



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

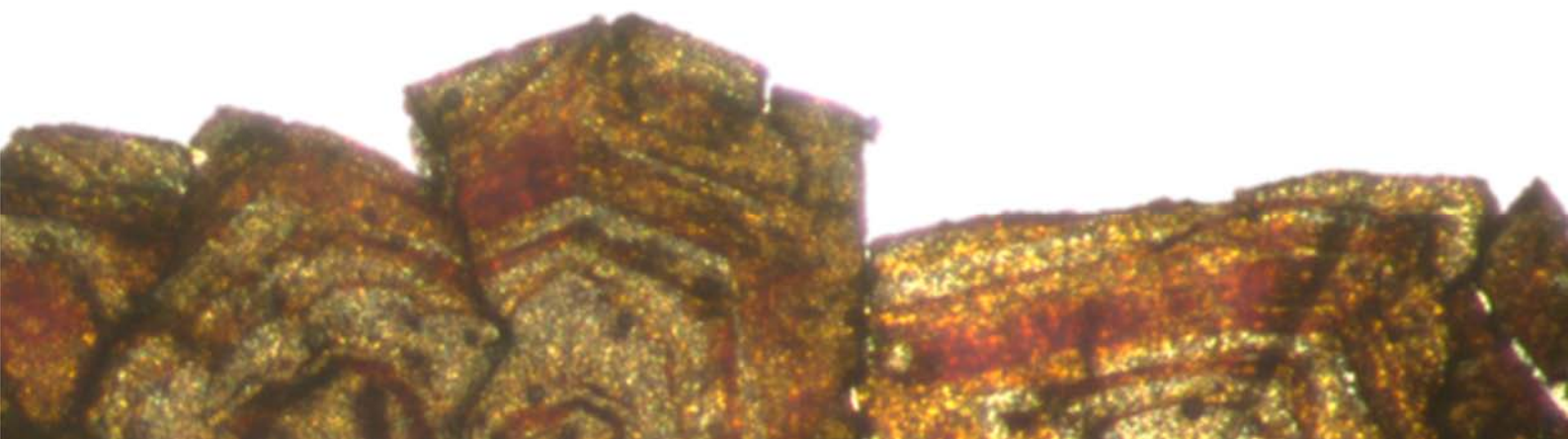
DEPARTAMENT DE GEOLOGIA
UNITAT DE CRISTAL·LOGRAFIA I MINERALOGIA

Caracterización y origen de los depósitos de Zn-(Fe-Pb) en la zona de Riópar (Prebético, SE de España)

TESIS DOCTORAL

DÍDAC NAVARRO CIURANA

SETIEMBRE DE 2016



**Caracterización mineralógica y
geoquímica de los depósitos no
sulfurados de Zn-(Fe-Pb) de Riópar
(Zona Prebética, SE de España)**



Imagen de la cubierta del capítulo: imagen de catodoluminiscencia (CL) de smithsonita botrioidal de la zona de Riópar. Ancho de la fotografía: 3,75 mm.

Referencia del artículo:

Título completo de la revista: Ore Geology Reviews

ISSN: 0169-1368

Factor de impacto (2015): 3,819

Cuartil de la revista (2014): Q1

Descripción del cuartil: Geología, Mineralogía, Minería y procesamiento mineral.

Volumen: 79c

Páginas: 515-532

Artículo publicado: Junio 2016

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.05.023>

Resumen del artículo y contribución del doctorando:

En el presente artículo se aborda el primer estudio petrológico y geoquímico de los yacimientos no sulfurados de Zn-(Fe-Pb) (depósito de calamina) en el área de Riópar (Zona Prebética, SE de España). Este estudio ha permitido discutir el origen y la evolución de los fluidos para la formación de esta tipología de depósito. Tanto el yacimiento hipogénico de sulfuros de Zn-(Fe-Pb) como las mineralizaciones asociadas de tipo calamina se alojan en calizas dolomitizadas hidrotermalmente del Cretácico Inferior.

Los sulfuros hipogénicos están constituidos por esfalerita, marcasita y galena. Mientras que los minerales de tipo calamina están constituidos por carbonatos de Zn (smithsonita y en menor medida hidrocincita) asociados con abundantes óxidos e hidróxidos de Fe (hematita y goethita) y escasos carbonatos de Pb (cerusita). Tres tipos de smithsonita se han reconocido: i) una fase constituida por agregados microcristalinos anhedrales de coloración marrón y aspecto rugoso (Sm-I), que reemplaza cristales de esfalerita formando incrustaciones; ii) otra fase representada por agregados subhedrales de aspecto rugoso y coloración marrón asociada con óxidos e hidróxidos de Fe, la cual también reemplaza los cristales de esfalerita; y iii) una tercera fase de smithsonita constituida por agregados botrioidales de coloración grisácea que ocupa cavidades microkársticas y porosidad (Sm-III). Aunque la hidrocincita es

escasa, se ha podido reconocer como incrustaciones botrioidales de aspecto lechoso en cavidades sustituyendo y sobrecreciendo los cristales de smithsonita. Por otra parte, se han reconocido dos tipos de cerusita: i) una fase microcristalina que reemplaza los cristales de galena a lo largo de los planos de exfoliación y las superficies cristalinas (Cer-I); y ii) otra fase constituida por agregados botrioidales rellenando porosidad (Cer-II). Además, se han identificado cristales de yeso formando finas incrustaciones.

Las observaciones de campo y petrográficas en la zona de Riópar han revelado tres tipos diferentes de calaminas de acuerdo con la nomenclatura de Heyl y Boizon (1962), Hitzman et al. (2005) y Reichert y Borg (2008) y Boni y Mondillo (2015), aunque se habrían formado en dos etapas sucesivas: i) la formación de dos zonas en las partes superiores de los cuerpos mineralizados, una de tipo “gossan” y otra de tipo “calamina roja”, que suceden como reemplazamientos directos de los sulfuros de Zn-Fe-Pb y los cuales están constituidos por óxidos e hidróxidos de Fe y carbonatos de Zn y Pb (Sm-I, Sm-II, Cer-I) en diferentes proporciones para ambas zonas (“gossan”: abundan los oxi-hidróxidos de Fe; “calamina roja”: abundan los carbonatos de Zn y Pb); y ii) la formación de “calamina gris” caracterizada por la presencia de carbonatos de Zn y Pb (Sm-III, Cer-II e hidrocincita) rellenando cavidades y porosidad.

La variación isotópica en C y O de los diferentes cristales de smithsonita de Riópar son muy similares a los obtenidos en otros depósitos de calamina. Las composiciones en $\delta^{18}\text{O}$ varían entre 27,8 y 29,6‰, mientras que el $\delta^{13}\text{C}$ presenta un rango de -6,3 a +0,4‰. Estos datos ponen de manifiesto que: i) el fluido oxidante era de origen meteórico con temperaturas de entre 12 y 19°C, sugiriendo un proceso de meteorización supergénica bajo condiciones de clima temperado para la formación del yacimiento de calamina; y ii) la fuente de carbono resultó de la mezcla entre dos componentes de CO_2 derivadas de la disolución de las rocas carbonatadas de acogida (fuente enriquecida en ^{13}C) y de la descomposición vegetal (fuente empobrecida en ^{13}C).

De forma resumida el doctorando ha contribuido en: i) los estudios geológicos de campo; ii) el estudio petrográfico de las diferentes fases minerales de calamina; iii) la preparación de las muestras para los análisis de DRX; vi) la preparación de las muestras para los análisis isotópicos de C-O; v) la interpretación de todos los resultados; y v) la redacción del artículo.



