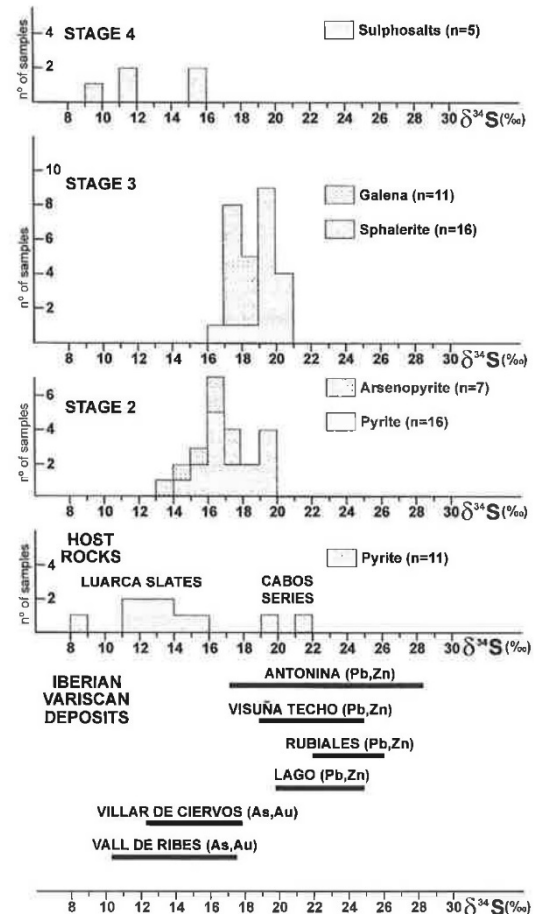


Fig. 3. Distribution of  $\delta^{34}S$  values in the Navia gold belt and comparison with other mineralizations from the Iberian Variscan Orogen. References: Antonina (Tornos et al., 1996); Visuña techo (Tornos et al., 1996); Rubiales (Tornos and Arias, 1993); Lago (this study); Villar de Ciervos (Ribera et al., 1992); Vall de Ribes (Ayora et al., 1992).

gold belt has a range of  $\delta^{34}S$  values, from 8.3 to 21.2 per mil ( $n = 11$ ) (Table 4); similarly, unusually isotopically heavy diagenetic pyrite (mode around 16 per mil) is also present in the lower Palaeozoic-hosted rocks under the Navan deposit of Ireland (Anderson et al., 1989; Boyce et al., 1993). Leaching of sulphur from the diagenetic pyrites of the host rocks is consistent with the heavy isotopic signature of pyrite and arsenopyrite of the Navia gold belt.



### 5.2. Stage 3

The  $\delta^{34}\text{S}$  values for sphalerite range from 16.4 to 20.6 per mil, with a mean value of 19.3 ( $n = 16$ ), and for galena from 17.0 to 18.7 per mil, with a mean value of 17.7 ( $n = 11$ ).  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{gl}}$  suggests that the sulphur isotopic fractionation of the ore-forming system had reached an equilibrium (Ohmoto and Rye, 1979). Isotope temperatures of eight sphalerite–galena pairs calculated using the equations in Ohmoto and Rye (1979), show values between 254 and 379°C. An uncertainty of approximately  $\pm 45^\circ\text{C}$  is associated with these values because of uncertainties in the fractionation factors and in the isotopic analyses of the sulphides. These calculated temperatures are in good agreement with the homogenization temperatures of fluid inclusions in associated quartz (Table 2). The pressure and salinity correction values range from 20 to 110°C for fluid inclusions with homogenization temperature ranges of 220 to 340°C and salinities of 5 to 10 wt.% NaCl equiv. trapped at pressures of 250 to 1000 bar. According to fluid inclusion and sulphur isotope geothermometry, the sphalerite and galena of Stage 3 formed at a temperature around 250 to 350°C and 0.5 kbar pressure (Fig. 4). Assuming a mean depositional temperature of 300°C, the equilibrium isotopic fractionation factors of sphalerite and galena with

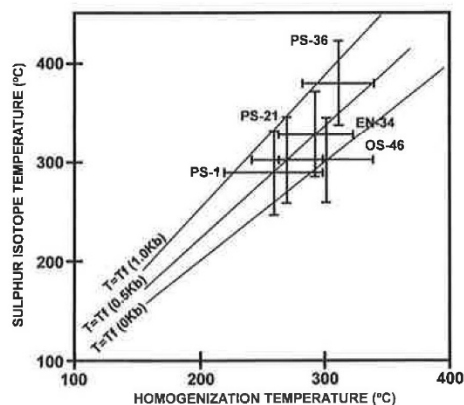


Fig. 4. Comparison of sulphur isotope temperatures (after the equation by Ohmoto and Rye, 1979) with fluid inclusion homogenization temperatures in Stage 3 of the Navia gold belt. The bars are the ranges of variations in the temperature. The line labelled  $T = T_f$  corresponds to equivalent temperature values.

respect to  $\text{H}_2\text{S}$  are 0.3 and  $-1.9$  per mil, respectively, using the compiled data in Ohmoto and Rye (1979). The corresponding compositional field of mineralizing fluids in a  $\text{pH}-f_{\text{O}_2}$  diagram falls entirely within the  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ -dominant region and therefore  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ . Thus, the total sulphur isotope composition of the mineralizing fluids ranges from 16.1 to 20.6 per mil, reflecting an  $^{34}\text{S}$ -rich source of crustal origin. The source of this hydrothermal sulphur could be the same as in Stage 2, leaching of diagenetic pyrite from surrounding rocks. An additional source of sulphur could be the lenses of disseminated sphalerite and galena present in Lower Cambrian carbonates (Tornos et al., 1996).

### 5.3. Stage 4

The  $\delta^{34}\text{S}$  values for sulphosalts range from 9.7 to 15.8 per mil, with a mean value of 12.9 ( $n = 5$ ). These minerals show the widest range and the lowest  $\delta^{34}\text{S}$  values of the Navia sulphides. The isotopic signature of the sulphosalts is consistent with leaching of sulphur from host rocks, similarly to Stages 2 and 3. The lightest sulphur values could be produced by isotopic fractionation during precipitation of sulphosalts or during cooling of hydrothermal fluids. A mixture of sulphur from the host rocks and magmatic sulphur from igneous rocks of the Boal–Los Ancares thermal dome could be another possibility for the lightest values of sulphur in sulphosalts.

## 6. Discussion

Sulphur isotope compositions of hydrothermal S-bearing minerals are controlled by the total sulphur isotope composition of the fluids, and by the temperature, Eh, and pH at the site of mineralization (Rye and Ohmoto, 1974; Ohmoto and Rye, 1979; Ohmoto, 1986). The first parameter can be regarded as a characteristic of the source, whereas the latter three relate to the environment of deposition. Accordingly, interpretation of the distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  values relies on a knowledge of the sulphur isotope characteristics of the various possible sulphur reservoirs, and of parageneses that constrain the ambient temperature, Eh and pH. In the light of these considerations, the relatively tight clustering of  $\delta^{34}\text{S}$  values of Au-re-



lated sulphides and the results of fluid inclusions and paragenetic studies of the Navia mineralization, can be interpreted to indicate that the hydrothermal fluids of the last three stages were dominated by  $H_2S$ . Most mesothermal gold deposits of the European Variscan orogen have also  $H_2S$  as the dominant sulphur species (e.g. Boiron et al., 1989; Touray et al., 1989; Ayora et al., 1992). In the  $H_2S$  predominant field (low  $f_{O_2}$  and low pH region), sulphide minerals precipitating from solutions would exhibit  $\delta^{34}S$  values similar to the  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  value. Then, in the Stage 2 of the Navia mineralization,  $\delta^{34}S$  of pyrite will be 1 per mil enriched relative to the total sulphur isotope composition of the fluid, which would have  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  between 12.2 and 18.9 per mil. Similarly, for Stage 3 the sulphur isotope composition of the mineralizing fluids ranges from 16.1 to 20.6 per mil, reflecting the equilibrium with precipitated sphalerite and galena. For Stage 4, the isotopic fractionation factors of sulphosalts in equilibrium with the forming-fluids are unknown; however, the similar  $\delta^{34}S$  of sulphosalts and sulphides of Stage 2 and 3 permit to suppose a similar  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$ .

The heavy  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  of the Navia hydrothermal fluids is consistent with leaching of sulphur from the host rocks. The main sulphur source could be diagenetic pyrite from the siliciclastic rocks of the Cabos and Luarca Formations, which exhibit  $\delta^{34}S$  values from 8.3 to 21.2 per mil (Fig. 3 and Table 4). According to Poulson and Ohmoto (1989), during the regional metamorphism of sulphide-bearing pelites,  $H_2S$ -rich fluids are produced. Thus, pyrite is broken down into pyrrhotite plus sulphur and the excess sulphur is taken into solution by metamorphic fluids. A sulphur-rock source was also postulated for the arsenopyrite-gold veins of Villar de Ciervos in the WALZ (Ribera et al., 1992) and of the Vall de Ribes district in the eastern Pyrenees (Ayora et al., 1992). In both cases the arsenopyrite shows heavy values, with  $\delta^{34}S$  ranging from 12.4 to 17.9 per mil (Fig. 3), and the host rocks are Cambro-Ordovician siliciclastic sediments.

In Stage 3 of the Navia mineralization an additional source of sulphur could be the disseminated lenses of sphalerite and galena enclosed in Cambrian carbonates. These diagenetic mineralizations show heavy sulphur, with values ranging from 28.2 to 35.0 per mil (Tornos et al., 1996). The Variscan remobi-

lization of this kind of mineralization produced the Rubiales and Antonina Pb-Zn deposits (Figs. 1 and 3) (Arias et al., 1991; Tornos and Arias, 1993; Tornos et al., 1995, 1996).

The Navia gold belt was formed through hydrothermal processes driven along major fault lines. Faulting with fracturing and brecciation, connected with folding, was a prerequisite for the location of the mineralizations. The sulphide material was derived by leaching of pre-existing sulphides extracted from surrounding rocks. The metals were delivered by metamorphic fluids convecting through the sedimentary pile. A high regional temperature gradient associated with intrusion of late-Variscan granites in the Boal-Los Ancares thermal dome could supply the energy for activation of hydrothermal cells, which provide a feasible mechanism for leaching and transport of sulphur and metals.

## 7. Conclusions

(1) Sulphur isotope results are isotopically heavy, ranging from 9.7 to 20.6 per mil. The  $\delta^{34}S$  values for individual minerals phases reflect the polyphase metallogenic history of the Navia gold belt, consisting of four successive stages with tectonic breaks between them produced during the Variscan Orogenesis. The last three parageneses are the result of specific metallogenic processes with their own sulphur isotope composition.

(2) The  $\delta^{34}S_{\text{mineral}}$  values are interpreted to indicate that the dominant form of sulphur in the fluid was  $H_2S$ . Calculations of  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  values using mineral- $H_2S$  fractionation factors and temperatures derived from fluid inclusion studies indicate primary  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  values from 12.2 to 18.9 per mil in Stage 2 and from 16.1 to 20.6 per mil in Stage 3. For Stage 4 we suppose a  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  close to  $\delta^{34}S_{\text{sulphosalts}}$  (from 9.7 to 15.8 per mil).

(3) The  $\delta^{34}S$  composition of the sulphides of the last three stages coincides with that of diagenetic pyrite of the host rocks, suggesting them as the source of sulphur. An additional sulphur-source in Stage 3 could be the leaching of disseminated sphalerite and galena present in Cambrian carbonates.

(4) According to fluid inclusion and sulphur isotope geothermometry, the sphalerite and galena of



Stage 3 formed at a temperature around 250 to 350°C and 0.5 kbar pressure.

### Acknowledgements

The authors thank C. Ayora for detailed revision of the manuscript, and J. Aller for his helpful comments. Thanks are also due to the two Journal referees for a constructive review of the manuscript. This work was supported by the Scientific and Technical Research Foundation of Asturias (FICYT) under grant PA-MAT/91-3.

### References

- Anderson, K.I., Andrew, C.J., Ashton, J.H., Boyce, A.J., Caulfield, J.B.D., Fallick, A.E., Russell, M.J., 1989. Preliminary sulphur isotope data of diagenetic and vein sulphides in the lower Paleozoic strata of Ireland and southern Scotland: implications for Zn+Pb+Ba mineralization. *J. Geol. Soc. London* 146, 715–720.
- Arias, D., Suárez, O., Corretgé, L.G., Fernández Jardón, L., Pérez Cerdán, F., 1991. Structure, hydrothermal alteration and composition of the Rubiales Pb–Zn orebody (Lugo, Spain): genetic model. *Miner. Deposita* 26, 199–210.
- Arias, D., Corretgé, L.G., Suárez, O., Villa, L., Cuesta, A., Fernández Suárez, J., 1993. Gold and base-metal vein mineralization and associated silicate bodies in the Ibias area (Asturias, NW Spain). *Chron. Rech. Min.* 513, 25–36.
- Ayora, C., Ribera, F., Cardellach, E., 1992. The genesis of the arsenopyrite gold veins from the Vall de Ribes District, eastern Pyrenees, Spain. *Econ. Geol.* 87, 1877–1896.
- Baldwin, C.T., 1975. The stratigraphy of the Cabos Series in the section between Cadavedo and Luarca, province of Oviedo, north-west Spain. *Brev. Geol. Astúrica* 19, 4–9.
- Barrois, C., 1882. Recherches sur les terrains anciens des Asturies et de la Galice. *Mem. Soc. Géol. Nord.*, 2(1): 630 pp.
- Bastida, F., Martínez Catalán, J.R., Pulgar, J.A., 1986. Structural, metamorphic and magmatic history of the Mondoñedo nappe (Hercynian belt, NW Spain). *J. Struct. Geol.* 8, 415–430.
- Bird, D.G., 1984. Pliny and the gold mines of the north-west of the Iberian Peninsula. *Pap. Iber. Archaeol.* 193, 341–368.
- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Trescases, J.J., 1989. Conditions of gold-bearing arsenopyrite in the Villeranges basin, Marche–Combrailles shear zone, France: a mineralogical and fluid inclusion study. *Econ. Geol.* 84, 1340–1362.
- Boyce, A.J., Fletcher, T.J., Fallick, A.E., Ashton, J., Russell, M.J., 1993. Petrographic and  $\delta^{34}\text{S}$  study of lower Palaeozoic rocks under the Navan Zn+Pb deposits: a source of hydrothermal sulphur. In: P. Fenoll Hach-Ali, F. Torres-Ruiz and M. Gervilla (Editors), *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*, Granada (Spain). University of Granada, Granada, pp. 53–56.
- Capdevila, R., 1969. Le métamorphisme régional progressif et les granites dans le segment hercynien de Galice nord oriental (NW de l'Espagne). Unpublished Doctoral Thesis, Université Montpellier, 430 pp.
- Corretgé, L.G., Suárez, O., Galán, G., 1990. West Asturian–Leonese Zone: igneous rocks. In: R.D. Dallmeyer and E. Martínez García (Editors), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin-Heidelberg, pp. 115–128.
- Domergue, C., 1970. Introduction à l'étude des mines d'or du nord-ouest de la Péninsule Ibérique dans l'antiquité. *Legio VII Gemina*, pp. 255–286.
- Fernández Ochoa, C., 1982. Asturias en la época romana. Unpublished Doctoral Thesis, University Complutense de Madrid, 420 pp.
- Fernández Suárez, J., 1994. Petrología de los granitos peraluminicos y metamorfismo de la banda Boal–Los Ancares. Unpublished Doctoral Thesis, University Oviedo, 418 pp.
- Gutiérrez Marco, J.C., 1986. Graptolitos del Ordovícico español. Unpublished Doctoral Thesis, University Madrid, 550 pp.
- Layne, G.D., Longstaffe, F.J., Spooner, E.T.C., 1991. The JC tin skarn deposit, Southern Yukon Territory: a carbon, oxygen, hydrogen, and sulfur stable isotope study. *Econ. Geol.* 86, 48–65.
- Lotze, F., 1958. Zur Stratigraphie des spanischen Kambriums. *Geologie* 7, 727–750.
- Marcos, A., 1970. Sobre la presencia de un flysch del Ordovícico superior en el occidente de Asturias. *Brev. Geol. Astúrica* 14, 13–28.
- Marcos, A., 1973. Las series del Paleozoico inferior y la estructura herciniana del occidente de Asturias (NW Spain). *Trab. Geol.* 6, 1–113.
- Martínez Catalán, J.R., Pérez Estaún, A., Bastida, F., Pulgar, J.A., Marcos, A., 1990. West Asturian–Leonese Zone: structure. In: R.D. Dallmeyer and E. Martínez García (Editors), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin-Heidelberg, pp. 103–114.
- Martínez Catalán, J.R., Hacar, M.P., Villar, P., Pérez Estaún, A., González Lodeiro, F., 1992. Lower Paleozoic extensional tectonics in the limit between the West Asturian–Leonese and Central Iberian zones of the Variscan fold-belt in NW Spain. *Geol. Rundsch.* 81, 545–560.
- Ohmoto, H., 1986. Stable isotopes geochemistry of ore deposits. In: J.W. Valley, H.P. Taylor, J.R. O'Neil (Editors), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. *Rev. Mineral.* 16, 491–555.
- Ohmoto, H., Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Wiley, New York, NY, pp. 509–567.
- Pérez Estaún, A., 1974. Aportaciones al conocimiento del Carbonífero de San Clodio (Prov. de Lugo). *Brev. Geol. Astúrica* 18, 3–8.
- Pérez Estaún, A., Marcos, A., 1981. La Formación Agüeira en el sinclínorio de Vega de Espinareda: aproximación al modelo de sedimentación durante el Ordovícico superior en la Zona