Contents lists available at ScienceDirect

Ore Geology Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/oregeorev

Mineralogical and geochemical characterization of the Riópar non-sulfide Zn-(Fe-Pb) deposits (Prebetic Zone, SE Spain)



Dídac Navarro-Ciurana ^{a,*}, Luis Alberto Campos-Quispe ^a, Esteve Cardellach ^a, Elena Vindel ^b, David Gómez-Gras ^a, Albert Griera ^a, Mercè Corbella ^a

^a Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici Cs s/n, 08193 Bellaterra, (Cerdanyola del Vallès), Spain

^b Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, c/José Antonio Novais s/n, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 November 2015

Received in revised form 28 May 2016

Accepted 29 May 2016

Available online 03 June 2016

Keywords:

Non-sulfide Zn ores

Calamine

Supergene

MVT

Riópar

Southeast Spain

ABSTRACT

The present paper reports the first detailed petrological and geochemical study of non-sulfide Zn-(Fe-Pb) deposits in the Riópar area (Prebetic Zone of the Mesozoic Betic Basin, SE Spain), constraining the origin and evolution of ore-forming fluids. In Riópar both sulfide and non-sulfide Zn-(Fe-Pb) ("calamine") ores are hosted in hydrothermally dolomitized Lower Cretaceous limestones. The hypogene sulfides comprise sphalerite, marcasite and minor galena. Calamine ores consist of Zn-carbonates (smithsonite and scarce hydrozincite), associated with abundant Fe-(hydr)oxides (goethite and hematite) and minor Pb-carbonates (cerussite). Three smithsonite types have been recognized: i) Sm-I consists of brown anhedral microcrystalline aggregates as encrustations replacing sphalerite; ii) Sm-II refers to brownish subhedral aggregates of rugged appearance related with Fe oxyhydroxides in the surface crystals, which replace extensively sphalerite; and iii) Sm-III smithsonite appears as coarse grayish botryoidal aggregates in microkarstic cavities and porosity. Hydrozincite is scarce and appears as milky white botryoidal encrustations in cavities replacing smithsonite. Also, two types of cerussite have been identified: i) Cer-I cerussite consists of fine crystals replacing galena along cleavage planes and crystal surfaces; and ii) Cer-II conforms fine botryoidal crystals found infill porosity. Calcite and thin gypsum encrustations were also recognized. The field and petrographic observations of the Riópar non-sulfide Zn-(Fe-Pb) revealed two successive stages of supergene ore formation under meteoric fluid processes: i) "gossan" and "red calamine" formation in the uppermost parts of the ore with deposition of Fe-(hydr)oxides and Zn- and Pb-carbonates (Sm-I, Sm-II and Cer-I), occurring as direct replacements of Zn-Pb sulfides; and ii) "gray calamine" ore formation with deposition of Sm-III, Cer-II and hydrozincite infilling microkarst cavities and porosity. The stable isotope variation of Riópar smithsonite is very similar to those obtained in other calamine-ore deposits around the world. Their C-O isotope data ($\delta^{18}\text{O}$: +27.8 to +29.6‰ V-SMOW; $\delta^{13}\text{C}$: -6.3 to +0.4‰ V-PDB), puts constraints on: i) the oxidizing fluid type, which was of meteoric origin with temperatures of 12 to 19 °C, suggesting a supergene weathering process for the calamine-ore formation under a temperate climate; and ii) the carbon source, that resulted from mixing between two CO₂ components derived from: the dissolution of host-dolomite (¹³C-enriched source) and vegetation decomposition (¹³C-depleted component).

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Until the beginning of the 20th century, zinc metal was extracted from non-sulfide ore (e.g., Boni and Mondillo, 2015). Zn ores shifted towards sphalerite when flotation processes were optimized, allowing a more efficient recovery. Nevertheless, recent improvement in hydro-metallurgical solvent-extraction and electro-winning techniques for the treatment of non-sulfide zinc ores paves the way for a renewal of economic interest for this mineralization-type throughout the world

(Cole and Sole, 2002; Gnoinski, 2007; Hosseini, 2008), as it reduces costs and environmental pollution. This is reflected in the number of scientific papers published in recent years which focus on such ore from various countries (e.g., Belgium: Coppola et al., 2008; Sardinia: Boni et al., 2003; Irish Midlands: Balassone et al., 2008; Morocco: Choulet et al., 2014; Iran: Daliran et al., 2013; Yemen: Mondillo et al., 2014; Turkey: Santoro et al., 2013; Kazakhstan: Boland et al., 2003; Namibia: Borg et al., 2003; Australia: Groves et al., 2003; Peru: Boni et al., 2009a; Brazil: Monteiro et al., 2007).

Non-sulfide zinc ore is also known as "calamine", which is a convenient field term used by mine geologists to designate a mixture of Zn minerals. Usually, calamine ore is accompanied by non-sulfide Pb and

* Corresponding author.

E-mail address: didac.navarro.ciurana@gmail.com (D. Navarro-Ciurana).

Fe specimens. Historically, the term “calamine” included Zn-carbonates (e.g., smithsonite, hydrozincite), Zn-silicates (e.g., willemite, hemimorphite), Zn-oxides (e.g., zincite, franklinite, gahnite), Zn-phosphates (e.g., tarbuttite, scholzite,) and Zn-rich clays (e.g., sauconite, fraipontite) (as listed in Hitzman et al., 2003). Locally, non-sulfide Zn minerals may be associated with Pb-carbonates (e.g., cerussite, hydrocerussite), Pb-sulfates (e.g., anglesite), Fe-carbonates (e.g., siderite) and Fe-(hydr)oxides (e.g., goethite, hematites) among others (Boni and Large, 2003; Coppola et al., 2008). Numerous authors classified the non-sulfide zinc deposits as hypogene and supergene according to their mineralogy, geological characteristics and genetic setting (e.g., Heyl and Boizon, 1962; Hitzman et al., 2003). The hypogene non-sulfide Zn deposits, related to warm fluids, usually contain willemite, zincite and franklinite, whereas supergene non-sulfide zinc deposits, caused by the oxidation of primary Zn-sulfide ores, are commonly associated with smithsonite, hydrozincite and hemimorphite. Furthermore, Boni et al. (2007) suggest a hypogene formation of Zn-carbonate ores in the Angouran deposit (NW Iran). The supergene type may be subdivided in three groups (Boni and Mondillo,

2015; Heyl and Boizon, 1962; Hitzman et al., 2003; Reichert and Borg, 2008): i) replacement of hypogene Zn-sulfides, traditionally called “red calamine” ore, with >20% Zn, >7% Fe and variable amounts of Pb or Ag; ii) wall-rock replacements or “white calamine” ore, which typically contain <40% Zn, <7% Fe and very low concentrations of Pb, resulting from zinc migration and redeposition by host-carbonate replacement; and iii) residual accumulation and karst- and microkarst-fill deposits, called “gray calamine” ore according to Choulet et al. (2014), which emerge from zinc concentration in karst cavities, sink-holes and porosities.

The most important non-sulfide zinc concentrations in Spain are represented by supergene calamine deposits related to primary sulfide mineralization (Fig. 1). The Basque-Cantabrian (N Spain) and Maestrat basins (E Spain) contain calamines associated with Zn–Pb Mississippi Valley-type (MVT) deposits (Grandia et al., 2003a; Grandia et al., 2003b; Velasco et al., 1994) hosted in Cretaceous sequences. The Reocin deposit (Basque-Cantabrian basin), one of the largest Zn ore systems in Europe, consists of Zn and Fe sulfides with an estimated production history of about 3.76 Mt calamine ore (Boni and Large, 2003). Lanestosa,

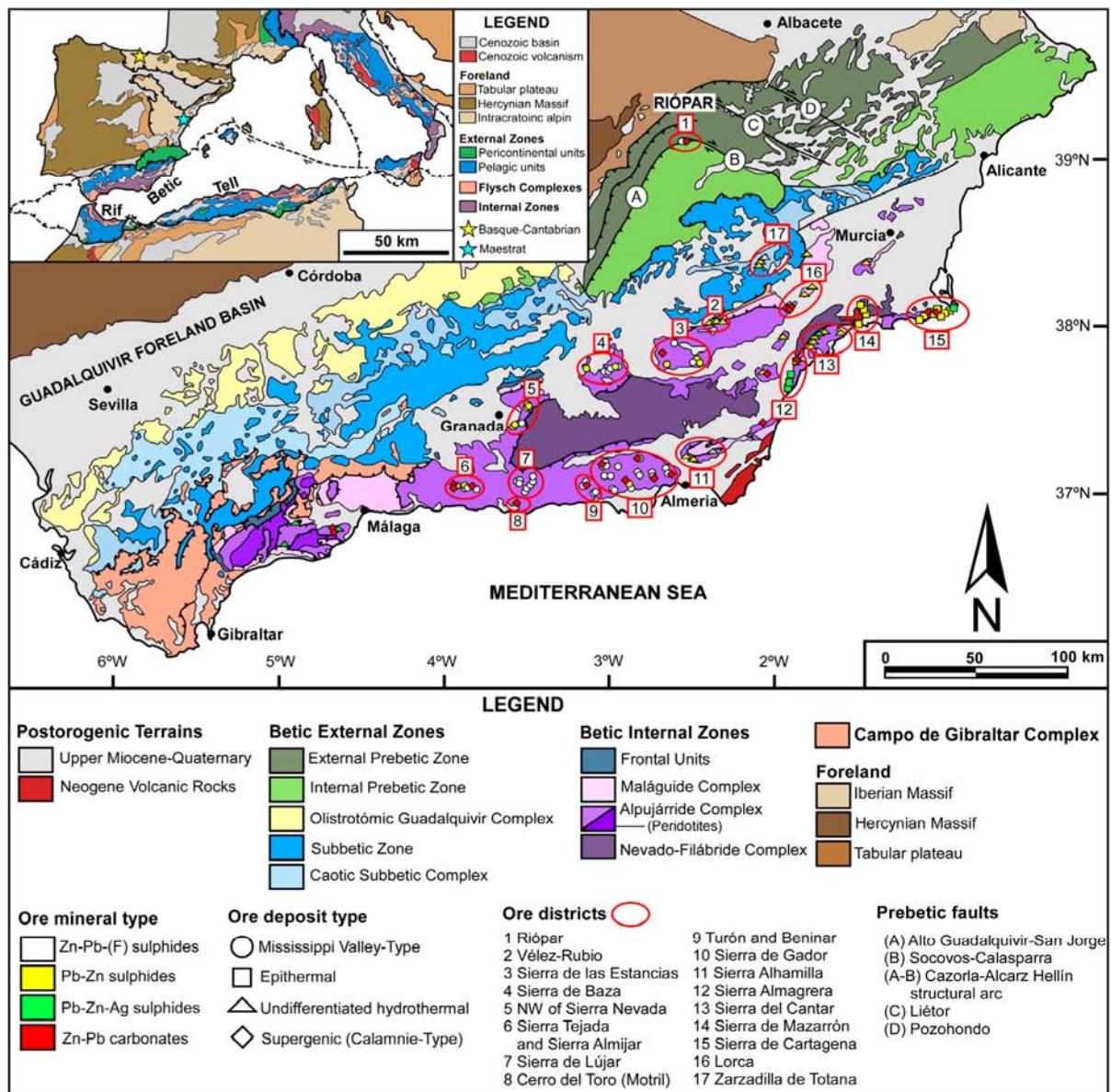


Fig. 1. Geological map of the Betic Cordillera, southern Spain (modified from Vera et al., 2004), showing the location of the principal Zn–Pb–(F–Ag) ore districts (data obtained from Arribas and Tosdal, 1994; Delgado et al., 1971; Fenoll Hach-Alí, 1987; Gervilla et al., 1985; Higuera et al., 1981; Manteca and Ovejero, 1992; Martín and Torres-Ruiz, 1982; Martín et al., 1987; Morales Ruano et al., 1995; Morales-Ruano et al., 1996; Oen et al., 1975; Ovejero et al., 1982; Tona, 1973; Torres-Ruiz et al., 1985).

Coto Txomin and Matienzo mines located within the same basin, comprise a resource of mixed oxide and sulfide estimated at 3 Mt at 11% Zn (Grandia et al., 2003a). In the Maestrat basin, the estimated resource of mixed oxide and sulfide at Resurrección mine was 30,000 t at 6.7% Zn (Grandia et al., 2003b).

The oldest working brass factory of the Iberian Peninsula is located at Riópar (Albacete, SE Spain), in the northern part of the Betic Cordillera. The foundries opened in 1773 utilizing the Zn from the calamine of nearby mines. These deposits are rather small (~20,000 t extracted Zn; Navarro-Ciurana et al., 2015b) and are hosted in dolomitized rocks of Lower Cretaceous age. They are spatially associated with the supergene alteration of MVT mineralization and have not been studied in detail so far. Therefore, the main goals of the present contribution are: i) to describe the occurrence, setting, distribution and geometry of the Riópar non-sulfide Zn-(Fe-Pb) ores; ii) to use mineralogical and geochemical data to constrain the origin and evolution of the ore-forming fluids; and iii) to develop a conceptual model for the genesis of the calamine mineralization.

2. Regional geological setting and Betic Zn-Pb ores

The studied area is located in the Prebetic Zone of the External part of the Betic Cordillera (SE Spain). It forms the westernmost component of the Mediterranean Alpine chain, together with the Rif, in northern Morocco, and the Tell-Kabyliés Ranges, in northern Algeria (e.g., Vera et al., 2004). The Betic cordillera is divided into three structural and tectonosedimentary units (Fig. 1) (e.g., Fallot, 1948): i) the External Zones, which comprise the Prebetic and Subbetic Zones, consists of Triassic to Paleogene marine sedimentary rocks generally unaffected by Alpine metamorphism; ii) the Internal Zones, with the Malaguide, Alpujárride and Nevado-Filabride complexes, variably metamorphosed nappes, constituting the most deformed part of the orogen; and iii) the Campo de Gibraltar Complex, which is characterized by Cretaceous to Cenozoic sediments deposited in a deep-water flysch basin between the Internal and External Betics. The Betic Chain is characterized by an abundance of varied mineral deposits (e.g., Fe, Pb, Zn, Ag, Au) which gives it a potential mining interest (e.g. Sánchez-Valverde et al., 2013).

2.1. The Prebetic Zone

The Prebetic Zone, a broad Alpine tectonic unit that corresponds to the outer portion of the foreland NNW-verging fold-and-thrust belt of the Betic Cordillera (García-Hernández et al., 1980), consists of a Mesozoic to Cenozoic carbonate and clastic rocks sequence of up to 2000 m thick, that was originally deposited on the southern Iberian continental paleomargin (Vera et al., 2004). The Prebetic Zone became detached from the Hercynian basement along Upper Triassic sediments during the main Alpine orogenic stage (Barbero and López-Garrido, 2006). It is traditionally subdivided into two main zones (Fig. 1) on the basis of tectonostratigraphic criteria (Barbero and López-Garrido, 2006; García-Hernández et al., 1980; Vera et al., 2004). The External Prebetic area, dominated by shallow internal platform facies, corresponds to the deformed part of the northern basin with frequent stratigraphic gaps and extensive exposures of Triassic and Jurassic rocks and scarce Cretaceous sediments. The Internal Prebetic Zone, dominated by marginal platform to slope facies, consists of large folds and thrusts structures with absence of Triassic, scarcity of Jurassic and extensively exposed Cretaceous and Paleogene sediments.