- Asturoccidental–Leonese (NW de España). *Trab. Geol.* 11, 135–145.
- Pérez Estaún, A., Bastida, F., Martínez Catalán, J.R., Gutiérrez Marco, J.C., Marcos, A., Pulgar, J.A., 1990. West Asturian–Leonese Zone: stratigraphy. In: R.D. Dallmeyer, E. Martínez García (Editors), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin-Heidelberg, pp. 92–102.
- Poulson, S.R., Ohmoto, H., 1989. Devolatilization equilibria in graphite–pyrite–pyrrhotite-bearing pelites with application to magma–pelite interaction. *Contrib. Mineral. Petrol.* 101, 418–425.
- Pulgar, J.A., Bastida, F., Marcos, A., Pérez Estaún, A., Vargas, I., Ruiz, F., 1981. Mapa geológico nacional E:1:1,000,000, No. 100 Degaña. *Inst. Geol. Min. España*, 35 pp.
- Ribera, F., Tornos, F., Locutura, J., 1992. Las mineralizaciones hidrotermales de oro de la vertiente norte del Teleno (León). *Proc. III Congr. Geol. España* 3, 418–421.
- Roedder, E., 1979. Fluid inclusions as samples of ore fluids. In: H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. Wiley, New York, NY, pp. 684–737.
- Rye, R.O., Ohmoto, H., 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review. *Econ. Geol.* 69, 826–842.
- Sánchez Palencia, F.J., 1983. La explotación prerromana del oro del noroeste de la Península Ibérica. *Bol. Auriense* 13, 31–67.
- Suárez, O., Corretgé, L.P., Martínez, F.J., 1990. West Asturian–Leonese Zone: distribution and characteristics of Hercynian metamorphism. In: R.D. Dallmeyer, E. Martínez García (Editors), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin-Heidelberg, pp. 129–133.
- Tornos, F., Arias, D., 1993. Sulphur and lead isotope geochemistry of the Rubiales Zn–Pb ore deposit (NW Spain). *Eur. J. Mineral.* 5, 763–773.
- Tornos, F., Ribera, F., Arias, D., 1995. The carbonate hosted Zn–Pb deposits of NW Spain: stratabound and discordant deposits related with the Variscan deformation. *International Field Conference on Carbonated-Hosted Lead–Zinc Deposits: Extended Abstracts*, St. Louis, Miss., pp. 317–320.
- Tornos, F., Ribera, F., Shepherd, T.J., Spiro, B., 1996. The geological and metallogenic setting of stratabound carbonate-hosted Zn–Pb mineralizations in the West Asturian–Leonese Zone, NW Spain. *Miner. Deposita* 31, 27–40.
- Touray, J.C., Marcoux, E., Hubert, P., Proust, D., 1989. Hydrothermal processes and ore-forming fluids in the Le Bourneix gold deposit, central France. *Econ. Geol.* 84, 1328–1339.
- Villa, L., Arias, D., Suárez, O., Corretgé, L.G., 1992. Distribución y caracterización del oro libre y refractario presente en los filones de cuarzo–arsenopirita de las minas de Penedela, Fornaza y Río de Porcos (límite entre Lugo y Asturias). *XIV Reunión de Geol. e Min. Do N.O. Peninsular, La Coruña, Resúmenes*, pp. 28–30.





**10. LA TRANSFORMACIÓN DE PIRITA EN PIRROTINA  
COMO FUENTE DE AZUFRE HIDROTHERMAL EN  
LAS MINERALIZACIONES METÁLICAS DE IBIAS**

La interacción entre minerales y fluidos puede producir importantes cambios isotópicos tanto en las fases sólidas como en los propios fluidos. El intercambio isotópico entre minerales y fluidos puede ser atribuido a dos procesos principales: la difusión y las reacciones superficiales. La interacción entre un sólido y un gas (en ausencia de fluidos) solo puede ocurrir mediante difusión, en la cual una especie isotópica concreta reacciona más rápidamente que las otras. En general, las moléculas que contienen isótopos ligeros tienden a ser expulsadas del sistema, dejando al reservorio enriquecido en isótopos pesados. Por el contrario, el efecto cinético que acompaña a la transformación de una fase mineral en otra bajo un proceso unidireccional da lugar a una eliminación de los isótopos pesados de la roca.

### **10.1. La conversión de pirita en pirrotina**

La pirrotina ha sido sintetizada calentando pirita en una atmósfera de H<sub>2</sub>S a 550°C (Deer et. al, 1992). Este proceso también ocurre durante el metamorfismo de lutitas ricas en pirita, en las cuales este mineral se transforma en pirrotina produciéndose un exceso de azufre que es incorporado a los fluidos metamórficos (Rye y Ohmoto, 1974; Poulson y Ohmoto, 1989).

En las mineralizaciones metálicas de Ibias debió producirse la transformación de pirita en pirrotina mediante un proceso de metamorfismo de contacto de la secuencia siliciclástica cambro-ordovícica. En la zona de Ibias se reconoce una aureola de metamorfismo de contacto ligada a una intrusión ciega del domo térmico de Boal-Los



Ancares. De acuerdo con la estequiometría de los sulfuros de hierro presentes en la zona de Ibias, determinada mediante microsonda electrónica (tabla 11), tenemos que un 43% del azufre debió ser removido de la roca de caja como fluido rico en H<sub>2</sub>S de acuerdo con la siguiente reacción:



En este entorno somero, el incremento en el gradiente térmico favorece la expansión termal de los fluidos metamórficos que migran hacia las zonas de fractura donde precipitan las mineralizaciones auríferas (Arias *et al.*, 1993).

<b>MINERAL</b>	<b>MEDIO</b>	<b>MÍNIMO</b>	<b>MÁXIMO</b>
Pirita diagenética (n=109)			
% S	52,40	50,95	53,29
% Fe	47,35	46,67	48,11
Pirrotina (n=146)			
% S	39,05	38,65	39,66
% Fe	60,59	59,97	61,51
Pirita aurífera (n=96)			
% S	53,00	52,06	53,79
% Fe	46,71	45,84	47,11
ppm Au	386	0	860

Tabla 11. Análisis de microsonda de los sulfuros de Ibias.

## 10.2. Nueva fuente de azufre pesado

Los estudios de isótopos de azufre proporcionan una valiosa información sobre la fuente del azufre en los fluidos hidrotermales y sobre las condiciones fisicoquímicas de la formación de los depósitos minerales (Ohmoto y Rye, 1979). La composición isotópica de 40 sulfuros de hierro de la zona de Ibias se presenta en la figura 12, agrupados de acuerdo con su tipología mineral y su origen.

Los valores  $\delta^{34}\text{S}$  de las piritas diagenéticas varían entre 8,3 y 15,00 por mil, con un valor medio de 12,05 por mil ( $n = 10$ ). Para la pirrotina se han obtenido valores de entre 9,2 y 10,9 por mil ( $n = 14$ ); mientras que para la pirita aurífera los resultados en  $\delta^{34}\text{S}$  oscilan entre 14,9 y 19,9 por mil, con un valor medio de 17,35 por mil ( $n = 16$ ).

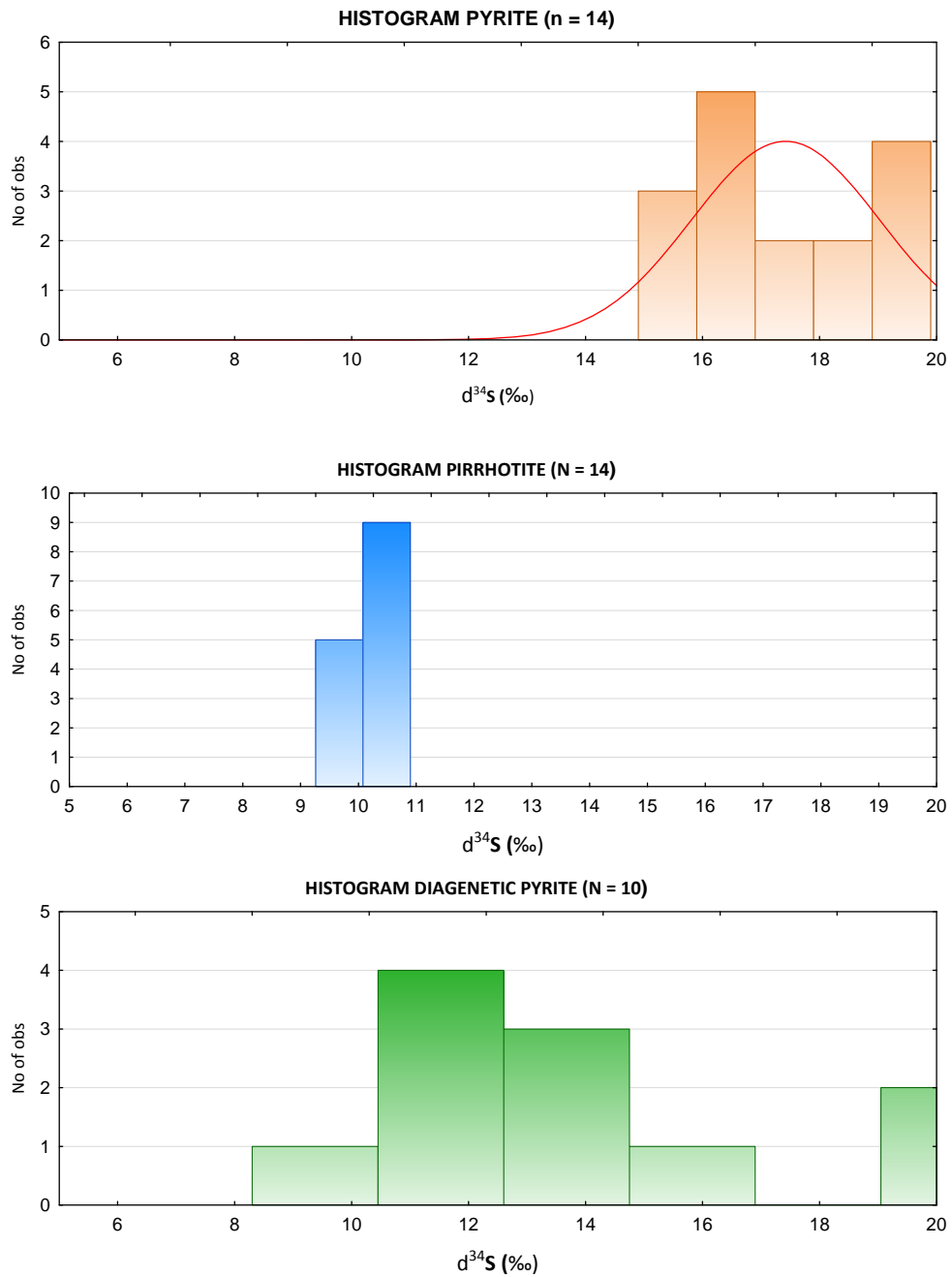


Figura 12. Distribución de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de la pirita diagenética, pirrotina y pirita aurífera de la zona de Ibias.

Los efectos cinéticos producidos en los isótopos de azufre durante la conversión de pirita en pirrotina implican una pérdida de  $\delta^{34}\text{S}$  en la roca de 1,9 por mil. El fraccionamiento isotópico parte del hecho de que las reacciones químicas son dependientes de la masa y que una especie isotópica reacciona más rápidamente que las otras (Ohmoto y Rye, 1979; Ohmoto, 1986).

Cualquier proceso físico dependiente de la masa, como por ejemplo la difusión o la absorción, puede producir fraccionamiento isotópico. La difusión puede producirse en la naturaleza por diferencias en la presión osmótica o en la temperatura. Cuando el agua está presente, el proceso de difusión es considerablemente más rápido que en condiciones anhidras. La interacción entre minerales y fluidos puede producir profundos cambios, como la transformación de un mineral en otro.

El efecto del proceso de difusión puede explicarse de tres maneras distintas (Ohmoto y Rye, 1979; Valley, 1986): (i) Volatilización “Rayleigh”, donde cada molécula volátil es aislada de su fuente rocosa y expulsada del sistema; (ii) El efecto “soret”, donde las moléculas ligeras migran hacia las regiones más calientes y las moléculas pesadas lo hace hacia las zonas más frías; (iii) “Batch volatilización”, donde los fluidos se generan y desarrollan in situ, antes de permitir su escape.

La “volatilización Rayleigh” supone un continuo intercambio y eliminación de pequeñas partes alícuotas de fluido, volatilizándose una tras otra. Con altas permeabilidades, particularmente en la corteza superior, los fluidos se encuentran en condiciones hidrostáticas, por lo que la volatilización “Rayleigh” se correspondería con



los procesos de deshidratación y decarbonatización, con sus correspondientes efectos isotópicos. Este proceso produce la eliminación de la roca de los isótopos ligeros y deja el reservorio enriquecido en isótopos pesados; lo cual, es lo contrario de lo observado en los sulfuros de las mineralizaciones de Ibias.

Cuando el gradiente de temperatura se mantiene a través de una solución binaria aparece el fenómeno de la difusión, el cual conduce a la separación de los constituyentes. Este proceso es conocido como el “Efecto Soret”, por el cual los componentes pesados migran hacia las regiones más frías de la celda. En la naturaleza, los flujos convectivos tienden a este tipo de migración, dificultando la determinación del efecto de la termomigración. El efecto Soret producido por termodifusión puede producir una disminución de los isótopos pesados de la roca; sin embargo, los bajos ratios de intercambio isotópico asociados a este proceso no suponen modificaciones isotópicas apreciables en el reservorio (Ohomoto y Rye, 1979).

El proceso de “Desulfuración” producido en la conversión de piritita en pirrotina tiene lugar en un sistema cerrado en el cual los fluidos se equilibran con la roca (“Batch Volatilization”). En este caso, el ratio isotópico de la roca se incrementa o disminuye en función de los procesos de partición que tienen lugar en los fluidos a favor de los isótopos pesados o los ligeros. La magnitud de este proceso es directamente proporcional a la cantidad de volatilización, de acuerdo con el balance de masas (Valley, 1986):  $\delta_f = \delta_i - (1-F) 1000 \ln\alpha$ , donde F es la fracción molar de azufre que permanece en la roca después de la volatilización,  $1000 \ln\alpha$  es el factor de fraccionamiento roca/fluido,

y  $\delta_f$  y  $\delta_i$  son los valores isotópicos iniciales y finales de la roca en la notación estándar por mil.

En la aureola de metamorfismo de contacto existente en la intrusión ciega de Ibias se obtienen los siguientes valores:  $F = 0,57$ ,  $\delta_i = 12,05$  por mil, y  $\delta_f = 10,15$  por mil. El factor de fraccionamiento será 4,42 por mil, lo que supone, que la transformación de pirita en pirrotina produce un  $H_2S$  con un valor de  $\delta_{34S}$  de 14,6 por mil. En un sistema en equilibrio, este factor de fraccionamiento pirrotina- $H_2S$  correspondería a una temperatura de 150°C (Ohmoto y Rye, 1979). Los fluidos metamórficos producidos en este proceso estarían dominados por  $H_2S$  y el equilibrio isotópico pirita- $H_2S$  sería de 1,1 por mil a 340°C, la temperatura determinada a partir de las inclusiones de cuarzo (Ohmoto y Rye, 1979). La pirita precipitada de estos fluidos hidrotermales tendría un valor máximo de  $\delta_{34S}$  de 15,7 por mil y un valor medio de 14,6 por mil, asumiendo que todo el  $H_2S$  precipite como pirita.

En las mineralizaciones auríferas de Ibias la pirita presenta valores de  $\delta_{34S}$  de entre 14,9 y 19,9 por mil, con un valor medio de 17,35 por mil (fig. 12). Estos valores son más pesados que los determinados por el proceso "Batch Volatilization", lo que significa que podría existir una fuente adicional de azufre pesado. Esta fuente podría encontrarse en los carbonatos del Cámbrico Inferior que presentan mineralizaciones diagenéticas diseminadas de esfalerita, galena y pirita cuyos isótopos de azufre son muy pesados, con valores de entre 28,2 y 35,0 por mil, y medio de 31,9 por mil (Tornos et al., 1996).





Asumiendo que todo el  $H_2S$  de los fluidos hidrotermales, producido en la transformación de pirita diagenética en pirrotina, precipite como pirita aurífera, estimamos que su signatura isotópica de azufre se debería en un 86% al proceso de “Batch Volatilization”, mientras que el 14% restante vendría de la lixiviación de los sulfuros de los carbonatos del Cámbrico Inferior. La expansión térmica de los fluidos metamórficos contribuiría a su movilización hacia las zonas permeables, como es el caso de las fracturas y zonas de cizalla de la zona de Ibias, produciendo los yacimientos auríferos existentes.