The sedimentation of the region during the Mesozoic and Cenozoic was controlled by various successive tectonic stages (Banks and Warburton, 1991; Barbero and López-Garrido, 2006; Calvo et al., 1978; García-Hernández et al., 1980; Montenat et al., 1996; Pedrera et al., 2014; Vergés and Fernández, 2012; Vilas et al., 2001). The first episode consisted of a Triassic rifting, caused by the Tethys Ocean opening and the Pangea breakup that marks the initial divergence between the European and African plates. A second, post-rifting stage occurred

during Early to Middle Jurassic, it is characterized by the development of shallow carbonate platforms within a thermal subsidence context. Another rifting episode occurred from the Late Jurassic to the Early Cretaceous periods, related to the North Atlantic Ocean opening, which led to the formation of the Prebetic and Subbetic basins and a large number of tectonic grabens. The Late Cretaceous post-rifting stage was characterized by little tectonism and the development of extensive marine carbonate platforms. A fourth tectonic episode consisted of a compressive/transpressive stage that began in the Late Cretaceous (late Santonian; Vergés and Fernández, 2012) and continued during Paleogene times; it was due to the convergence of the African and Iberian plates. Finally, a Miocene collision event structured the Prebetic Zone and allowed the development of Lower to Middle Miocene transgressive marine sin-orogenic deposits, which pass upwards into Upper Miocene continental post-orogenic sedimentation (Calvo et al., 1978). From late Miocene (Tortonian; Braga et al., 2003) to the present, the combined effect of regional uplift, as well as erosion, contributed to exhumation of the External Betics (e.g., Meijninger and Vissers, 2007).

The Prebetic area is characterized by the Cazorla-Alcaraz-Hellín structural arc (Fig. 1), which developed during the transition from Middle to Upper Miocene (Rodríguez-Pascua et al., 2000). It is constituted by NE-SW trending and SE dipping normal faults and NW-SE trending strike-slip dextral faults perpendicular to the fold axes. Among these sets, the tectonic system composed by the NE-SW trending Alto Guadalquivir fault and the NW-SE trending Socovos-Calasparra fault separates the Internal and External Prebetic Zones (Fig. 1).

2.2. The Betic Zn-Pb ore deposits

In the Betic Cordillera, the numerous Zn-Pb deposits and occurrences (Fig. 1) made this region of economic importance for the extraction of base metals. Mineralogically, these deposits can be grouped as sulfide and non-sulfide ores.

2.2.1. Sulfide Zn-Pb ore deposits

Three major types of Zn-Pb sulfide deposits are recognized in the Betic Cordillera (Fig. 1): i) Zn-(Fe-Pb) MVT deposits related to hydrothermal dolomites hosted in Lower Cretaceous carbonates of the Prebetic Zone (Navarro-Ciurana et al., 2015b; Navarro-Ciurana et al., 2016); ii) stratabound (F)-Zn-Pb-Fe MVT deposits hosted in hydrothermally dolomitized Triassic limestones of the Alpujárride Complex (e.g., Fenoll Hach-Alí, 1987); and iii) Zn-Pb-Fe-(Ag) epithermal deposits hosted in Triassic carbonates and related to Late-Tertiary subvolcanic rocks (e.g., Oen et al., 1975).

The most important stratabound (F)-Zn-Pb-Fe MVT deposits hosted in hydrothermally dolomitized Triassic limestones of the Alpujárride Complex are located at Sierra de Lújar, Sierra de Gádor and Sierra de Baza (Delgado et al., 1971; Espí, 1977; Ovejero et al., 1982; Tona, 1973; Torres-Ruiz et al., 1985). Other less economic deposits are present at Sierra de las Estancias, northwestern edge of Sierra Nevada, Sierra Tejada, Sierra Almijara, Cerro del Toro (Motril), Turón and Beninar area (Fig. 1) (Gervilla et al., 1985; Higuera et al., 1981; Martín and Torres-Ruiz, 1985; Martín and Torres-Ruiz, 1982; Morales-Ruano et al., 1996). The Sierra de Cartagena, Sierra de Mazarrón and Sierra de Almagrera are characterized by economically important epithermal deposits (Oen et al., 1975). Also, other Zn-Pb deposits formed by hydrothermal events are described in the Alpujárride Complex in the vicinity of the Vélez Rubio, in the areas of Sierra Alhamilla and Sierra del Cantar, as well as in the Subbetic Complex in the vicinity of Zarzadilla de Totana town (Fig. 1).

2.2.2. Non-sulfide Zn-Pb ore deposits

The non-sulfide Zn-Pb ore systems appear related to or derived from primary sulfide ores. The most relevant non-sulfide Zn-Pb ores are associated with MVT deposits and occur in the Riópar area, at the Northern edge of the Sierra de Segura (Fig. 1). In the late XVIII century, the "Reales

Fábricas de Alcaraz” brass factory was created, constituting the second one of this type in Europe. Ore production from these mines was very irregular over the years, for example: i.e. in 1850 the Zn production was of 1100 t (Claramunt-González and Zúñiga-Rodríguez, 2011). Other calamine ores related to MVT mineral deposits, exploited in the mid of the XIX century, have been identified in the Sierra de Gádor, Sierra de Turón-Beninar, Cerro del Toro, Sierra de Almiar and Sierra de Baza within the Alpujarride Carbonate Complex (Fig. 1). Non-sulfide Zn occurrences associated with manto and epithermal mineral deposits have been described at La Union, in Sierra de Cartagena (Arribas and Tosdal, 1994; Manteca and Ovejero, 1992). Navan Mining Company reported a resource of 2.2 Mt at 3.5% Zn in the oxide zone of the epithermal Mazarrón deposit. Evidence of calamine mining was also found in Sierra Almagrera and Lorca (Fig. 1).

3. The Riópar MVT mineralization

The hypogene Zn–(Fe–Pb) sulfides in the Riópar area appear enclosed in stratabound and patchy hydrothermal dolostones, which cover an area of a 1.6 km² replacing a carbonate sequence of Upper

Jurassic (Middle Kimmeridgian to Tithonian) to Lower Cretaceous (Berriasian to Lower Aptian) age (Navarro-Ciurana et al., 2016) (Fig. 2). The main Zn–(Fe–Pb) mineralization is found in the Upper Member of the Puerto Lorente Formation (Upper Berriasian to Lower Valenginian) distributed in three mining complexes (Figs. 2 and 3): i) San Agustín, which consists of two ore bodies named “Sg1” and “Sg2”; ii) Rosita (Ro), which is located in the easternmost zone of the studied area. The ore body extension is unknown as outcrops are almost covered by vegetation and recent sediments; and iii) San Jorge, situated in the central part of the studied area, which contains different small ore bodies, which are grouped in three mines (Sj1, Sj2, Sj3). The real dimensions of the deposit are difficult to evaluate due to their irregular shape and vertical extension. However, an approximated mean dimension of 50 to 100 m in length, 20 to 30 m in width and 20 to 50 m in height is estimated considering the accessible mining works and comparing with historical mining reports (De Botella y Hornos, 1868; De la Escosura, 1845; Pellicio, 1845), has been deduced (Fig. 3).

The sulfide Zn–(Fe–Pb) deposits are distributed along the footwall block of the W-E-trending and S-dipping San Jorge extensional fault (SJF). The associated hydrothermal dolomitization (fluid inclusion T_h's

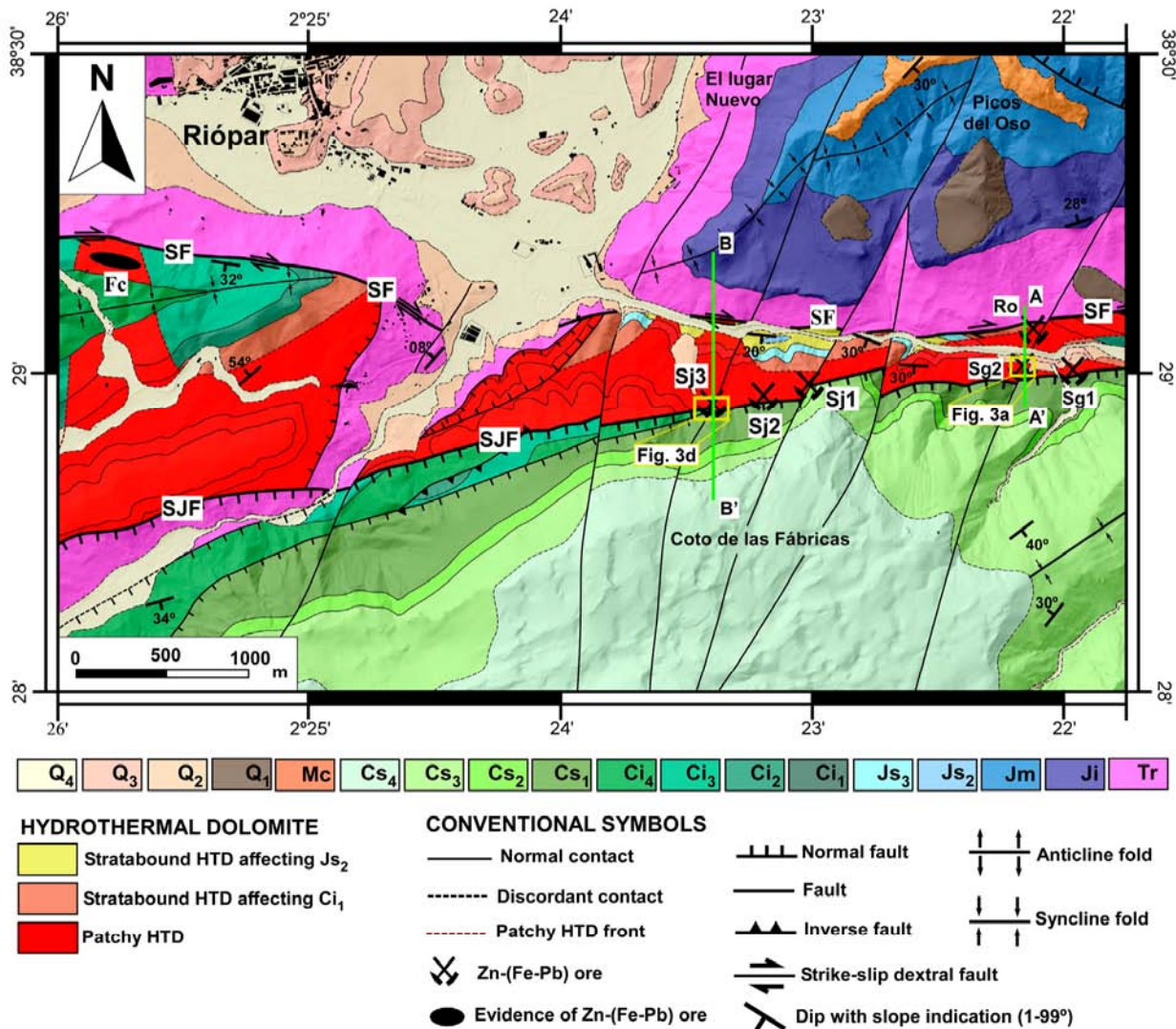


Fig. 2. Geological map of the Riópar area with distribution and morphology of the hydrothermal dolomite (HTD) body and location of Zn–(Fe–Pb) ore deposits. Tr: Keuper Fm (Triassic clays and sandstones); Ji: Carretas to Contreras Fm (Lower Jurassic dolostones and limestones); Jm: Chorro Fm (Middle Jurassic dolostones); Js₂, Js₃, Ci₁: Sierra del Pozo Fm (Kimmeridgian to Hauterivian limestones and marls); Ci₂: Cerro Lobo Fm (Hauterivian to Valenginian marls and limestones); Ci₃: Arroyo de los Anchos Fm (Barremian to Aptian pisolitic and “calloux noire” limestones); Ci₄: Utrillas facies (Aptian to Albanian sandstones and clays with dolomitized limestone levels); Cs₁, Cs₂, Cs₃: Dolomítica Fm (Cenomanian–Turonian dolostones); Cs₄: Sierra de la Solana Fm (Coniacian–Santonian limestones); Mc: Miocene polymictic conglomerate; Q₁: undifferentiated colluvium; Q₂: alluvial fans; Q₃: debris on alluvial fans; Q₄: recent colluvial; SF: Socovos fault; SJF: San Jorge fault; Sg1, Sg2: San Agustín deposits; Ro: Rosita deposit; Sj1, Sj2, Sj3: San Jorge deposits; Fc: Fuente de la Calentura mineralization.

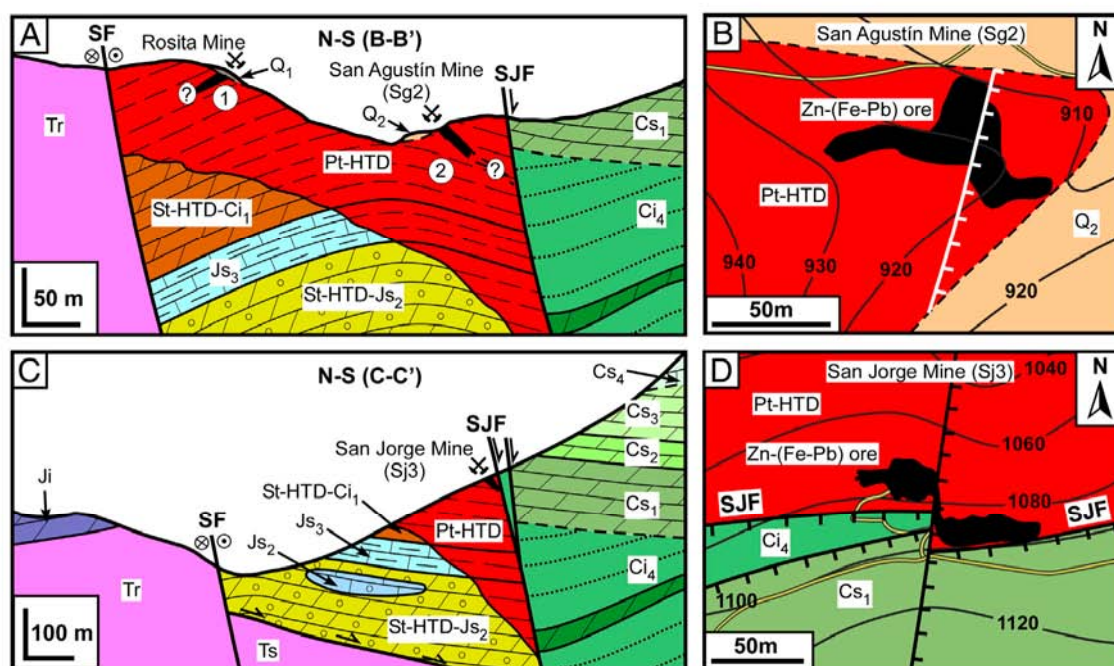


Fig. 3. Cross sections (A and C) and detailed maps (B: San Agustín mine Sg2; and D: San Jorge mine Sj3) of the Zn-(Fe-Pb) mineralized zones. See Fig. 2 for location of cross sections, detailed maps and legend. The morphology of Zn-(Fe-Pb) ores has been deduced according to field observations and historic mining reports (Pellicio, 1845). St-HTD-Js₂: stratabound hydrothermal dolostone affecting Js₂ limestones; St-HTD-Ci₁: stratabound hydrothermal dolostone affecting Ci₁ limestones; Pt-HTD: patchy hydrothermal dolostone; SF: Socovos fault; SJF: San Jorge fault; 1) strata-concordant tabular Zn-(Fe-Pb) ore-bearing morphology; 2) strata-discordant tabular Zn-(Fe-Pb) ore-bearing morphology.

around 205 °C: Navarro-Ciurana et al., 2015a; 2016) is limited by the NW-trending Socovos fault (SF) (Figs. 2 and 3). The SJF seem to have focused the hydrothermal dolomitizing and ore-bearing fluids, indicating a structural control for fluid flow. The Upper Jurassic to Lower Cretaceous succession does not crop out in the hanging block of the San Jorge fault; it cannot be confirmed if this zone was affected by the same dolomitizing and mineralizing process (Navarro-Ciurana et al., 2016). The most important morphology of the sulfide ore bodies is represented by discordant lenses with NW-SE direction and dipping around 50° to the south, crosscutting the nearly horizontal stratification with a gentle S-dip (San Agustín and San Jorge ores: Fig. 3a and c). Also, in some zones, small branching stratiform lenses occur as offshoots. Mineralization occurs as open space fillings in fractures forming cm- to mm-size veins and veinlets (Fig. 4a), as disseminated replacements of the hydrothermal host-dolomites (Fig. 4b and e), and cementing breccia zones (Fig. 4c). According to Navarro-Ciurana et al. (2016) the hypogene mineral paragenesis consists of: i) early dolomite, with transitions of planar-s (subhedral) replacive (ReD) and planar-e (euhedral) light sucrosic (SuD) dolomite-types (Fig. 4a and d); ii) early non-planar saddle dolomite (SaD-I) (Fig. 4d); iii) Zn-(Fe-Pb) ores composed of marcasite, sphalerite and minor galena (Fig. 4d and e); iv) late non-planar saddle dolomite (SaD-II) (Fig. 4c, d and e); v) late dolomite which consists of planar-e porphyrotoppic (PoD) replacing sphalerite (Fig. 4f); and vi) planar-s cloudy cement (CeD).