En conclusión, en las mineralizaciones auríferas de Ibias se demuestra que la conversión de pirita en pirrotina es una nueva fuente de azufre pesado asociada al proceso de “Batch Volatilization”.

El trabajo completo sobre la génesis de los isótopos pesados de azufre de las mineralizaciones de Ibias por un proceso de “Batch Volatilization” se adjunta a continuación:

Arias, D.; Corretgé, L.; Villa, L. (1998). “A new source of isotopically heavy sulphur in lode-gold deposits of NW Spain: a batch volatilization process in the conversion of pyrite to pyrrhotite by contact metamorphism”. *Terra Nova* 10, 136-138.

# A new source of isotopically heavy sulphur in lode-gold deposits of NW Spain: a batch volatilization process in the conversion of pyrite to pyrrhotite by contact metamorphism

D. Arias\*, L. G. Corretgé and L. Villa

Department of Geology, University of Oviedo, 33005 Oviedo, Spain

## ABSTRACT

The conversion of pyrite to pyrrhotite is identified in this study as a new source of isotopically heavy sulphur in thermal domes. Contact metamorphism of a sequence of pyrite-rich shales by the Penedela blind intrusion (NW Spain) causes the conversion of diagenetic pyrite to pyrrhotite at a temperature of 150 °C. This process occurred in a closed system with total consumption of the diagenetic pyrite and production of H<sub>2</sub>S-rich fluids. The H<sub>2</sub>S liberated in this unidirectional reaction shows a relatively heavy δ<sup>34</sup>S, in agreement with a batch volatilization process. The

mixture of this H<sub>2</sub>S-rich fluids with derived sulphur from Lower Cambrian carbonates produced gold-bearing pyrite at a temperature of 340 °C. The contribution from these two different sulphur sources was 86% and 14%, respectively. The metamorphic fluids migrated through permeable zones such as fractures and shear zones, producing a lode-gold deposit.

Terra Nova, 10, 136–138, 1998

## Introduction

The interaction between minerals and fluids can lead to profound isotopic changes as the solid phase alters to new products. Isotope exchange between minerals and fluids can be attributed to two major processes: diffusion and surface reactions. Interaction between a solid and a gas phase (fluid absent) occurs only through diffusion processes, in which one isotopic species reacts more rapidly than another. In general, the molecules containing the lighter isotopes can preferentially diffuse out of the system and leave the reservoir enriched in the heavy isotopes. By contrast, kinetic isotope effects accompanying the conversion of one substance to another under a unidirectional process can produce a depletion of the rock in the heavy isotopes.

In this paper we present an example of Variscan contact metamorphism of pyrite-rich shales that cause the liberation of isotopically heavy sulphur during the conversion of pyrite to pyrrhotite. This unidirectional reaction can be an important source of isotopically heavy sulphur in lode-gold deposits associated with thermal domes. This process represents a new source of isotopically heavy sulphur additional to the ones proposed by Ohmoto and Rye (1979).

## Geological setting

The Penedela zone is located in the

Correspondence: Tel: +34/ 8-5103109; Fax: +34/ 8-5103103; E-mail: darias@asturias.geol.uniovi.es

Allande-Anceres gold belt (NW Spain) (Gutiérrez-Claverol *et al.*, 1991). The mineralization is contained in faults and fractures in a dominant NNW-trending belt, which follows earlier Variscan structures (Fig. 1). The veins may extend for as much 3 km and have thicknesses between 0.1 and 10 m. The ore of the gold veins is composed of quartz, arsenopyrite and pyrite, with grades ranging between 0.6 and 50.4 g/t Au (Arias *et al.*, 1993). The host rocks of the mineralization are Palaeozoic clastic sedimentary rocks of middle Cambrian to Arenigian in age (Pérez-Estaún *et al.*, 1990). The structure of the Penedela zone reflects the superimposition of three main phases of Variscan deformation developed under metamorphic conditions (Bastida *et al.*, 1986; Martínez-Catalán *et al.*, 1990). The phases of deformation, which gave rise to their corresponding cleavages, have an early Carboniferous age (Pérez-Estaún, 1974). In this area there is also a stage of thermal metamorphism related to blind postkinematic granitoid intrusions of the Boal-Los Ancares thermal dome. The granitoid compositions vary from granites to granodiorite and gabbros (Corretgé *et al.*, 1990; Fernández-Suárez, 1994).

The Penedela lode-gold deposit was formed through hydrothermal processes driven along major fault lines. The sulphide material was derived by leaching of diagenetic pyrite extracted from surrounding rocks. A high regional temperature gradient associated with intrusion of the late-Variscan granites in the Boal-Los Ancares ther-

mal dome are likely to provide the energy to activate hydrothermal cells, thus providing a feasible mechanism

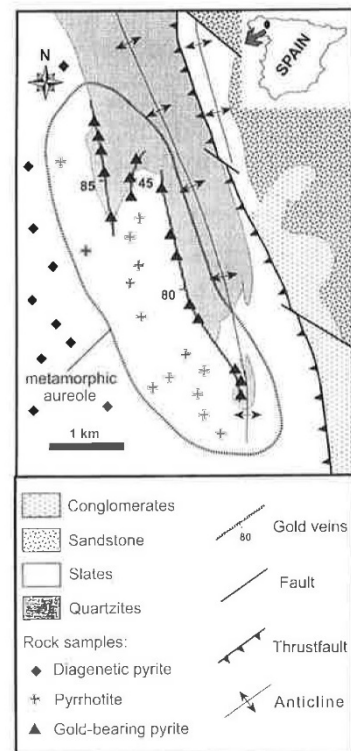


Fig. 1 Geological map of the Penedela blind intrusion (NW Spain), showing the related lode-gold deposits. The blind intrusion is indicated by the presence of a contact metamorphic aureole, defined by the appearance of biotite and andalusite, and by a negative gravimetric anomaly.

for leaching and transport of sulphur and metals.

### Sampling and analytical methods

Sulphides were obtained from well-characterized sulphide-bearing specimens sufficiently coarse-grained to permit easy separation by crushing and hand-picking to 0.5–1.0 mm grain size. In total 40 sulphide samples were selected from surface samples and diamond drill cores (10 diagenetic pyrite, 14 pyrrhotite and 16 gold-bearing pyrite samples; Fig. 1). Sulphur isotope measurements were performed in the Geochron Laboratories (Cambridge, MA). The reported analytical uncertainty is  $\pm 0.2$  per mil.

The chemical composition of sulphides was obtained from 351 analyses of the same 40 samples by wavelength dispersion methods using a Cameca SX50 automated electron microprobe at the University of Oviedo.

### The conversion of pyrite to pyrrhotite

Pyrrhotite has been synthesized by heating pyrite in an atmosphere of  $H_2S$  at 550 °C (Deer *et al.*, 1992). This process also occurs during the metamorphism of pyrite-rich shales whereby pyrite converts to pyrrhotite and the excess sulphur is taken into solution by metamorphic fluids (Rye and Ohmoto, 1974; Poulson and Ohmoto, 1989).

Contact metamorphism of a sequence of pyrite-rich shales within the thermal aureole of the Penedela blind intrusion causes the conversion of diagenetic pyrite to pyrrhotite in a closed process. According to the stoichiometry of the sulphides (Table 1), 43% of

the sulphur will be removed from the host-rock and  $H_2S$  fluids are produced:



In this relatively shallow environment, the increase in thermal gradient favoured the thermal expansion of the metamorphic fluids which migrated into shear-zones and fractures producing quartz-veins with gold-bearing pyrite (Arias *et al.*, 1993).

### Interpretation of sulphur isotope data

Sulphur isotope studies can provide valuable information about the sources of sulphur and the physicochemical parameters of ore formation (Ohmoto and Rye, 1979). Sulphur isotope compositions for 40 sulphides are displayed graphically in Fig. 2. Grouped according to respective mineral phases, the  $\delta^{34}S$  values for diagenetic pyrite range from 8.3 to 15.0‰, with a mean value of 12.05‰ ( $N = 10$ ), for pyrrhotite from 9.2 to 10.9‰, with a mean value of 10.15‰ ( $N = 14$ ), and for gold-bearing pyrite from 14.9 to 19.9‰, with a mean value of 17.35‰ ( $N = 16$ ).

The kinetic isotope effects produced during the metamorphic conversion of pyrite to pyrrhotite imply a depletion of the rock in  $^{34}S$  of 1.9‰. The isotopic fractionation arises from the fact that chemical reaction rates are mass dependent and that one isotopic species reacts more rapidly than another (Ohmoto and Rye, 1979; Ohmoto, 1986).

A mass-dependent physical process, such as diffusion or adsorption, can produce this isotopic fractionation. Diffusion can be caused in nature by differences in osmotic pressure or in temperature. When water is present, the rates of diffusion are considerably faster than diffusion rates measure under anhydrous conditions. The interaction between minerals and fluids can lead to profound changes as the solid phase alters to new products. The liberation of metamorphic fluids produces a marked effect on the stable isotope composition of the residual rock.

The effect of diffusion can be explained as one of the following three processes (Ohmoto and Rye, 1979; Valley, 1986): (i) 'Rayleigh volatilization' where each volatile molecule is immediately isolated from its source rock due to regular expulsion; (ii) 'the soret effect' where the lighter molecules migrate toward the warmer regions and the heavier molecules toward the cooler regions; and (iii) 'batch volatilization' where all fluid is evolved before any is permitted to escape.

The Rayleigh volatilization process involves the continuous exchange and removal of infinitely small aliquots of fluid, each before the volatilization of the next. At high permeability, particularly in the upper crust, fluids are under hydrostatic pressure and Rayleigh volatilization may closely approximate the isotopic effects of dehydration and decarbonation. This process produces the depletion of the rock in the light isotope and leaves the reservoir enriched in the heavy isotope, opposite to that observed in the Penedela Zone.

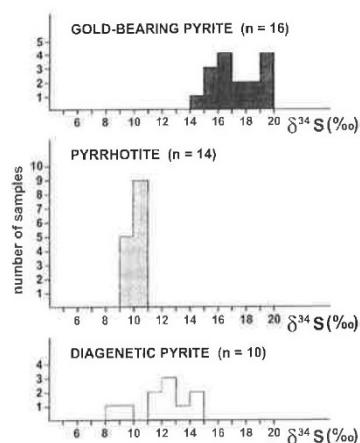
When a temperature gradient is maintained through a binary solution, a diffusion phenomenon appears, which leads to the separation of the constituents. This process is called the soret effect whereby heavier components migrate toward the cold side of the cell. In nature, convective flow tends to disturb the migration process, making it difficult to determine the extent of the thermomigration effect. The soret effect produced by thermomigration can also cause a depletion in isotopically heavy sulphur in the rock. However, the slow rates of isotope exchange associated with this process suggest an imperceptible effect in most cases (Ohmoto and Rye, 1979).

The desulphidation process produced in the conversion of pyrite to

**Table 1** Microprobe analyses of sulphides from the Penedela zone

	Ave.	Min.	Max.
Diagenetic pyrite ( $N=109$ )			
S(%)	52.40	50.95	53.29
Fe(%)	47.35	46.67	48.11
Pyrrhotite ( $N=146$ )			
S(%)	39.05	38.65	39.66
Fe(%)	60.59	59.97	61.51
Gold-bearing pyrite ( $N=96$ )			
S(%)	53.00	52.06	53.79
Fe(%)	46.71	45.84	47.11
Au(ppm)	386	0	860

Samples analysed at Oviedo University



**Fig. 2** Distribution of  $\delta^{34}S$  values of diagenetic pyrite, pyrrhotite and gold-bearing pyrite from the Penedela zone.





pyrrhotite takes place in a closed system in which all evolved fluid equilibrates with the rock (batch volatilization). Then, the isotopic ratio of the rock will increase or decrease depending on whether the fluid preferentially partitions the light or the heavy isotope. The magnitude of this effect will vary directly with the amount of volatilization in accord with the mass-balance relationship (Valley, 1986):  $\delta_r = \delta_i - (1-F) 1000 \ln \alpha$ , where  $F$  is the mole fraction of the sulphur that remains in the rock after volatilization,  $1000 \ln \alpha$  is the fractionation factor (fluid–rock), and  $\delta_i$  and  $\delta_r$  are the initial and final isotopic values of the rock in standard per mil notation. The contact metamorphic aureole of the Penedela blind intrusion gives the following values:  $F = 0.57$ ,  $\delta_i = 12.05\text{‰}$ , and  $\delta_r = 10.15\text{‰}$ . The fractionation factor will be  $4.42\text{‰}$  and therefore the  $\delta^{34}\text{S}$  value of  $\text{H}_2\text{S}$  produced by the pyrite conversion to pyrrhotite will be  $14.6\text{‰}$ . This fractionation factor of pyrrhotite- $\text{H}_2\text{S}$  in a well-equilibrated system is equivalent to  $150^\circ\text{C}$  (Ohmoto and Rye, 1979). The metamorphic fluid produced in this process will be dominated by  $\text{H}_2\text{S}$  and the equilibrium isotopic fractionation factor for pyrite- $\text{H}_2\text{S}$  will be  $1.1\text{‰}$  at  $340^\circ\text{C}$ , the temperature determined by fluid inclusions in associated quartz (Ohmoto and Rye, 1979). The pyrite precipitated from this fluid thus will show a maximum  $\delta^{34}\text{S}$  value of  $15.7\text{‰}$ , and the bulk total value will be equal to  $14.6\text{‰}$  if all the  $\text{H}_2\text{S}$  was precipitated as pyrite. These results contrast with the values of the gold-bearing pyrite which range from  $14.9$  to  $19.9\text{‰}$ , with a mean value of  $17.35\text{‰}$  (Fig. 2). An additional heavy-sulphur source could be the remobilization of sulphides present in Lower Cambrian carbonates below the deposit. These diagenetic sulphides yields  $\delta^{34}\text{S}$  values from  $28.2$  to  $35.0\text{‰}$ , with an average of  $31.9\text{‰}$  (Tornos *et al.*, 1996). Assuming that all of the  $\text{H}_2\text{S}$  produced in the conversion of pyrite to pyrrhotite is precipitated as gold-bearing pyrite, we calculate that this gold-bearing pyrite was produced by a mixture of  $86\%$  of sulphur from the Batch volatilization process and  $14\%$  of derived sulphur from Lower Cambrian carbonates. The thermal expansion of the metamorphic fluid will contribute

to its mobilization through permeable zones such as fractures and shear zones, producing lode-gold deposits (Fig. 1). The sulphur isotope data imply a contribution of at least  $87\%$ , and may be as much as  $92\%$ , to the total sulphur from the Batch volatilization process.

### Conclusions

The  $\delta^{34}\text{S}$  values of diagenetic pyrite, pyrrhotite, and gold-bearing pyrite present in the Variscan contact metamorphic aureole of the Penedela blind intrusion are consistent with a batch volatilization process involved with the conversion of pyrite to pyrrhotite. The  $\text{H}_2\text{S}$  liberated in this unidirectional reaction is enriched in  $^{34}\text{S}$  relative to diagenetic pyrite in the source rocks. Further  $^{34}\text{S}$  enrichment is generated in gold-bearing pyrite precipitated from these  $\text{H}_2\text{S}$ -rich fluids during contact metamorphism. An additional heavy-sulphur source could be the remobilization of sulphides present in Lower Cambrian carbonates below the deposit. We calculate that the gold-bearing pyrite was produced by a mixture of  $86\%$  of sulphur from the conversion of pyrite to pyrrhotite and  $14\%$  of derived sulphur from Lower Cambrian carbonates. Batch volatilization associated with the conversion of pyrite to pyrrhotite is identified in this study as a new source of isotopically heavy sulphur in thermal domes.

### Acknowledgements

Thank are due to the two Journal referees for a constructive review of the manuscript. This work was supported by the Scientific and Technical Research Foundation of Asturias (FICYT) under grant PA-MAT/91–3.