4. Analytical methods

Hand samples were collected from underground workings, dumps and surface outcrops from all mineralized areas. The macroscopic identification of calamines was possible with Zinc Zap (3% potassium ferricyanide and 0.5% diethylaniline dissolved in 3% oxalic acid) which results in orange to red colorations of the rock when zinc carbonate and silicate minerals are present. Also, fluorescence light lamps were used in the lab for the characterization of some non-sulfide zinc minerals.

145 polished thin sections of both sulfide-rich and non-sulfide ores, as well as of host-rocks and dolomites related to Zn-(Fe-Pb) ores, were studied in detail using transmitted and reflected light petrographic

microscopy at the *Departament de Geologia* of the *Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB). Selected thin sections were previously half stained with alizarin red-S and potassium ferricyanide in order to distinguish calcite from dolomite and their ferroan equivalents. Cathodoluminescence (CL) analyses were performed in representative polished thin sections for Zn/Pb carbonate mineral characterization using a Technosyn 8200 MarkII cold-cathode electron-gun mounted on a polarizing microscope at the *Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica* of the *Universitat de Barcelona* (UB). The electron beam was accelerated at 10–15 kV with a 400–500 mA beam current.

X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out on 8 bulk powdered samples, for their mineralogical characterization, using an X'Pert-Philips diffractometer. The analyses were performed with a scanning velocity of 0.5°/min and CuK α monochromatic radiation at 40 kV and 30 mA at the *Servei de Difracció de Raig X* of the UAB. The software X'Pert was used to evaluate the analyzed spectra.

Representative polished thin sections were investigated in a Zeiss EVO MA 10 scanning electron microscopy (SEM) with accelerating voltage of 20 kV at the *Servei de Microscòpia* at UAB. The identification and characterization of the different mineral phases were performed by qualitative analyses using energy-dispersive spectrometer (EDS) with a medium count time of 30s for analysis. A JEOL JXA 8900 electron microprobe at ITCS *Centro Nacional de Microscopía Electrónica*, Madrid, has been used for non-sulfide Zn-Pb and oxide mineral chemistry analysis. The instrument operated in WDS mode, at 20 kV accelerating voltage, 10 nA beam current and with a beam diameter of less than 2 μ m. The counting time on peak and backgrounds were 15 and 5 s, respectively.

Smithsonite and calcite were separated by hand picking under a stereomicroscope and different dolomite types were sampled using a microdrilling device for carbon and oxygen isotope analysis, performed at the *Centres Científics i Tecnològics* at UB (CCiTUB). For C and O isotope compositions, following the CO₂ extraction method of McCrea (1950), up to 30 mg of sample was reacted with anhydrous phosphoric acid (H₃PO₄) at 50 °C, and the collected CO₂ was analyzed in a Finnigan MAT Delta S thermal ionization mass spectrometer. The $\delta^{13}\text{C}$ values are reported as per mil (‰) relative to the Vienna-PeeDee Belemnite

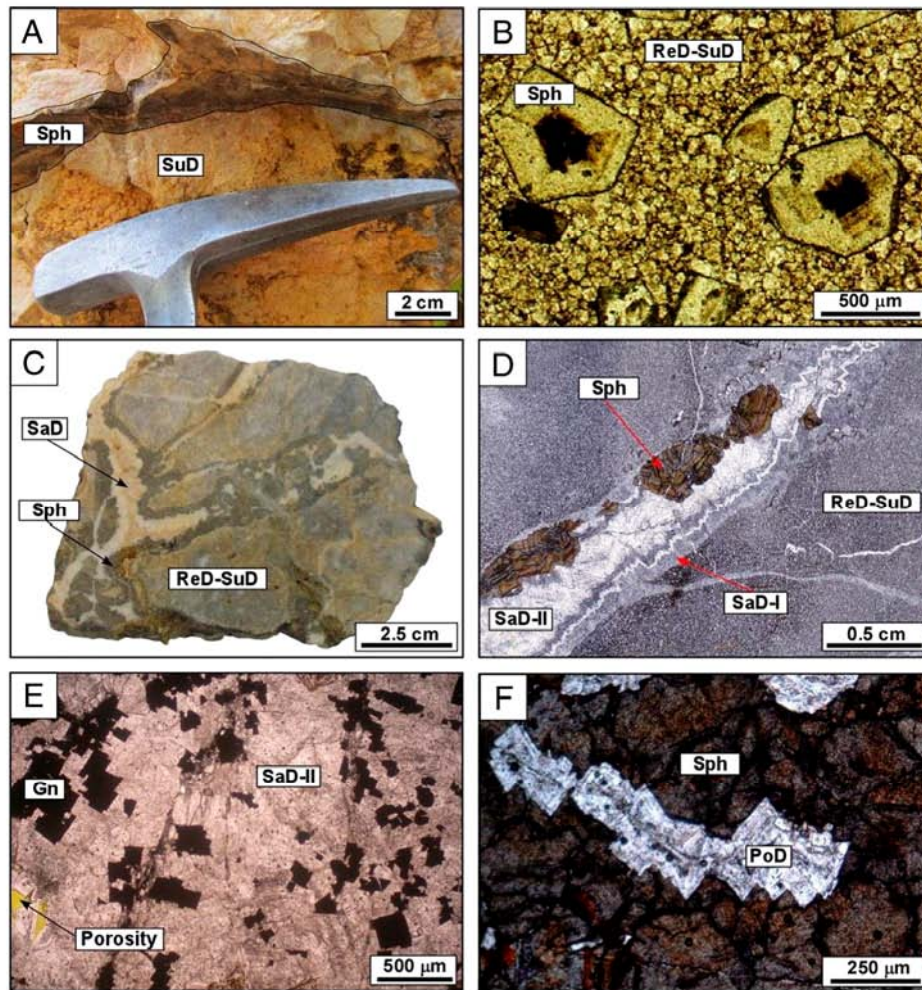


Fig. 4. (A) Outcrop photograph of cm-size sphalerite (Sph) vein. (B) Transmitted light (TL) microphotograph of sphalerite replacing planar-s (subhedral) replacive to planar-e (euhedral) sucrosic dolomite transition (ReD-SuD). (C) Hand sample photograph of sphalerite and saddle dolomite (SaD) cementing a ReD-SuD host-dolostone breccia. (D) TL photomicrograph showing fracture filling by early non-planar saddle dolomite (SaD-I), sphalerite and late non-planar saddle dolomite (SaD-II) hosted in ReD-SuD dolostone. (E) Detailed TL microphotograph of galena (Gn) associated with SaD-II. (F) Porphyrotopic dolomite replacing sphalerite crystals.

(V-PDB), whereas oxygen values are reported in $\delta\%$ relative to Vienna-Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). The standard deviation was better than $\pm 0.1\%$ (1σ) for both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$.