### References

- Arias, D., Corretgé, L.G., Suárez, O., Villa, L., Cuesta, A. and Fernández-Suárez, J., 1993. Gold and base-metal vein mineralization and associated silicate bodies in the Ibia area (Asturias, NW Spain). *Chron. Rech. Min.*, **513**, 25–36.
- Bastida, F., Martínez-Catalán, J.R. and Pulgar, J.A., 1986. Structural, metamorphic and magmatic history of the Mondoñedo nappe (Hercynian belt, NW Spain). *J. Struct. Geol.*, **8**, 415–430.
- Corretgé, L.G., Suárez, O. and Galán, G., 1990. West Asturian-Leonese Zone:

- igneous rocks. In: *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (R.D. Dallmeyer and E. Martínez García, eds.), pp. 115–128. Springer, Berlin.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman, England.
- Fernández-Suárez, J., 1994. Petrología de los granitos peraluminicos y metamorfismo de la banda Boal-Los Ancares. Unpubl. doctoral dissertation, University of Oviedo.
- Gutiérrez-Claverol, M., Martínez-García, E., Luque, C., Suárez, V. and Ruiz, F., 1991. Gold deposits, late Hercynian tectonics and magmatism in the northeastern Iberian massif (NW Spain). *Chron. Rech. Min.*, **503**, 3–13.
- Martínez-Catalán, J.R., Pérez-Estaún, A., Bastida, F., Pulgar, J.A. and Marcos, A., 1990. West Asturian-Leonese Zone: structure. In: *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (R.D. Dallmeyer and E. Martínez García, eds.), pp. 103–114. Springer, Berlin.
- Ohmoto, H., 1986. Stable isotopes geochemistry of ore deposits. In: *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (J.W. Valley, H.P. Taylor and J.R. O'Neil, eds). *Rev. Miner.*, **16**, 491–555.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (H.L. Barnes, ed.), pp. 509–567. Wiley, New York.
- Pérez-Estaún, A., 1974. Aportaciones al conocimiento del Carbonífero de San Clodio (Prov. De Lugo). *Brev. Geol. Astúrica*, **18**, 3–8.
- Pérez-Estaún, A., Bastida, F., Martínez-Catalán, J.R., Gutiérrez-Marco, J.C., Marcos, A. and Pulgar, J.A., 1990. West Asturian-Leonese Zone: stratigraphy. In: *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (R.D. Dallmeyer and E. Martínez García, eds), pp. 92–102. Springer, Berlin.
- Poulson, S.R. and Ohmoto, H., 1989. Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrrhotite bearing pelites with application to magma–pelite interaction. *Contr. Miner. Petrol.*, **101**, 418–425.
- Rye, R.O. and Ohmoto, H., 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review. *Econ. Geol.*, **69**, 826–842.
- Tornos, F., Ribera, F., Shepherd, T.J. and Spiro, B., 1996. The geological and metallogenic setting of stratabound carbonate-hosted Zn–Pb mineralizations in the West Asturian Leonese Zone, NW Spain. *Miner. Deposita*, **31**, 27–40.
- Valley, J.M., 1986. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. *Rev. Miner.*, **16**, 445–489.

Received 18 November 1997; revised version accepted 26 October 1998.



**11. OTROS DISTRITOS MINEROS CON  
MINERALIZACIONES METÁLICAS: EL  
YACIMIENTO DE PB-ZN DE LAGO (LUGO)**

Los yacimientos polimetálicos y auríferos de Ibias y de su continuación al Norte en la comarca de los Oscos se disponen siguiendo aproximadamente la directriz estructural de Arco Astúrico, en relación con el domo térmico Boal–Los Ancares. Su encajante es la secuencia cambro-ordovícica siliciclástica que forman la Serie de los Cabos y las Pizarras de Luarca.

Hacia el Oeste del cinturón minero de Ibias–Oscos se conoce la existencia de mineralizaciones metálicas encajadas en las rocas siliciclásticas del Cambro-Ordovícico que también se disponen siguiendo las directrices estructurales Variscas. Este es el caso del depósito de Pb-Zn de Lago, localizado en las inmediaciones de la localidad de Becerreá (Lugo). Este depósito fue descubierto por la sociedad Exminesa a finales de la década de los ochenta partiendo de los resultados de una campaña regional de geoquímica de suelos en la que se obtuvieron valores anómalos por encima de los 1.000 ppm Pb y 5.000 ppm Zn.

### **11.1. Marco geológico**

El depósito de Pb-Zn de Lago se localiza en la Zona Astur-Occidental Leonesa de la Cadena Varisca peninsular (Martínez Catalán, 1990) (fig. 1). La mineralización está encajada en la Serie de los Cabos y en las Pizarras de Luarca, de edad Cambro-Ordovícico. La Serie de los Cabos presente en el área, consiste en una alternancia de pizarras grises y pardas, con niveles centimétricos de areniscas de tonos claros en secuencias rítmicas. Son equivalentes a las Capas de Villamea de Walter (1968). Hacia el





techo los bancos de arenisca adquieren mayor potencia hasta formar los bancos cuarcíticos de techo de la formación los cuales son fácilmente cartografiables, son equivalentes a las llamadas Capas del Eo (Walter, *op. cit.*).

La base de la Formación Pizarras de Luarca, en la ZAOL, es transicional a la Serie de los Cabos (Marcos, *op. cit.*) y está representada por una alternancia de areniscas, cuarcitas, limolitas y pizarras denominadas Capas de transición (Walter, *op. cit.*) o Capas de Pedreo (Hangelskamp, 1963), el resto de la secuencia está formado por las pizarras negras lustrosas bastante homogéneas con frecuente pirita. En la zona de Lago-Fontarón han podido individualizarse estos dos miembros a partir de los sondeos realizados (Villa, 1992).

En las Pizarras de Luarca se han encontrado y cartografiado en detalle niveles de rocas volcanoclásticas que se localizan tanto en el techo de las Capas de transición como dentro del nivel de pizarras masivas. En afloramiento estas rocas tienen aspecto de porfiroides, sin que realmente lo sean, muy alterados, que han sido clasificadas genéricamente como tobas y pizarras tobáceas (Villa *et al* 2004).

Los niveles volcanoclásticos son las rocas dominantes en el yacimiento de Lago, presentando una potencia media de unos 100 m. Consisten en ceniza y lapilli de composición ácida a intermedia (traquita a andesita), apareciendo intensamente carbonatizados (Villa, 1992).

El contexto estructural ha sido explicado en el capítulo 4, no obstante se presenta el resumen de los aspectos más destacados del yacimiento. Enmarcado también en la Zona Astur-Occidental Leonesa se observan los efectos de tres fases principales de deformación que se han desarrollado bajo condiciones metamórficas (Bastida *et al.*, 1986; Martínez Catalán, 1990). La primera fase (D<sub>1</sub>) produce grandes pliegues tumbados, con vergencia Este, que llevan asociados una foliación S<sub>1</sub> de tipo “slaty cleavage” o “schistosity”. La segunda fase (D<sub>2</sub>) es la responsable del desarrollo de los cabalgamientos y de las zonas de cizalla subhorizontales asociadas. La tercera fase (D<sub>3</sub>) produce grandes pliegues abiertos, homoaxiales con los de la primera fase, que llevan asociada una esquistosidad de crenulación S<sub>3</sub>. El metamorfismo regional es de bajo grado en casi toda la Zona Astur-Occidental Leonesa (Suárez *et al*, 1990).

### **11.2. Descripción de la mineralización**

El depósito de Lago presenta dos cuerpos lenticulares verticales, de dirección NO-SE, localizados en el alóctono de un cabalgamiento desarrollado durante la fase D<sub>2</sub>. Tienen unas dimensiones de unos 800 metros de largo, por 300 metros de profundidad, y una potencia media de unos 15 metros (fig. 13). La cubicación realizada por Exminesa alcanza las 530.000 toneladas de recursos indicados, con una ley de 1,2% Pb y 4,1% Zn.

Se trata de una mineralización epigenética formada por el reemplazamiento de los niveles volcanoclásticos por cuarzo y sulfuros (fig. 14). El estilo de la mineralización varía desde finas disseminaciones de sulfuros, a parches y venillas de esfalerita y galena.



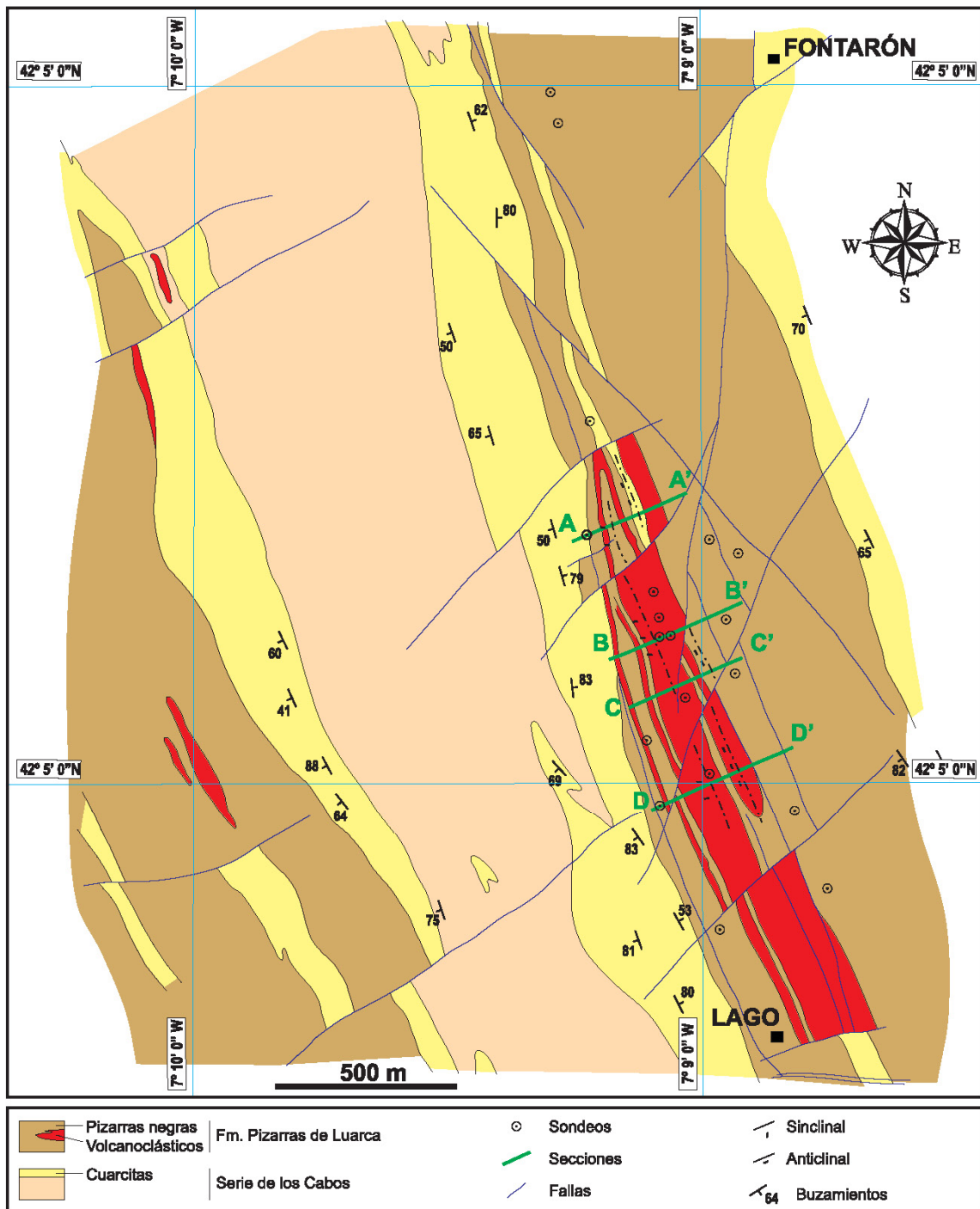
Las venas ests formadas esencialmente por cuarzo, y en menor proporción carbonatos (calcita y anquerita), con esfalerita y galena como fases metálicas.

La esfalerita y la galena son los principales sulfuros presentes en el yacimiento de Lago, donde también aparecen pirita y calcopirita como accesorios.

La esfalerita, que es el sulfuro con mayor representación, se presenta diseminado en la roca silicificada en cristales anhedrales y agregados cristalinos asociada con galena, pirita y calcopirita, y en venas y parches con cuarzo emplazados a favor de la  $S_0$  y de la  $S_1$ . Los análisis de microsonda de la esfalerita (tabla 12) presentan contenidos en Fe de entre 3,01 y 6,11% en peso, lo que justifica el color oscuro de este mineral. A nivel de trazas destacan en la esfalerita los contenidos en Cu (hasta 2.660 ppm, con un valor medio de 500 ppm), Cd (de 557 a 738 ppm) y mercurio (contenido medio de 1.250 ppm).

La galena se presenta en cristales y parches anhedrales en asociación con la esfalerita. Frecuentemente, la galena y la esfalerita presentan bordes interpenetrados, lo que sugiere una precipitación simultánea. En los análisis de microsonda realizados en galenas (tabla 12) destaca el contenido en Ag (rango de 170 a 1.300 ppm y valor medio de 600 ppm).

En la roca de caja de la mineralización metálica se reconoce un halo métrico de alteración hidrotermal, con el desarrollo predominante de silicificación y, en menor medida, cloritización y sericitización.



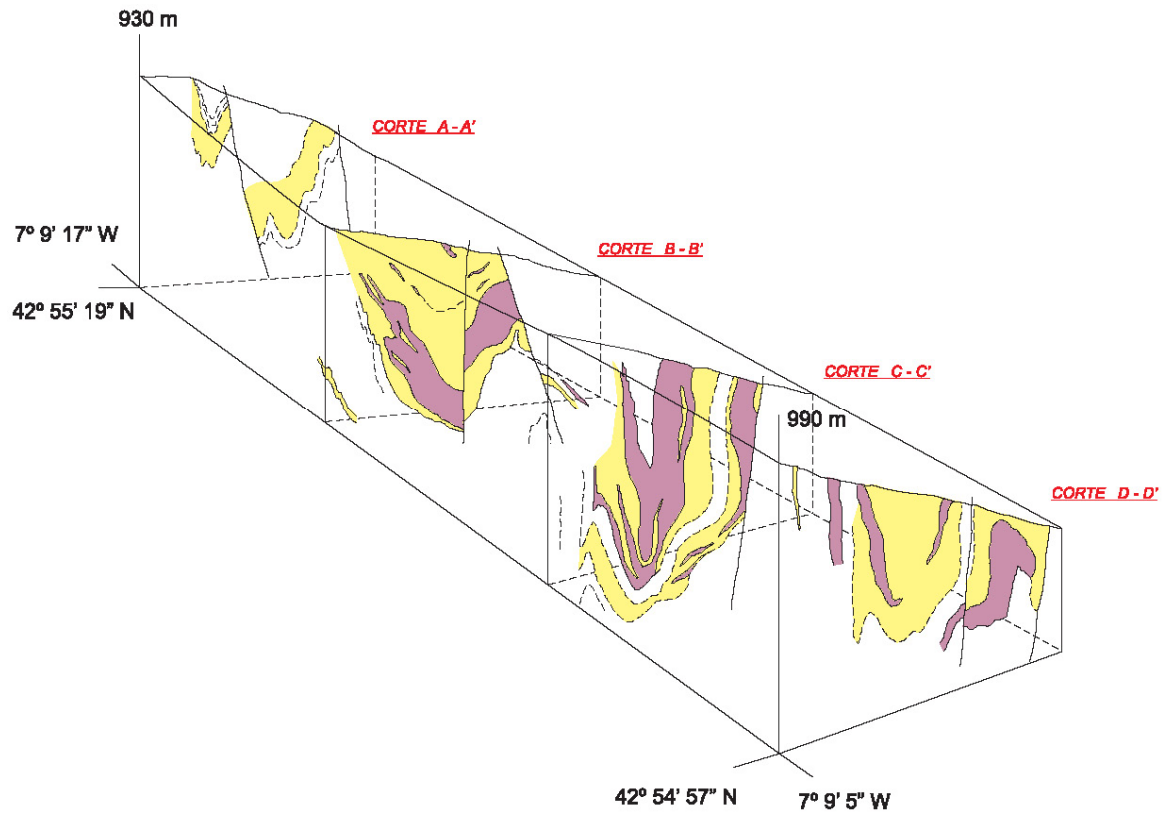


Figura 13. Planta y perfil geológicos del yacimiento de Pb-Zn de Lago (Lugo) (Villa et al. 2004).