Sulfur isotopic compositions were determined on hand picked sphalerite ($n = 10$), galena ($n = 3$), marcasite ($n = 4$) and gypsum ($n = 1$). Analyses were performed at the CCiTUB, using an on-line elemental analyzer (EA)-continuous flow-isotope ratio mass spectrometer (IRMS), with a precision better than ± 0.1 per mil. The isotope ratios were calculated using the NBS127, IAEAS1, and IAEAS3 standards and reported relative to the Vienna-Canyon Diablo Troilite (V-CDT) standard.

5. Non-sulfide occurrences, mineralogy and textures

In the shallowest mining levels of the Riópar deposits, non-sulfide minerals are found as massive “red calamine” ore, principally as a mixture of smithsonite, iron oxi-hydroxides and cerussite. Non-sulfide minerals are found replacing partially or totally the Zn-(Fe-Pb) sulfides lenses (Fig. 5a) and filling fractures developing cockade calamine vein textures (Fig. 5b). Also, non-sulfide mineralization occurs as calamine microkarst- and porosity-infills (mainly smithsonite and hydrozincite) within the host-dolostone. Abundant Fe oxi-hydroxides mixed with minor smithsonite and cerussite characterize the upper parts of the sulfide ore bodies, suggesting a “gossan”, with red-brown spongy textures. Locally gypsum is found here as accessory mineral (Fig. 5c). The non-

sulfide ore bodies seem to be distributed according to three main structural directions: i) N-S trending network fractures associated with major N-S faults (Fig. 3), ii) NW-SE fractures associated with replacement of discordant sulfide Zn-(Fe-Pb) ore-bearing lenses (Fig. 5c) and iii) stratiform horizons that correspond to replacements of concordant Zn-(Fe-Pb) sulfides (Fig. 5d). Furthermore, newly discovered gossan, never exploited nor described in the literature, has been found within the Arroyo de los Anchos Fm (Barremian to Lower Aptian) in the westernmost part of the studied area, near Fuente de la Calentura (FC; Fig. 2). The gossan is characterized by superficial crusts of Fe oxi-hydroxides.

The mineralogical phases of the non-sulfide Zn-(Fe-Pb) ores recognized in the Riópar mining area are smithsonite, hydrozincite, cerussite, goethite and hematite. Other accessory minerals associated with calamine ores are gypsum and calcite. The list of all minerals that have been detected at Riópar calamines is shown in Table 1. The data have been compiled from petrographic observations (optical and electronic microscopy) and X-ray diffraction analyses.

5.1. Smithsonite and hydrozincite

Smithsonite is the economically most abundant non-sulfide Zn-carbonate in the Riópar ore deposits (Table 1). Three smithsonite-types have been distinguished on the basis of color and textures.

Type I (Sm-I) is not very common and has been identified in samples of the “red calamine” ore type and in “gossan” mineralization.

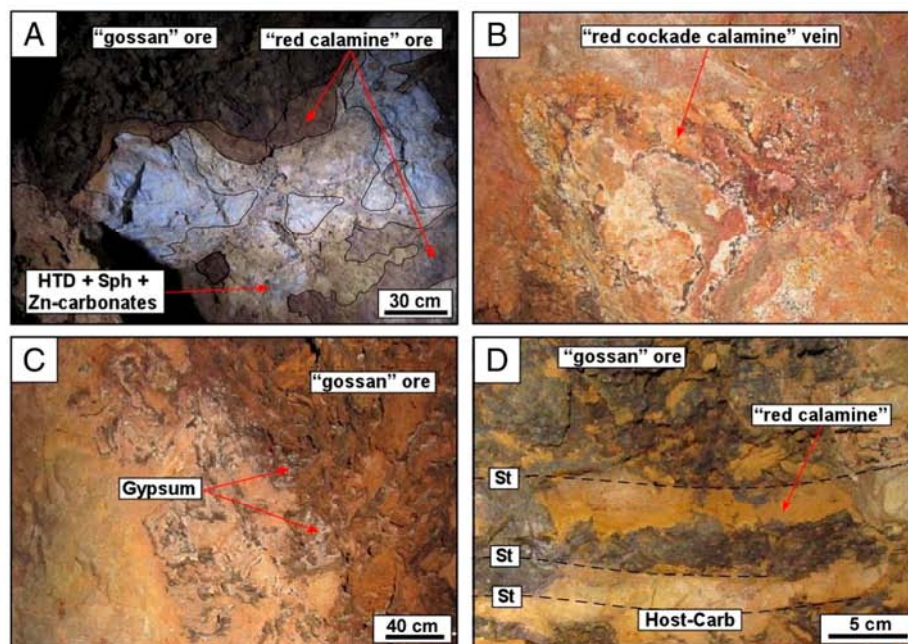


Fig. 5. Mine photographs of Zn-(Fe-Pb) non-sulfide ores. (A) Massive “red calamine” and “gossan” ores developed replacing Zn-(Fe-Pb) sulfide lenses. Zn-carbonates also occurs mixed with hydrothermal dolomites (HTD) and sphalerite (Sph). (B) Vein filled by “red calamine” mineralization with cockade textures that replace the Zn-(Fe-Pb) sulfide ore. (C) Massive “gossan” ore which replaces discordant sulfide lens. Gypsum is observed precipitating in the surface or filling porosity. (D) “Gossan” and “red calamine” ores replacing stratiform Zn-(Fe-Pb) sulfide bodies (St: stratification; H-Carb: host-carbonate).

The reaction with Zinc Zap is strong, producing intense red-brownish to orange colors (Fig. 6a). It consists of anhedral microcrystalline brown aggregate crystals of less than 20 μm in length, developing crusts (Fig. 6b) partially or completely replacing colloform or granular aggregates of sphalerite (Fig. 6c). It shows as a homogeneous bright to dull dark blue cathodoluminescence (Fig. 6d) and white to yellowish fluorescence.

Type II (Sm-II) has been observed in “red calamine” ore type and as a minor phase in “gossan” ore. It consists of botryoidal aggregates of brownish-red color crystals with a rugged appearance in hand sample (Fig. 6e). The reaction with Zinc Zap is strong, showing intense red colors. The botryoids (100 to 500 μm in size) are formed by gray polycrystalline subhedral microaggregates of smithsonite crystals (Fig. 6f), commonly with slightly rounded faces and locally with corroded crystal surfaces. Fe oxy-hydroxide globular concretion textures occur on these surfaces. This type of smithsonite replaces partially or totally colloform and crystalline sphalerite (Fig. 6f) and is fluid inclusion free. Sm-II form aggregates of microcrystals that are less than 10 μm long (Fig. 6g). In addition, CL observations revealed alternations of blue and pinkish luminescence domains (Fig. 6h) and is not fluorescent under UV light.

Type III (Sm-III) present as “rice-shaped grains” (Stara et al., 1996; Boni and Large, 2003), is very common. The reaction with Zinc Zap results in feeble reddish colors. It consists of botryoidal aggregates with

colors ranging from white to grayish white often with a silky aspect (Fig. 7a). Most of the botryoids, which exhibit undulatory extinction, reach 1 mm in size (Fig. 7b) but, exceptionally, they may reach 1 cm in length; crystals observed under SEM (Fig. 7c) consist of rhombohedral microcrystals less than 40 μm (Fig. 7d). This smithsonite type has been detected infilling open cavities, porosity (Fig. 7b and d), fractures (Fig. 8a) and cementing dolomite breccias (Fig. 7e) as “gray calamine” ore. It shows markedly zoned, bright to dark blue luminescence with pink alternating bands (Fig. 7e) and white to yellowish fluorescence.

Hydrozincite is a rare mineral at Riópar (Table 1) and is found associated with smithsonite. On hand sample it appears as milky white botryoidal crusts showing intense red colorations with the Zinc-Zap reactive application. Under fluorescence microscopy it shows bright white to pale-blue colors. Hydrozincite occurs infilling open cavities and porosity, overgrowing the different smithsonite-types and saddle dolomite crystals (Fig. 7f).