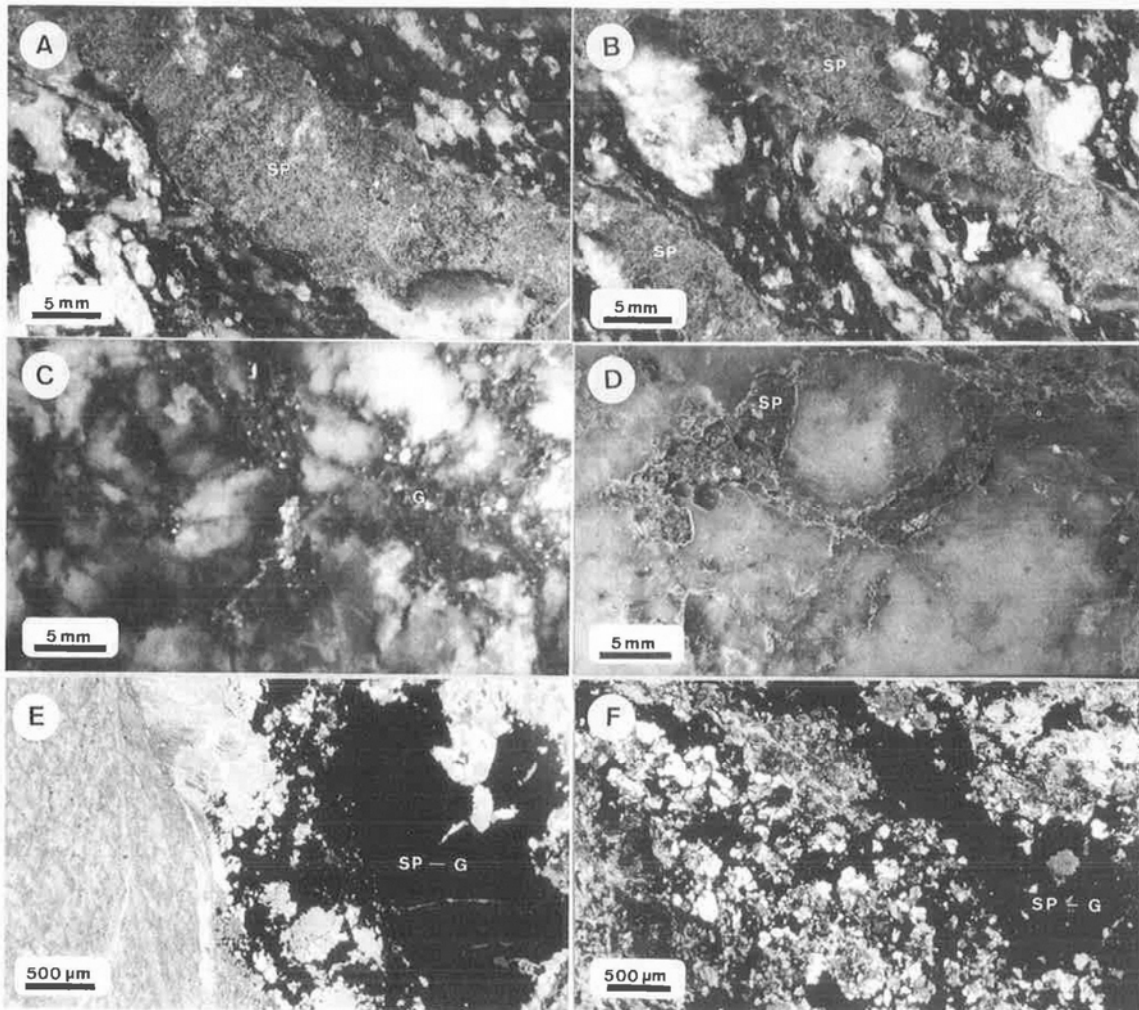


Figura 14. Aspecto textural de los distintos tipos de mineralizaciones presentes en el yacimiento de Pb-Zn de Lago. (A) y (B): Venas de cuarzo-esfalerita encajadas en lapilli. (C): Brechas de cuarzo cementadas por galena. (D): Parches de esfalerita en cinerita silicificada. (E): Venas de esfalerita y galena en ganga de cuarzo emplazadas en esquistos. (F): Parches de galena y esfalerita en lapilli silicificado. (Leyenda: SP = esfalerita; G = galena).



<b>ESFALERITA (n=50)</b>				
<b>Elemento</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Media</b>	<b>Desv. Estándar</b>
% Zn	60,62	64,32	62,51	1,17
% Pb	0,00	0,51	0,04	0,13
% Fe	3,01	6,11	4,49	1,05
% S	32,35	33,52	33,17	0,28
ppm Cu	<10	2.660	500	670
ppm As	<10	1.050	350	340
ppm Co	60	800	400	250
ppm Ni	<10	1.170	310	420
ppm Hg	<10	3.060	1.250	910
ppm Sb	<10	190	60	70
ppm Bi	<10	4.270	690	1.230
ppm Ag	<10	430	120	140
ppm Ga	201	284	244	27
ppm Ge	143	352	238	64
ppm Cd	557	738	624	45
ppm In	75	165	104	26
ppm Mn	67	277	150	62

<b>GALENA (n=42)</b>				
<b>Elemento</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Media</b>	<b>Desv. Estándar</b>
% Zn	0,03	0,15	0,09	0,06
% Pb	86,61	87,62	87,10	0,34
% Fe	0,01	0,03	0,02	0,01
% S	13,45	13,60	13,50	0,06
ppm Cu	<10	<10	<10	----
ppm As	<10	<10	<10	----
ppm Co	<10	130	70	70
ppm Ni	<10	770	390	365
ppm Hg	120	1.930	590	570
ppm Sb	470	670	570	100
ppm Bi	<10	870	440	425
ppm Ag	170	1.300	600	330
ppm Ga	<1	<1	<1	----
ppm Ge	<1	<1	<1	----
ppm Cd	<1	<1	<1	----
ppm In	132	133	132	1
ppm Mn	84	103	94	10

*Tabla 12. Análisis de microsonda de la esfalerita y la galena del yacimiento de Pb-Zn de Lago.*





La silicificación produce el reemplazamiento de los carbonatos de los niveles volcanoclásticos por cuarzo microcristalino, generándose jasperoides (fig. 14). Durante este proceso, el cuarzo modal se incrementa desde un 60% hasta un 75 a 90%. Se trata de cuarzo microcristalino, euhedral, con tamaños de entre 10 y 300  $\mu\text{m}$ , y que contiene frecuentemente finas inclusiones de cristales de calcita relictas con tamaños de entre 1 a 5  $\mu\text{m}$ . Con esta alteración se reconocen dos sistemas de venas de cuarzo que aparecen emplazadas a favor de las superficies de estratificación ( $S_0$ ) y foliación dominante ( $S_1$ ). A la silicificación y decarbonatación del protolito rocoso le acompaña el depósito de los sulfuros. El calcio lixiviado se deposita en el entorno como venas de calcita y/o anquerita.

### 11.3. Isótopos de azufre

Se ha analizado la composición isotópica de azufre de 10 muestras de esfalerita y galena, cuyos resultados se presentan en la tabla 13 y en la figura 15. En conjunto, la dispersión de valores es muy pequeña, con contenidos en  $\delta_{34}\text{S}$  de entre 19,4 y 25,2 por mil. Para la esfalerita, el valor de  $\delta_{34}\text{S}$  varía entre 21,4 y 25,2 por mil ( $n=5$ ) mientras que, en la galena tenemos valores de entre 19,4 y 21,8 por mil ( $n=5$ ). Las esfaleritas y galenas adyacentes muestran texturas que sugieren una precipitación simultánea, lo que permite determinar la temperatura de depósito, asumiendo que el mismo se produjo en equilibrio isotópico. En los cuatro pares estudiados tenemos que  $\delta_{34}\text{S}_{\text{ZnS}} > \delta_{34}\text{S}_{\text{PbS}}$ . Aplicando los factores de fraccionamiento de Ohmoto y Rye (1979), se obtienen

temperaturas de formación de entre 163°C y 218°C, con un error de +/-25°C. Estas temperaturas están de acuerdo con las determinadas con otros geotermómetros, como el Ga/Ge-esfalerita (Möller, 1985), con el que se obtienen temperaturas de entre 187 y 207°C.

Uniendo las características texturales e isotópicas del depósito de Lago podemos pensar que en el fluido hidrotermal el azufre se encontraba como H<sub>2</sub>S, y por lo tanto, que  $\delta_{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = \delta_{34}\Sigma\text{S}$ . Bajo condiciones de equilibrio isotópico, las relaciones entre H<sub>2</sub>S, ZnS y PbS podrían ser las siguientes:  $\delta_{34}\text{S}_{\text{ZnS}} > \delta_{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} > \delta_{34}\text{S}_{\text{PbS}}$  (Ohmoto y Rye, 1979).

Por último, los factores de fraccionamiento en equilibrio isotópico de esfalerita y galena con respecto a H<sub>2</sub>S (Ohmoto y Rye, 1979) muestran un estrecho rango en el valor de  $\delta_{34}\text{S}$  (de 22,5 a 24,8 por mil) para el fluido hidrotermal durante la génesis del yacimiento de Pb-Zn de Lago.

MUESTRA	$\delta_{34}\text{S}_{\text{sp}}$	$\delta_{34}\text{S}_{\text{gl}}$	$\Delta_{\text{sp-gl}}$	Temp. °C	$\delta_{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$
75	25,2	21,8	3,4	188	24,8
76	23,0	20,0	3,0	218	22,6
79	23,5	19,7	3,8	163	23,0
80	23,0	19,4	3,6	175	22,5
81	21,4				
83		20,2			

Tabla 13. Datos isotópicos de azufre para esfaleritas y galenas del yacimiento de Pb-Zn de Lago y geotermometría de isótopos de azufre.

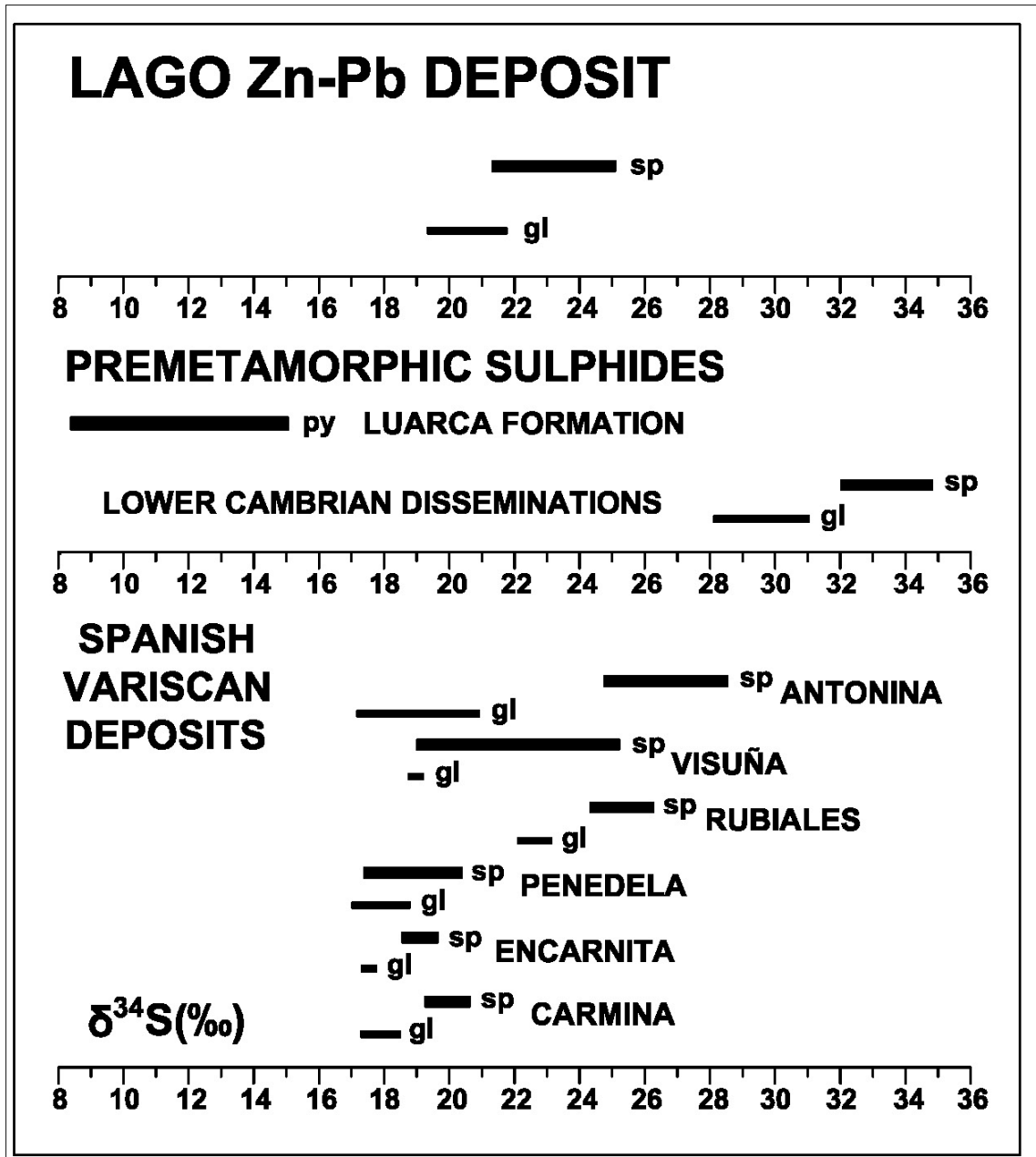


Figura 15. Distribución de los valores  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfuros del yacimiento de Pb-Zn de Lago en comparación con otras mineralizaciones variscas del entorno. Antonina (Tornos et al., 1996); Visuña (Tornos et al., 1996); Rubiales (Tornos y Arias, 1993); Penedela (Arias et al., 1997); Encarnita (Arias et al., 1997) y Carmina (Arias et al., 1997). Leyenda: py – pirita, sp – esfalerita, gl – galena).

#### 11.4. Discusión e interpretación

Las relaciones observadas en el campo, junto con los estudios mineralógicos, isotópicos y geoquímicos realizados permiten obtener un modelo metalogénico para el yacimiento de Pb-Zn de Lago. Los datos son consistentes con que el yacimiento de Lago se haya formado a partir de fluidos hidrotermales generados por el tectonismo y metamorfismo de la Orogenia Varisca hace unos 320 millones de años (Dallmeyer *et al.*, 1997). El enterramiento tectónico y la compresión habrían generado un ingente volumen de fluidos que habrían sido canalizados hacia los planos de cabalgamiento y zonas de fracturación. Estas estructuras, junto con una litología favorable, como son los niveles volcanoclásticos de las Pizarras de Luarca, serían los controles esenciales para el desarrollo del depósito de Lago.

Al igual que lo indicado en el capítulo 10.2, los metales y azufre de los fluidos hidrotermales probablemente deriven de las rocas del entorno. El origen del azufre puede obtenerse a partir del estudio isotópico de los sulfuros de la roca de caja. Las piritas diagenéticas presentes en las Pizarras de Luarca presentan valores de  $\delta_{34S}$  de entre 8,3 y 15,0 por mil (Arias *et al.*, 1997). Esta fuente de azufre sería incompatible con el azufre pesado que presenta la esfalerita y la galena de Lago. Una fuente de azufre pesado podría encontrarse en las mineralizaciones diseminadas de esfalerita y galena presentes en los carbonatos del Cámbrico Inferior, que se localizarían por dejado del depósito de Lago. Estas mineralizaciones diagenéticas presentan valores de  $\delta_{34S}$  que varían entre 28,2 y 35,00 por mil (Tornos *et al.*, 1996).



La precipitación de los sulfuros se produciría por la reacción de unos fluidos hidrotermales ricos en sílice con el protolito carbonatado de las rocas volcanoclásticas de la Formación Luarca, generándose jasperoides con esfalerita y galena. El incremento del pH, junto con un descenso de la temperatura, fueron los responsables de la precipitación de los sulfuros y el cuarzo.

Un modelo genético como el propuesto aparece en una gran mayoría de los depósitos de Pb-Zn del Varisco europeo (Arias *et al.*, 1991; Boni y Köppel, 1985; Brevart *et al.*, 1982; Ludwig *et al.*, 1989; Tornos y Arias, 1993; Tornos *et al.*, 1996).

El trabajo completo sobre la geología y génesis del yacimiento de Pb-Zn de Lago se adjunta a continuación:

Arias, D.; Villa, L.; Corretgé, L.G.; Suárez, O. (1997). "Geology and genesis of Lago volcanoclastic-hosted Zn-Pb deposit, northwest Spain". Trans. Instn. Min. Metall. (Sect B. Appl. Earth sci.) 106, 227-232.



## Geology and genesis of Lago volcanoclastic-hosted Zn–Pb deposit, northwest Spain

D. Arias, L. Villa, L. G. Corretgé and O. Suárez

### Synopsis

The Lago Zn–Pb deposit, northwest Spain, is situated in the West Asturian–Leonese zone of the Variscan chain. It comprises two vertical, lenticular bodies emplaced in the allochthonous block of a Variscan thrust. Epigenetic mineralization occurs in the form of replacement of carbonated volcanoclastic rocks in the Luarca Formation of Cambro–Ordovician age. The dominant sulphide mineralogy consists of sphalerite and galena, with minor chalcopyrite. The dominant non-metallic constituent of the mineralization is quartz. Hydrothermal alteration caused silicification and minor chloritization and sericitization.

Sulphur isotope results for sphalerite and galena have heavy values, from 19.4 to 25.2‰. These data reflect the fundamental relationship  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$ , suggesting isotopic equilibrium. Four sphalerite–galena pairs yield temperatures between 163 and 218°C ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ), in good agreement with those estimated by the Ga/Ge–sphalerite geothermometer (187–207°C). The ore sulphide was provided mainly by the hydrothermal solution and consisted of sulphide leached from diagenetic pyrite in the siliciclastic host rocks and disseminated sphalerite and galena in Cambrian carbonates. Precipitation of the ore minerals was the result of an increase in pH combined with a decrease in temperature.

The data are consistent with the following genetic model: the Lago Zn–Pb orebody formed from metamorphic fluids related to the tectonism and metamorphism of the Variscan orogenesis, about 320 m.y. ago. These fluids were channelled through the sedimentary pile along thrust planes.

The Lago Zn–Pb deposit is a blind deposit situated in the province of Lugo, northwest Spain (Fig. 1). The deposit was discovered by Exminesa Mining Co. in the late 1980s following a soil–geochemical survey. The geochemical traverses were orientated roughly northeast–southwest and were between 100 and 200 m apart, with a separation between samples of 20 m. The samples were collected from the upper part of the B horizon. The depth of sampling was between 10 and 60 cm, and sample weights were between 400 and 600 g. Sample preparation and analyses were performed in the Exminesa laboratory. The samples were sieved and the –80-mesh fraction was collected. This fraction was analysed for Zn, Pb and Cu by flame atomic absorption spectrometry after digestion in aqua regia, with detection limits of 1 ppm. The soil survey defined an anomalous zone near Lago village. This anomaly is elongated northwest–southeast, having

dimensions of 1400 m by 300 m (Fig. 2). It corresponds to a residual anomaly developed on the deposit. The highest values were 7800 ppm Zn and 3500 ppm Pb. Subsequent exploration work involved the drilling of 34 surface holes between 1989 and 1991. The deposit has geological reserves of 530 000 t at 1.2% Pb and 4.1% Zn. The dominant sulphide mineralogy consists of sphalerite and galena, with minor pyrite and chalcopyrite. The study presented here focuses on the mineralogical and geochemical characterization of the deposit and its likely genesis.

### Geological setting

The Lago deposit is located in the West Asturian–Leonese zone of the Variscan chain<sup>8</sup> (Fig. 1). The mineralization is hosted by Cambro–Ordovician quartzites, sandstones and black shales, with some ironstone and volcanoclastic intercalations, belonging to the Cabos and Luarca Formations. The thickness of these formations ranges between 4500 and 6500 m.<sup>17</sup> The volcanoclastic rocks are the predominant host rocks of the Lago deposit and are about 100 m thick. They consist of lapilli tuff to fine ash tuff of acid to intermediate composition (trachyte to andesite) that was strongly carbonated during the Variscan regional metamorphism.<sup>19</sup>

Structurally the West Asturian–Leonese zone has been affected by three deformation phases, which developed under metamorphic conditions.<sup>3,13</sup> The first phase ( $D_1$ ) produced large, recumbent east-verging folds with associated slaty cleavage or schistosity ( $S_1$ ). The second phase ( $D_2$ ) was responsible for the development of thrusts and sub-horizontal shear zones. The third phase ( $D_3$ ) produced large open folds, closely homoaxial with the first-phase folds and having crenulation cleavage ( $S_3$ ). The metamorphism is of low grade in most of the area.<sup>19</sup>

### Sampling and analytical methods

Samples for sulphur isotope and electron–microprobe analyses were collected from drill-holes. The sulphur isotope analyses were performed on five samples of sphalerite and five samples of galena at Geochron Laboratories (Cambridge, Massachusetts). Ninety-two analyses of 14 samples of sphalerite and galena were also obtained by EPMA methods using a Cameca SX50 automated electron microprobe at the University of Oviedo. The instrument was operated at a 20-kV accelerating voltage and 30-nA beam current.

### Description of mineralization

The Lago deposit consists of two vertical, lenticular bodies with a northwest–southeast strike located in the allochthonous block of a  $D_2$  thrust. It is about 800 m long by 300 m wide with an average thickness of 15 m (Fig. 2). Epigenetic mineralization occurs in the form of replacement of carbonated volcanoclastic rocks, crosscutting veins or stockworks or within brecciated fracture systems (Fig. 3). The mineralization style varies from fine-grained disseminations to coarse replacement clots, pods and stringers of sphalerite and

Manuscript first received by the Institution of Mining and Metallurgy on 16 September, 1996; revised manuscript received on 11 March, 1997. Paper published in *Trans. Instn Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci.)*, 106, September–December 1997. © The Institution of Mining and Metallurgy 1997.



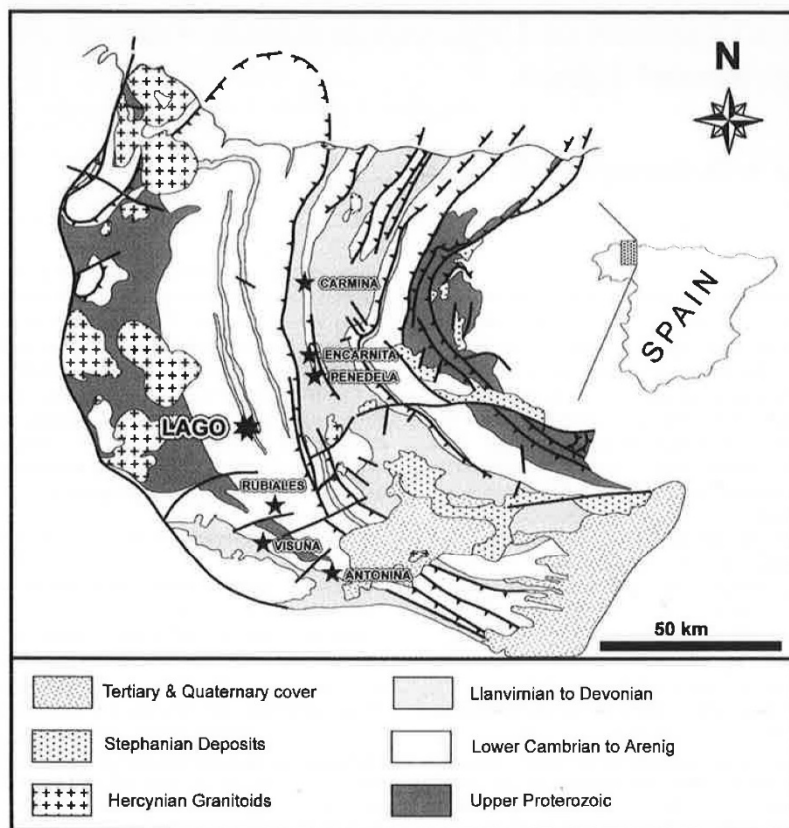


Fig. 1 Geological sketch map of West Asturian-Leonese zone in Iberian Variscan chain showing location of Lago Zn-Pb orebody. Selected base-metal deposits of Variscan age also shown for reference

galena. The veins generally consist of hydrothermal quartz and minor carbonates (calcite and ankerite), with sphalerite and galena as metallic phases. The veins occur as wallrock replacement and open-space filling along  $S_0$  and/or  $S_1$  sur-

faces (Fig. 3). An important aspect of the distribution of the mineralization is its intimate association with the volcanoclastic intercalations of the Luarca Formation. The highest Pb and Zn grades are contained in this lithology.

Table 1 Microprobe analyses of sulphides of Lago Zn-Pb deposit

Element	Sphalerite (n = 50)				Galena (n = 42)			
	Min.	Max.	Ave.	Standard deviation	Min.	Max.	Ave.	Standard deviation
Zn, wt%	60.62	64.32	62.51	1.17	0.03	0.15	0.09	0.06
Pb	0.00	0.51	0.04	0.13	86.61	87.62	87.10	0.34
Fe	3.01	6.11	4.49	1.05	0.01	0.03	0.02	0.01
S	32.35	33.52	33.17	0.28	13.45	13.6	13.5	0.06
Cu, ppm	<10	2660	500	670	<10	<10	-	-
As	<10	1050	350	340	<10	<10	-	-
Co	60	800	400	250	<10	130	70	70
Ni	<10	1170	310	420	<10	770	390	365
Hg	<10	3060	1250	910	120	1930	590	570
Sb	<10	190	60	70	470	670	570	100
Bi	<10	4270	690	1230	<10	870	440	425
Ag	<10	430	120	140	170	1300	600	330
Ga	201	284	244	27	<1	<1	-	-
Ge	143	352	238	64	<1	<1	-	-
Cd	557	738	624	45	<1	<1	-	-
In	75	165	104	26	132	133	132	1
Mn	67	277	150	62	84	103	94	10

Samples analysed at Oviedo University.

Detection limits: 0.01% for Zn, Pb, Fe and S; 10 ppm for Cu, As, Co, Ni, Hg, Sb, Bi and Ag; 1 ppm for Ga, Ge, Cd, In and Mn.



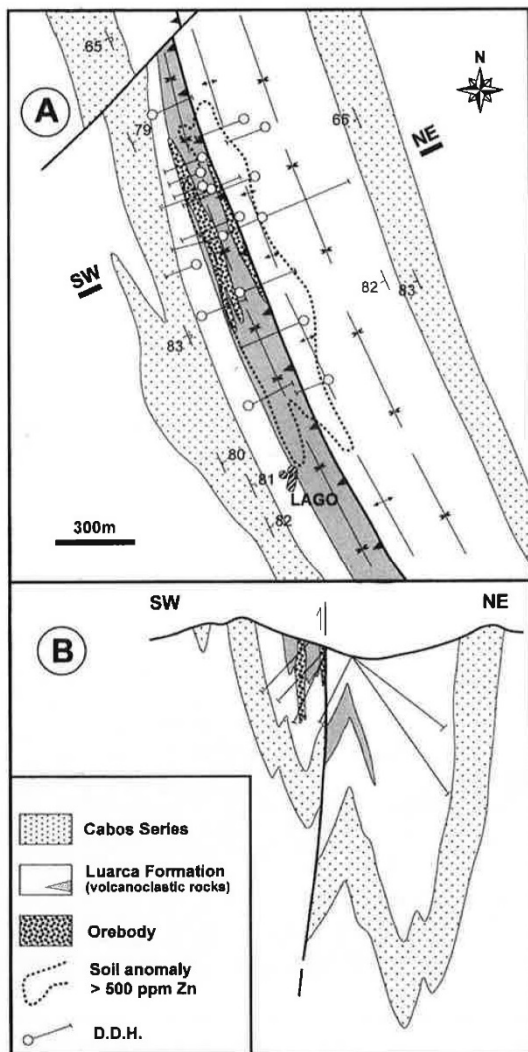


Fig. 2 Geological map and cross-section of Lago Zn-Pb ore deposit

### Ore mineralogy

Sphalerite and galena are the principal sulphides present in the deposit, pyrite and chalcocopyrite also occurring in minor to trace amounts.

Sphalerite is widespread and is the main constituent of sulphide-bearing rocks. It occurs in the form of anhedral crystals and crystalline aggregates associated with galena, pyrite and chalcocopyrite and as massive infill within epigenetic veinlets. The crystals range from 0.01 to 0.5 mm in size and are often dark brown. The sphalerite analyses (Table 1) show a range in iron content from 3.01 to 6.11 wt%. Copper was detected in most sphalerites (up to 2660 ppm, average 500 ppm). Cadmium in sphalerite ranges from 557 to 738 ppm, averaging 624 ppm. The sphalerite is relatively Hg-rich, with average values of 1250 ppm, and Mn- and Ag-poor, with average values of 150 and 120 ppm, respectively.

Galena occurs as anhedral blebs in association with sphalerite. A well-developed cleavage is commonly preserved in large crystals. As a result of the ductile behaviour of galena<sup>12</sup> it commonly occurs as fracture infill in other sul-

phides and silicates. Frequently, galena and sphalerite show mutually interpenetrating boundaries, suggesting co-precipitation. The Ag content of galena (Table 1) ranges from 170 to 1300 ppm, averaging 600 ppm.

The dominant non-metallic constituent of the mineralization is quartz, which is massive and brecciated and exhibits undulose extinction. Minor amounts of carbonates, chlorite and sericite are also present.

### Wallrock alteration

Alteration associated with ore mineralization is restricted to a narrow zone (up to 0.5 m) surrounding the two lenticular bodies. Hydrothermal alteration caused silicification, minor chloritization and sericitization. The silicification results from the replacement of carbonates by quartz in the volcanoclastic rocks of the Luearca Formation (Fig. 3). Modal quartz increased from about 60% to 75–90% during this process. The quartz formed mattes of interlocking, euhedral crystals 10–300  $\mu\text{m}$  in size, which generally contain 1- to 5- $\mu\text{m}$  inclusions of relict calcite. Two sets of veins were associated with this alteration, consisting of millimetric to centimetric quartz veins located along the  $S_0$  and  $S_1$  surfaces. Silicification and decalcification occurred early in the formation of the deposit and were accompanied by base-metal mineralization. Silicification fronts are revealed by the presence of irregular bands or patches that contain quartz and sulphides and are in contact with the carbonated rocks (Fig. 3). Petrographic observations indicate that the early, replacement-type alteration was essentially a coupled solubility reaction for calcite and quartz, dissolution of carbonate providing the space needed for quartz precipitation.<sup>7,9,18</sup> Calcium removed from the silicified zones was redeposited as calcite and ankerite in veins in adjacent areas.

### Sulphur isotope data

Sulphur isotope compositions for ten sulphides are presented in Table 2 and displayed graphically in Fig. 4. Collectively the data show a very restricted range in  $\delta^{34}\text{S}$  values, from 19.4 to 25.2‰. The  $\delta^{34}\text{S}$  values for sphalerite range from 21.4 to 25.2‰ and those for galena from 19.4 to 21.8‰. Adjacent sulphide minerals showing textures suggestive of co-precipitation were analysed to estimate their temperatures of precipitation, on the assumption that they were formed in isotopic equilibrium. The four sphalerite-galena pairs studied obey the fundamental relationship  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$ . With application of the fractionation factor given by Ohmoto and Rye<sup>15</sup> temperatures between 163°C and 218°C are obtained. An uncertainty of approximately  $\pm 25^\circ\text{C}$  is associated with

Table 2 Sulphur isotope data for sphalerite and galena samples of Lago Zn-Pb deposit and sulphur isotope geothermometry

Sample no.	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sp}}$ , ‰	$\delta^{34}\text{S}_{\text{gl}}$ , ‰	$\Delta_{\text{sp-gl}}$	T, °C	$\delta^{34}\text{SH}_2\text{S}$
75	25.2	21.8	3.4	188	24.8
76	23.0	20.0	3.0	218	22.6
79	23.5	19.7	3.8	163	23.0
80	23.0	19.4	3.6	175	22.5
81	21.4				
83		20.2			

Description of samples: 75 and 76, sphalerite and galena patches in silicified volcanoclastic rock; 79 and 80, sphalerite and galena quartz vein; 83, tectonic breccia cemented by quartz and galena. Subscripts: sp, sphalerite; gl, galena. Samples analysed at Geochron Laboratories. Analytical precision,  $\pm 0.2\%$ .

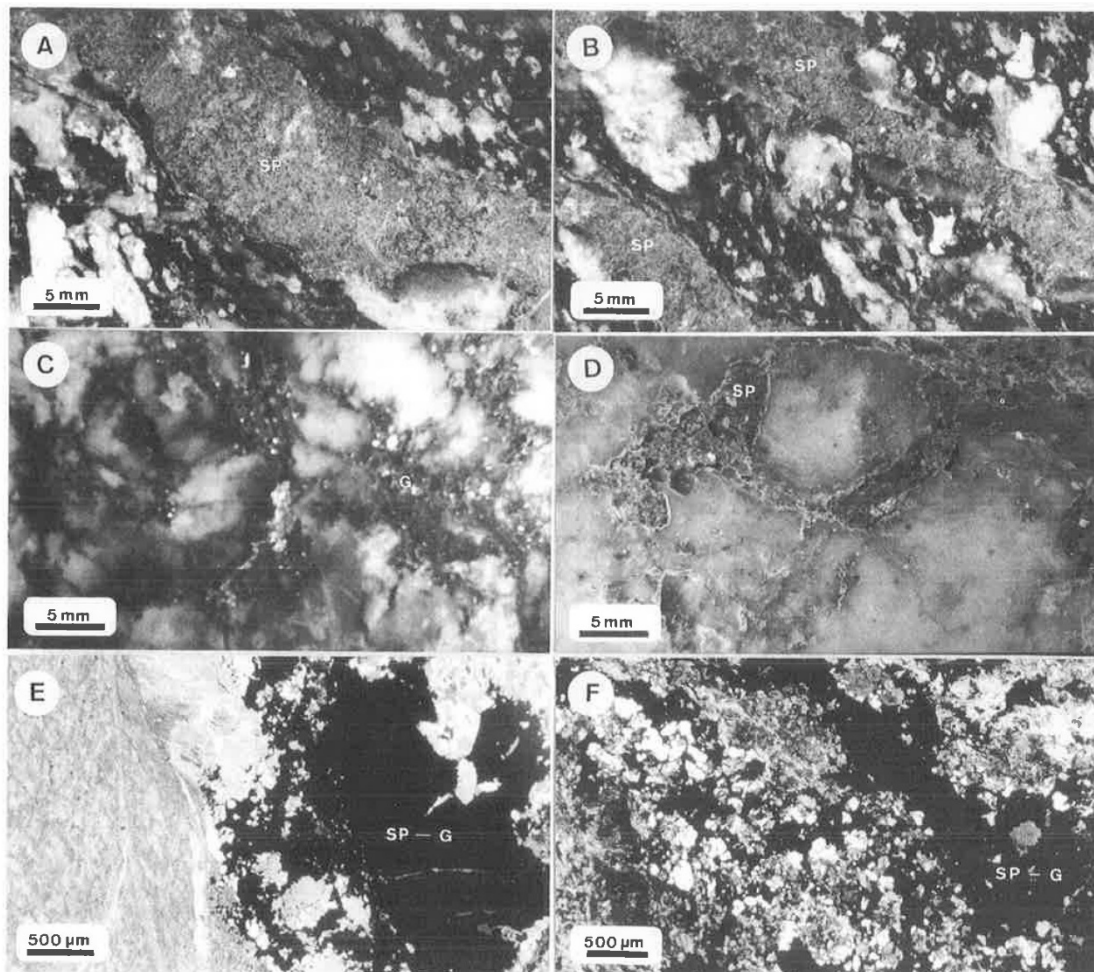


Fig. 3 Orc textures of various mineralization types from Lago Zn-Pb deposit: (a) and (b) sphalerite quartz vein in lapilli tuff; (c) quartz breccia cemented by galena; (d) sphalerite patches in silicified fine ash tuff; (e) transmitted-light photomicrograph (crossed polars) showing texture of sphalerite-galena quartz vein; (f) transmitted-light photomicrograph (crossed polars) showing sphalerite-galena patches in silicified volcaniclastic rock. (SP, sphalerite; G, galena)

these values because of uncertainties in the fractionation factor and in the isotopic analyses of the sulphides. The calculated temperatures are in good agreement with temperatures estimated by other methods, such as the Ga/Ge-sphalerite geothermometer,<sup>14</sup> which gives values between 187 and 207°C. Linkage of the isotopic and textural characteristics with the geological setting indicates that the dominant form of S in the ore fluid was H<sub>2</sub>S and, therefore,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ . Under conditions of isotopic equilibrium the  $\delta^{34}\text{S}$  relationship between H<sub>2</sub>S, ZnS and PbS should be  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$ .<sup>15</sup> In addition, the equilibrium isotopic fractionation factors of sphalerite and galena with respect to H<sub>2</sub>S<sup>14</sup> show a range of 22.5–24.8‰ for the  $\delta^{34}\text{S}$  value of the ore-forming fluid during the formation of the Pb-Zn deposit.

### Discussion and interpretation

Field relationships combined with mineralogical, isotopic and geochemical data provide the basis for a genetic interpretation of the Lago Zn-Pb deposit. The data are consistent with

the following model: the Lago orebody formed from fluids related to the tectonism and metamorphism of Variscan orogenesis about 320 m.y. ago.<sup>6</sup> Tectonic burial and compression would have channelled large volumes of orogenic fluids<sup>16</sup> through the sedimentary pile along thrust planes. Thrusting with fracturing and brecciation, connected with the favourable lithology represented by the volcaniclastic rocks of the Luarca Formation, were prerequisites for localization of the mineralization.

The hydrothermal solution probably derived its sulphide mainly by leaching of metal sulphides from surrounding rocks. The origin of the sulphur in the deposit can be discussed only on the basis of the calculated isotopic composition of the total sulphur in solution ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ ). The pre-metamorphic pyrite of the Luarca Formation exhibits  $\delta^{34}\text{S}$  values ranging from 8.3 to 15.0‰.<sup>2</sup> Such a sulphur source is incompatible with the heavy  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$  values (22.5–24.5‰). An additional source of heavy sulphur is necessary to explain the heavy  $\delta^{34}\text{S}$  values of the sphalerite and galena in the Lago deposit. This heavy-sulphur source could be disseminated sphalerite and galena present in Lower



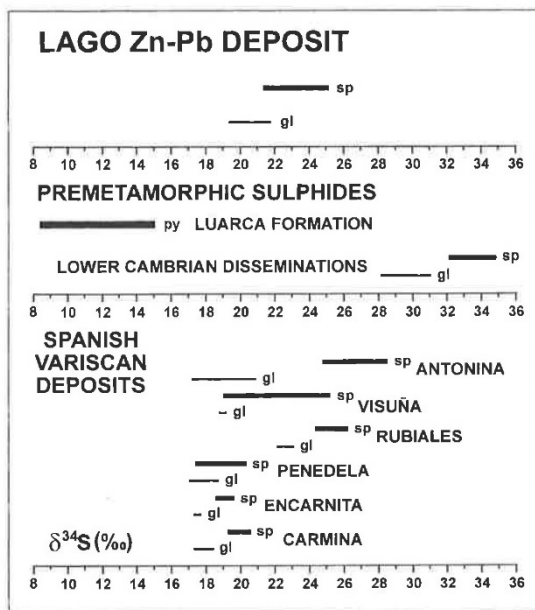


Fig. 4 Distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  values in Lago Zn-Pb orebody and comparison with other mineralizations of Variscan age in zone. References: Antonina,<sup>21</sup> Visuña,<sup>21</sup> Rubiales,<sup>20</sup> Penedela,<sup>2</sup> Encarnita<sup>2</sup> and Carmina.<sup>2</sup> (py, pyrite; sp, sphalerite; gl, galena)

Cambrian carbonates below the deposit. This diagenetic mineralization yields  $\delta^{34}\text{S}$  values from 28.2 to 35.0%,<sup>21</sup> Hydrothermal mineral deposits can result from remobilization of earlier mineral deposits in underlying rocks without reassimilation by a magma.<sup>11</sup> Distal remobilization and translation of sulphides into epigenetic features are likely to be achieved only by advective transfer via an aqueous or magmatic fluid.<sup>12</sup> Most of the Variscan Zn-Pb deposits of the European belt are largely a product of sulphides remobilized from Cambrian Zn-Pb mineralization.<sup>1,4,5,10,20,21</sup>

Precipitation of ore minerals was due to the reaction of silica-rich fluids with carbonated volcanoclastic rocks of the Luarca Formation, producing jasperoids. The increase in pH, combined with a decrease in temperature, was responsible for ore precipitation.

## Conclusions

The Lago volcanoclastic-hosted Zn-Pb orebody formed from metamorphic fluids related to the deformation and metamorphism of the Variscan orogenesis about 320 m.y. ago.

The localization of the mineralization is controlled by the presence of zones of thrusting and a favourable lithology, represented by the carbonated volcanoclastic rocks of the Luarca Formation.

The  $\delta^{34}\text{S}$  mineral values are interpreted to indicate that the dominant form of sulphur in the fluid was  $\text{H}_2\text{S}$ . Calculations of  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$  values using mineral- $\text{H}_2\text{S}$  fractionation factors indicate primary  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$  values from 22.5 to 24.8%.

The ore sulphide was provided mainly by the hydrothermal solution and consisted of sulphide leached from the underlying lithologies. The heavy sulphur isotope results for sphalerite and galena, ranging between 19.4 and 25.2%, suggest that sulphur was derived through leaching of diagenetic pyrite in the Luarca Formation and disseminated sphalerite and galena present in Cambrian carbonates.

According to the sulphur isotope data and the Ga/Ge-sphalerite geothermometer, the Lago deposit formed at temperatures of about 160–220°C. Precipitation of ore minerals was due to an increase in pH, producing silicification of the carbonated rocks of the Luarca Formation, combined with a decrease in temperature.

## Acknowledgement

The thanks of the authors are due to Exminesa Mining Co. for allowing the investigation to be carried out and for permitting publication of the paper. They also thank J. Aller for his helpful comments and the referees for their useful suggestions. The work has been partly financed by project PB-95-1052 of the Spanish organization CICYT.

## References

- Arias D. *et al.* Structure, hydrothermal alteration and composition of the Rubiales Pb-Zn orebody (Lugo, Spain): genetic model. *Min. Deposita*, 26, 1991, 199–210.
- Arias D. *et al.* A sulphur isotopic study of the Navia gold belt (Spain). *J. geochem. Explor.*, 59, 1997, 1–10.
- Bastida F. *et al.* Structural, metamorphic and magmatic history of the Mondoñedo nappe (Hercynian belt, NW Spain). *J. struct. Geol.*, 8, 1986, 415–30.
- Boni M. and Köppel V. Ore-lead isotope pattern from the Iglesias-Sulcis area (SW Sardinia) and the problem of remobilization of metals. *Min. Deposita*, 20, 1985, 185–93.
- Brevart O., Dupré B. and Allège C. J. Metallogenic provinces and the remobilization process studied by lead isotopes: lead-zinc ore deposits from the southern Massif Central, France. *Econ. Geol.*, 77, 1982, 564–75.
- Dallmeyer R. D. *et al.* Diachronous Variscan tectonothermal activity in the NW Iberian massif: evidence from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of regional fabrics. *Tectonophysics*, 277, 307–37.
- Howd F. H. and Barnes H. L. Ore solution chemistry IV: replacement of marble by sulphides at 450°C. *Econ. Geol.*, 70, 1975, 968–81.
- Julivert M. *et al.* Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares E:1 000 000 (IGME, 1972).
- Lovering T. G. and Heyl A. V. Jasperoid as a guide to mineralization in the Taylor mining district and vicinity near Ely, Nevada. *Econ. Geol.*, 69, 1974, 46–58.
- Ludwig K. R. *et al.* Isotopic constraints on the genesis of basement ores in southern and central Sardinia. *Eur. J. Min.*, 1, 1989, 657–66.
- Marcoux E. and Môleo Y. Lead isotope geochemistry and paragenetic study of inheritance phenomena in metallogenesis: examples from base metal sulfide deposits in France. *Econ. Geol.*, 86, 1991, 106–20.
- Marshall B. and Gilligan L. B. Remobilization, syn-tectonic processes and massive sulphide deposits. In *Structural setting and controls on mineral deposits* Groves D. I. and Bennett J. M. eds. *Ore Geol. Rev.*, no. 8, 1993, 39–64.
- Martínez Catalán J. R. *et al.* West Asturian-Leonese zone: structure. In *Pre-Mesozoic geology of Iberia* Dallmeyer R. D. and Martínez García E eds (Berlin: Springer, 1990), 103–14.
- Möller P. Development and application of the Ga/Ge geothermometer for sphalerite from sediment-hosted deposits. *Monogr. Series on Mineral Deposits* no. 25, 1985, 15–30.
- Ohmoto H. and Rye R. O. Isotopes of sulfur and carbon. In *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* Barnes H. L. ed. (New York: Wiley, 1979), 509–67.
- Oliver B. Fluids expelled tectonically from orogenic belts: their role in hydrocarbon migration and geologic phenomena. *Geology*, 14, 1986, 99–102.
- Pérez Estaún A. *et al.* West Asturian-Leonese zone: stratigraphy. Reference 13, 92–102.
- Romberger S. B. Disseminated gold deposits. *Geoscience Canada*, no. 13-2, 1986, 21–43.
- Suárez O., Corretgé L. G. and Martínez F. J. West Asturian-Leonese zone: distribution and characteristics of Hercynian metamorphism. Reference 13, 129–33.
- Tornos F. and Arias D. Sulphur and lead isotope geochemistry of the Rubiales Zn-Pb ore deposit (NW Spain). *Eur. J. Min.*, 5, 1993, 763–73.
- Tornos F. *et al.* The geological and metallogenic setting of stratabound carbonate-hosted Zn-Pb mineralizations in the West Asturian-Leonese zone, NW Spain. *Min. Deposita*, 31, 1996, 27–40.

### Authors

**D. Arias** holds the degrees of B.Sc. and Ph.D. from the University of Oviedo, Spain. He worked for Exminesa, the Spanish Geological Survey and Outokumpu Minera Española in gold and base-metal exploration from 1980 to 1995. He is currently an associate professor in geochemical and geophysical exploration at the University of Oviedo.

**L. Villa** graduated as a geologist from the University of Oviedo and began his career working in gold exploration with BP Minerals. He was subsequently employed by Exminesa on gold and base-metal exploration. He is currently a senior geologist in Outokumpu Minera Española.

**L. G. Corretgé** obtained the degrees of B.Sc. and Ph.D. at the Universities of Oviedo and Salamanca, respectively. He has worked as an associate and tenured professor in the schools of geology at the Universities of Oviedo and Salamanca. He is currently a tenured professor in petrology and geochemistry at the University of Oviedo.

**O. Suárez** holds the degrees of B.Sc. and Ph.D. from the University of Oviedo. She is currently a tenured professor in petrology and geochemistry at the University of Oviedo.

*Address:* Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, C/. Arias de Velasco, s/n, 33005 Oviedo, Spain.

## **12. INTERRELACIÓN ENTRE LOS YACIMIENTOS**

**METÁLICOS DE IBIAS Y LAGO Y COMPARACIÓN**

**CON OTROS DEPÓSITOS VARISCOS**

Los trabajos de modelización metalogénica realizados sobre los yacimientos polimetálicos y auríferos de la zona de Ibias (Asturias), incluyendo estudios de inclusiones fluidas, de isótopos de Pb y S, de microsonda electrónica, etc; nos ha permitido enmarcarlos en la metalogénesis de los yacimientos metálicos variscos.

Los depósitos metálicos de Ibias y Lago presentan una serie de características comunes:

1º) Se han desarrollado en las últimas etapas de la deformación Varisca, presentando un claro control estructural.

2º) El azufre y los metales base derivan muy probablemente del encajante siliciclástico cambro-ordovícico y/o de las diseminaciones sindiagenéticas existentes en los carbonatos del Cámbrico Inferior.

3º) En su génesis aparecen involucrados fluidos tectono-metamórficos ligados probablemente a los domos térmicos Variscos.

Estas tres características genéticas también las comparten, en mayor o menor medida, el resto de los depósitos variscos de metales base existentes en NO peninsular, como es el caso de los yacimientos de Pb-Zn de Rubiales (Arias *et al.*, 1991; Tornos y Arias, 1993) de Antonina (Tornos *et al.*, 1996). Lo mismo ocurre con los depósitos de metales base del Varisco europeo, particularmente, con los del Macizo Central Francés (Brevart *et al.*, 1982) y con los de Cerdeña (Boni y Köppel, 1985; Boni *et al.*, 1992).



La diferencia más notable entre el depósito de Pb-Zn de Lago y los presentes en la zona de Ibias es la presencia de oro en estos últimos. El oro presente en los depósitos de Ibias podría ir ligado a la actividad ígnea existente en la zona, que se manifiesta con la presencia de una aureola de metamorfismo de contacto indicadora de una intrusión ciega. Esta actividad ígnea no está presente, al menos en superficie, en el yacimiento de Lago; ni tampoco, en las minas de Pb-Zn de Rubiales y Antonina.

El posible origen ígneo del oro presente en los depósitos de Ibias sería el nexo de unión entre estas mineralizaciones y las descritas por Spiering *et al.*, (2000) en los cinturones auríferos del NO peninsular. Este sería el caso de los Skarns de Au-Cu de El Valle-Boinás y de Carlés (Cepedal *et al.*, 1998a, b; Martín Izard *et al.*, 1998).

La actividad tectónica, metamórfica e ígnea del Varisco parece estar en el origen de todos los yacimientos de metales base y preciosos ligados genéticamente con este orógeno. Los procesos tectono-metamórficos centrados en corredores estructurales de alta deformación serían responsables de los mayores depósitos de Pb-Zn que se han explotado en el Varisco del NO peninsular, como es el caso de las minas de Rubiales (>20 millones de toneladas con 9% Pb+Zn) y Antonina (>10 millones de toneladas con 7% Pb+Zn), así como de depósitos menores como el de Lago.

La intervención de intrusivos tardivariscos de tipo I, en zonas estructuralmente favorables, tendría ligazón genética con los yacimientos de oro, como es el caso de las Minas de Boinás y de Carlés, en las que en conjunto se han minado más de un millón de

onzas. El oro de Ibias probablemente derive de una intrusión ciega de estas mismas características.

Los depósitos polimetálicos y auríferos de Ibias tendrían un origen mixto, tectono-metamórfico e ígneo.



## **13. CONCLUSIONES**

El presente trabajo es el resultado de mi participación en la exploración minera realizada durante más de 10 años por las empresas Exminesa y Outokumpu Minera Española, S.A. en el NO peninsular, para la prospección de metales base y preciosos. Partiendo de estas investigaciones he realizado una modelización metalogénica de las mineralizaciones de metales base y preciosos existentes en las zonas de Ibias (Asturias) y Lago (Lugo), que se han plasmado en cuatro artículos del SCI publicados entre los años 1996 y 1998. Las conclusiones alcanzadas son las siguientes:

- 1ª) Las mineralizaciones polimetálicas y auríferas de Ibias se localizan a lo largo del anticlinal de fase 1 de San Martín, estando emplazadas en los tres sistemas principales de fracturación Varisca NE-SO, NO-SE y E-O.
- 2ª) Se han reconocido tres etapas sucesivas mineralizadoras: una primera etapa con el desarrollo de cuerpos silicatados compuestos esencialmente por espesartina y grunerita, con magnetita y pirrotina como fases metálicas; una segunda etapa formada por filones y venas de cuarzo con pirita y arsenopirita auríferas, y una tercera etapa con una paragénesis de metales base entre los que se reconoce calcopirita, sulfosales, esfalerita, galena y pirita en una ganga de cuarzo, carbonatos y clorita.
- 3ª) Los isótopos de plomo nos indican una fuente cortical para este elemento. La heterogeneidad que muestran los análisis es el resultado de una historia polifásica con al menos tres etapas mineralizadoras.



La composición isotópica de las galenas es el resultado de la mezcla de plomo Cámbrico, con plomo más radiogénico lixiviado de la secuencia sedimentaria encajante. Las sulfosales son más radiogénicas y su plomo podría derivar del basamento, de rocas sedimentarias ricas en feldespatos o de rocas ígneas del entorno.

- 4ª) Los sulfuros muestran una composición isotópica pesada, con valores entre 9,7 y 20,6  $\delta_{34}\text{S}$  por mil. Los valores de  $\delta_{34}\text{S}$  de cada mineral son el reflejo de la historia polifásica de las mineralizaciones de Ibias. Los valores de  $\delta_{34}\text{S}_{\text{mineral}}$  nos indican que el azufre se encontraba en el fluido como  $\text{H}_2\text{S}$ .
- 5ª) De acuerdo con los datos de las inclusiones fluidas y la geotermometría de los isótopos de azufre, la esfalerita y la galena de la tercera etapa debió formarse a unos 250°C y 0,5 kbars.
- 6ª) Los valores de  $\delta_{34}\text{S}$  de la pirita diagenética, de la pirrotina y de la pirita aurífera son coherentes con el desarrollo de un proceso de “batch volatilization” ligado a la conversión de pirita en pirrotina.
- 7ª) Los depósitos polimetálicos y auríferos de Ibias tendrían un origen mixto, tectono-metamórfico e ígneo. La actividad tectónica, metamórfica e ígnea del Varisco parece estar en el origen de todos los yacimientos de metales base y preciosos ligados genéticamente con este orógeno. Los procesos tectono-metamórficos centrados en corredores estructurales de alta deformación serían

responsables de los mayores depósitos de Pb-Zn que se han explotado en el Varisco del NO peninsular, como es el caso de las minas de Rubiales (>20 millones de toneladas con 9% Pb+Zn) y Antonina (>10 millones de toneladas con 7% Pb+Zn), así como de depósitos menores como el de Lago.

La intervención de intrusivos tardivariscos de tipo I, en zonas estructuralmente favorables, tendría ligazón genético con los yacimientos de oro, como es el caso de las Minas de Boinás y de Carlés, en las que se han minado, en conjunto, más de un millón de onzas. El oro de Ibias probablemente derive de una intrusión ciega de estas mismas características.

## **14. BIBLIOGRAFÍA**

- Anderson, K. I., Andrew, C.J., Ashton, J.H., Boyce, A.J., Caulfield, J.B.D., Fallick, A.E. and Russell, M.J. (1989). Preliminary sulphur isotope data of diagenetic and vein sulphides in the lower Paleozoic strata of Ireland and southern Scotland: implications for Zn + Pb + Ba mineralization. *J. Geol. Soc. London* 146, 715-720.
- Arias, D., Suárez, O., Corretgé, L.G., Fernández Jardón, L. and Pérez Cerdán, F. (1991). Structure hydrothermal alteration and composition of the Rubiales Pb-Zn orebody (Lugo, Spain): genetic model. *Mineralium Deposita* 26, 199-210.
- Arias, D., Corretgé, L.G., Suárez, O., Villa, L., Cuesta, A. and Fernández-Suárez, J. (1993). Gold and base-metal vein mineralization and associated silicate bodies in the Ibias area (Asturias, NW Spain). *Chron. Rech. Min.* 513, 25-36.
- Arias, D., Corretgé, L.G., Suárez, O., Villa, L., Gallastegui, G., Suárez, O. and Cuesta, A. (1997). A sulphur isotopic study of the Navia gold belt (Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 59, 1-10.
- Ayora, C., Ribera, F. and Cardellach, E. (1992). The genesis of the arsenopyrite gold veins from the Vall de Ribes District, eastern Pyrenees, Spain. *Economic Geology* 87, 1877-1896.
- Barrois, C. (1882). Recherches sur les terrains anciens des Asturies et de la Galice. *Mém. Soc. Géol. Nord*, 2, 1-630.
- Bastida, F., Martínez Catalán, J.R. and Pulgar, J.A. (1986). Structural, metamorphic and magmatic history of the Mondoñedo nappe (Hercynian belt, NW Spain). *J. Struct. Geol.* 8, 415-430.
- Boiron, M.C., Cathelineau, M. and Trescases, J.J. (1989). Conditions of gold-bearing arsenopyrite in the Villeranges basin, Marche-Combrailles shear zone, France: a mineralogical and fluid inclusion study. *Economic Geology* 84, 1340-1362.
- Boni, M. and Köppel, V. (1985). Ore-lead isotope pattern from the Iglesias-Sulcis area (SW Sardinia) and the problem of remobilization of metals. *Mineralium Deposita* 20, 185-193.
- Boni, M., Iannace, A., Köppel, V., Früh-Green, G. and Hausmann, W. (1992). Late to post-Hercynian hydrothermal activity and mineralization in southwest Sardinia (Italy). *Economic Geology* 87, 2113-2137.
- Bonnemaison, M. and Marcoux, E. (1990). Auriferous mineralization in some shear zones: a three-stage model of metallogenesis. *Mineralium Deposita* 25, 96-104.
- Boyce, A.J., Fletcher, T.J., Fallick, A.E., Ashton, J. and Russell, M.J. (1993). *Petrographic and  $\delta^{34}\text{S}$  study of lower Palaeozoic rocks under the Navan Zn + Pb deposits: a source of hydrothermal sulphur*. In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits, Granada (Spain), (Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, F. and Gervilla, M. eds). University of Granada, Granada, 53-56.



- Brevart, O., Dupré, B. and Allègre, C.J. (1982), Metallogenic provinces and the remobilization process studied by lead isotopes: Lead-zinc ore deposits from the southern Massif Central, France. *Economic Geology* 77, 564-575.
- Capdevila, R. (1969). *Le métamorphisme régional progressif et les granites dans le segment hercynien de Galice nord oriental (NW de l'Espagne)*. Unpublished Doctoral Thesis, Université Montpellier, 430 pp.
- Cepedal, A., Martín-Izard, A., Fuertes-Fuente, M., Pevida, L. R., Maldonado, C., Spiering, E., González, S. and Varela, A. (1998a). *Fluid inclusions and hydrothermal evolution of the El Valle-Boinás copper-gold deposit*. In: Gold exploration and mining in NW Spain. (Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A. eds). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, Oviedo, 50-57.
- Cepedal, A., Martín-Izard, A., Reguilón, R., Fuertes-Fuente, M., Rodríguez-Pevida, L., Maldonado, C., Spiering, E., González, S. and Varela, A. (1998b). *Stable isotopic study of the "El Valle-Boinás" copper-gold deposits. Genetic implications and hydrothermal evolution*. In: Gold exploration and mining in NW Spain. (Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A. eds). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, Oviedo, 59-64.
- Dallmeyer, R. D., Martínez Catalán, J. R., Arenas, R., Gil Ibarguchi, J. I., Gutiérrez Alonso, G., Farias, P., Bastida, F. and Aller, J. (1997). Diachronous Variscan tectonothermal activity in the NW Iberian massif: evidence from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of regional fabrics. *Tectonophysics* 277, 307-337.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1992). *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman. England. 696 pp.
- González Menéndez, L., Heredia, N. y Marcos, A. (2008). *Mapa Geológico Digital Continuo E. 1:50.000, Zona Asturoccidental-Leonesa (Zona-1100)*. In: GEODE. Mapa Geológico Digital Continuo de España [en línea]. Sistema de Información Geológica Continua: SIGECO. IGME. (J. Navas, Ed.).
- Gutiérrez Marco, J.C. (1986). *Graptolitos del Ordovícico español*. Unpublished Doctoral Thesis, University Madrid, 550 pp.
- Kesler, S.E., Cumming, G.L., Krstic, D. and Appold, M. (1994). Lead isotope geochemistry of Mississippi Valley-type deposits of the southern Appalachians. *Economic Geology* 89, 307-321.
- Layne, G.D., Longstaffe, F.J., and Spooner, E.T.C. (1991). The JC tin skarn deposit, Southern Yukon Territory: a carbon, oxygen, hydrogen, and sulfur stable isotope study. *Economic Geology* 86, 48-65.
- Le Guen, M., Lescuyer, J.L. and Marcoux, E. (1992). Lead-isotope evidence for a Hercynian origin of the Salsigne gold deposit (southern Massif Central, France). *Mineralium Deposita* 27, 129-136.
- Lotze, F. (1958). Zur Stratigraphie des spanischen Kambriums. *Geologie* 7, 727-750.

- Ludwig, K.R., Vollmer, R., Turi, B., Simmons, K.P. and Perna, G. (1989). Isotopic constraints on the genesis of base-metal ores in southern and central Sardinia. *European Journal of Mineralogy* 1, 657-666.
- Marcos, A. (1970). Sobre la presencia de un flysch del Ordovícico superior en el occidente de Asturias. *Brev. Geol. Astúrica* 14, 13-28.
- Marcos, A. (1973). Las series del Paleozoico inferior y la estructura herciniana del occidente de Asturias (NW de España). *Trab. Geol* 6, 1-113.
- Marcoux, E., Möelo, Y., Picot, P. and Baubron, J.C., (1988). Evolution minéralogique et isotopique (Pb) du filon sulfuré complexe des Borderies (Puy-de-Dôme, France) Implications métallogéniques. *Mineralium Deposita* 23, 58-70.
- Martínez Catalán, J.R., Pérez-Estaún, A., Bastida, F., Pulgar, J.A. and Marcos, A. (1990). *West Asturian-Leonese Zone: structure*. In: Pre-Mesozoic Geology of Iberia (Dallmeyer, R.D. and Martínez García, E. eds). Springer Verlag, Berlin, 103-114.
- Martín-Izard, A., Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Reguilón, R., Rodríguez-Pevida, L., Spiering, E., González, S., Varela, A., Maldonado, C. y Boixet, LL. (1998a): Los yacimientos de oro-cobre del Cinturón del Rio Narcea, Asturias, España. *Bol. Geol. Min.* 109 (5 y 6), 59-75.
- Meyers, P.A., Pratt, L.M., and Nagy, B. (1992). Introduction to geochemistry of metalliferous black shales. *Chemical Geology* 99, vii-xi.
- Michard-Vitrac, A., Albarede, F. and Allègre, C.J. (1981). Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature* 291, 460-464.
- Möller, P. (1985). Development and application of the Ga/Ge geothermometer for sphalerite from sediment-hosted deposits. *Gebrüder Borntraeger Monograph Series on Mineral Deposits* 25, 15-30.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1979). *Isotopes of sulfur and carbon*. In: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (Barnes, H.L. ed.). Wiley, New York, 509-567.
- Ohmoto, H. (1986). *Stable isotopes geochemistry of ore deposits*. In: Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes (Valley, J.W., Taylor, H.P. and O'Neil, J.R. eds). *Rev. Miner.* 16, 491-555.
- Pérez Estaún, A. y Marcos, A. (1981). La Formación Agüeira en el sinclinorio de Vega de Espinareda: aproximación al modelo de sedimentación durante el Ordovícico superior en la Zona Asturoccidental-Leonesa (NW de España). *Trab. Geol.* 11, 135-145.
- Pérez Estaún, A., Bastida, F., Martínez Catalán, J. R., Gutierrez Marco, J. C., Marcos, A. and Pulgar, J. A. (1990). *West Asturian-Leonese zone: stratigraphy*. In: Pre-Mesozoic Geology of Iberia, (Dallmeyer, R. D. and Martínez García, E. eds), Springer Verlag, Berlin, 92-102.





- Poulson, S.R. and Ohmoto, H. (1989). Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrrhotite-bearing pelites with application to magma-pelite interaction. *Contrib. Mineral. Petrol.* 101, 418-425.
- Pulgar, J.A., Bastida, F., Marcos, A., Pérez Estaún, A., Vargas, I. y Ruiz, F. (1981). *Memoria Mapa geológico nacional E: 1:50.000, Nº 100 (Degaña)*. Inst. Geol. Min. España, 35 pp.
- Ribera, F., Tornos, F. y Locutura, J. (1992). Las mineralizaciones estratoides de Zn-Pb en la Serie de Vegadeo en la zona de Ponferrada (León, España). *Geogaceta* 11, 12-14.
- Ribera, F., Tomos, F. y Locutura, J. (1992). Las mineralizaciones hidrotermales de oro de la vertiente norte del Teleno (León). *Proc. III Congr. Geol. España* 3, 418-421.
- Rye, R.O. and Ohmoto, H., (1974). Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review. *Economic Geology* 69, 826-842.
- Schreiber, D.W., Amstutz, G.C. and Fontboté, L. (1990). The formation of auriferous quartz-sulfide veins in the Pataz region, northern Peru: A synthesis of geological, mineralogical, and geochemical data. *Mineralium Deposita* 25, 136-140.
- Spiering, E.D., Pevida, L.R., Maldonado, C., González, S., García, J., Varela, A., Arias, D. and Martín-Izard, A. (2000). The gold belts of western Asturias and Galicia (NW Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 71, 89-101.
- Stacey, J.S. and Kramers, J.D. (1975). Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters* 26, 207-221.
- Suárez, O., Corretgé, L.P. and Martínez, F.J. (1990). *West Asturian-Leonese Zone: distribution and characteristics of Hercynian metamorphism*. In: Pre-Mesozoic Geology of Iberia (Dallmeyer, R.D. and Martínez García, E. eds). Springer Verlag, Berlin, 129-133.
- Tornos, F. and Arias, D. (1993). Sulphur and lead isotope geochemistry of the Rubiales Zn-Pb ore deposit (NW Spain). *European Journal of Mineralogy* 5, 763-773.
- Tornos, F., Ribera, F., Shepherd, T.J. and Spiro, B. (1996). The geological and metallogenic setting of stratabound carbonate-hosted Zn-Pb mineralizations in the West Asturian-Leonese zone (NW Spain). *Mineralium Deposita* 31, 27-40.
- Touray, J.C., Marcoux, E., Hubert, P. and Proust, D. (1989). Hydrothermal processes and ore-forming fluids in the Le Boumeix gold deposit, central France. *Economic Geology* 84, 1328-1339.
- Valley, J.M. (1986). *Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks*. In: Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. *Rev. Miner* 16, 445-489.

- Villa, L., Arias, D., Suárez, O. y Corretgé, L.G. (1992). Distribución y caracterización del oro libre y refractario presente en los filones de cuarzo-arsenopirita de las minas de Penedela, Fomaza y Rio de Porcos (límite entre Lugo y Asturias). *Cuaderno Laboratorio Xeolóxico de Laxe* 18, 81-88.
- Villa, L. (1992). *Estudio petrológico y geoquímico de las rocas volcanoclásticas ordovícicas de Lago-Fontarón (Lugo-España)*. Seminario de Investigación inédito. Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 60 pp.
- Villa, L., Corretgé, L.G., Arias, D., y Suárez O, (2004). Los depósitos volcanoclásticos sin-eruptivos del Paleozoico inferior del área Lago-Fontarón (Lugo-España). *Trabajos de Geología, Univ. Oviedo*, 24, 185-205.
- Zartman, R.E. and Doe, B.R. (1981). Plumbotectonics: The model. *Tectonophysics* 75, 135-162.

## **15. IMPACTO DE LAS PUBLICACIONES DEL S.C.I.**

1. Arias, D.; Corretgé, L.G.; Suárez, O.; Villa, L.; Cuesta, A.; Gallastegui, G. (1996). *“Lead and sulfur isotope compositions of the Ibias gold vein system (NW Spain): Genetic Implications”*. *Economic Geology* 91, 1292-1297. *ECONOMIC GEOLOGY* (1996) tiene un impacto de 0,943, siendo la revista 20 de las 40 existentes en la categoría de *“Geochemistry and Geophysics”*, con lo que se incluye en el cuartil Q2.
2. Arias, D.; Corretgé, L.G.; Suárez, O.; Villa, L.; Gallastegui, G.; Suárez, O; Cuesta, A. (1997). *“A sulphur isotopic study of the Navia gold belt (Spain)”*. *Journal of Geochemical Exploration* 59, 1-10. *JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION* (1997) tiene un impacto de 0,765, siendo la revista 26 de las 43 existentes en la categoría de *“Geochemistry and Geophysics”*, con lo que se incluye en el cuartil Q3.
3. Arias, D.; Corretgé, L.; Villa, L. (1998). *“A new source of isotopically heavy sulphur in lode-gold deposits of NW Spain: a batch volatilization process in the conversion of pyrite to pyrrhotite by contact metamorphism”*. *Terra Nova* 10, 136-138. *TERRA NOVA* (1998) tiene un impacto de 2,069, siendo la revista 12 de las 111 existentes en la categoría de *“Geosciences, interdisciplinary”*, con lo que se incluye en el cuartil Q1.
4. Arias, D.; Villa, L.; Corretgé, L.G.; Suárez, O. (1997). *“Geology and genesis of Lago volcanoclastic-hosted Zn-Pb deposit, northwest Spain”*. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect B. Appl. Earth sci.)* 106, 227-232. *TRANS. INSTN MIN. METALL. SECT. B* (1997) tiene un impacto de 0,378, siendo la revista 5 de las 20 existentes en la categoría de *“Mining and Mineral Processing”*, con lo que se incluye en el cuartil Q1.