5.2. Cerussite

The only Pb-carbonate phase identified at Riópar is cerussite (Table 1). Under the petrographic microscope it is recognized as colorless crystals associated with cubo-octahedral galena (Fig. 4e). Two

Table 1
Relative mineral abundances in some representative samples of the Riópar Zn-(Fe-Pb) ores, as identified from X-ray diffraction (XRD) analyses and petrographic observations.

Sample	Location	Coordinates ($^{\circ}$ WGS-84)		Dol	Sph	Mcs	Gn	Sm	Hz	Gth	Cer	Cal	Gp
		Latitude	Longitude										
Jo-20a	San Jorge	-2.384339	38.482719	+++	+	+	+	+	n.f.	n.f.	+	n.f.	n.f.
Jo-20f	San Jorge	-2.384339	38.482719	++	+	+	+	+++	n.f.	+	+	n.f.	n.f.
Jo-22	San Jorge	-2.392451	38.485325	+++	+	n.f.	n.f.	++	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
Sj-31	San Jorge	-2.383959	38.482198	+++	n.f.	n.f.	n.f.	++	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
Sj-33	San Jorge	-2.383959	38.482198	+++	++	+	n.f.	+	n.f.	++	+	++	+
Sj-40b	San Jorge	-2.383959	38.482198	+++	n.f.	n.f.	n.f.	++	+	+	+	n.f.	n.f.
Ro-03	San Agustín	-2.369360	38.483357	+++	+	n.f.	n.f.	++	n.f.	n.f.	+	n.f.	n.f.
Sg-04a	San Agustín	-2.366550	38.482815	+++	n.f.	n.f.	n.f.	++	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.

Mineral abbreviations: Dol, dolomite; Sph, sphalerite; Mcs, marcasite; Gn, galena; Sm, smithsonite; Hz, hydrozincite; Cer, cerussite; Gth, goethite; Cal, calcite; Gp, gypsum. High abundance (+++); moderate abundance (++); low abundance (+); not found (n.f.).

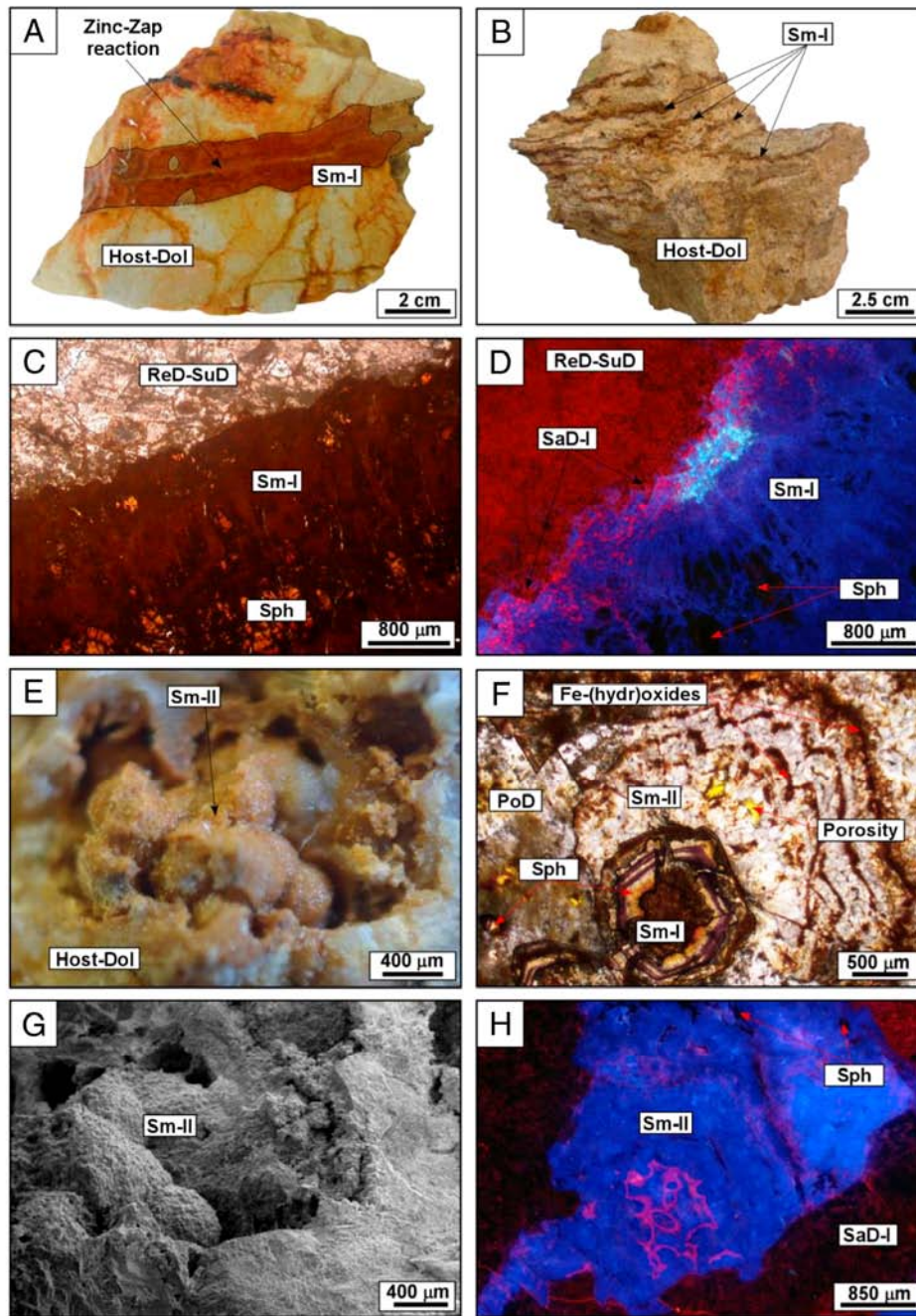


Fig. 6. (A) Hand sample photograph of smithsonite type-I (Sm-I) in veinlet crosscutting the host-dolostone (Host-Dol) showing a characteristic red-brown to orange colors with the application of Zinc Zap reactive. (B) Crustiform aspect of brown Sm-I. (C) Transmitted light (TL) microphotograph of Sm-I replacing partially a vein of sphalerite (Sph) hosted in replacive to sucrosic dolomite (ReD-SuD). (D) Cathodoluminescence (CL) image of Sm-I with bright to dull dark blue luminescence replacing sphalerite which post-date the non-planar saddle dolomite (SaD-I). (E) Smithsonite type-II (Sm-II) showing rugged appearance and brown colors. (F) TL microphotograph of Sm-II with Fe-(hydr)oxide bands replacing sphalerite and overgrowing posteriorly to Sm-I. (G) Secondary electron microscopy photograph of Sm-II showing platy shapes. (H) CL image of Sm-II with bright blue to pinkish luminescence.

cerussite-types have been distinguished on the basis of occurrence, cathodoluminescence colors and textures.

Type-I (Cer-I) occurs as very fine microcrystalline aggregates of crustiform aspect. The individual crystals have less than 1 μm in size. Under CL microscopy this type of cerussite revealed dull bluish luminescence (Fig. 8a) and replaces galena crystals along their cleavage planes and faces (Fig. 8b). Type-II (Cer-II) is less abundant and consists of botryoidal aggregate crystals of 30 to 200 μm in size. It is found in open cavities and fractures (Fig. 8b) forming concretionary structures associated with galena crystals. Under CL examination Cer-II shows a zoned bright light blue luminescence (Fig. 8a).

5.3. Goethite and hematite

The most common “gossan” mineral is goethite (Table 1), which is even more abundant than non-sulfide Zn minerals. Three goethite-types have been distinguished in the Riópar ore samples.

Type-I (Ght-I) consists of microcrystalline aggregates with crystal-lites of sizes smaller than 1 μm; they show pale gray color in reflected light microscopy. This goethite-type occurs replacing marcasite, either radiating cockscomb or massive aggregate marcasite crystals along their cleavage and microfractures. It is observed forming boxwork textures preserving the original iron-sulfide features (Fig. 8c). Type-II

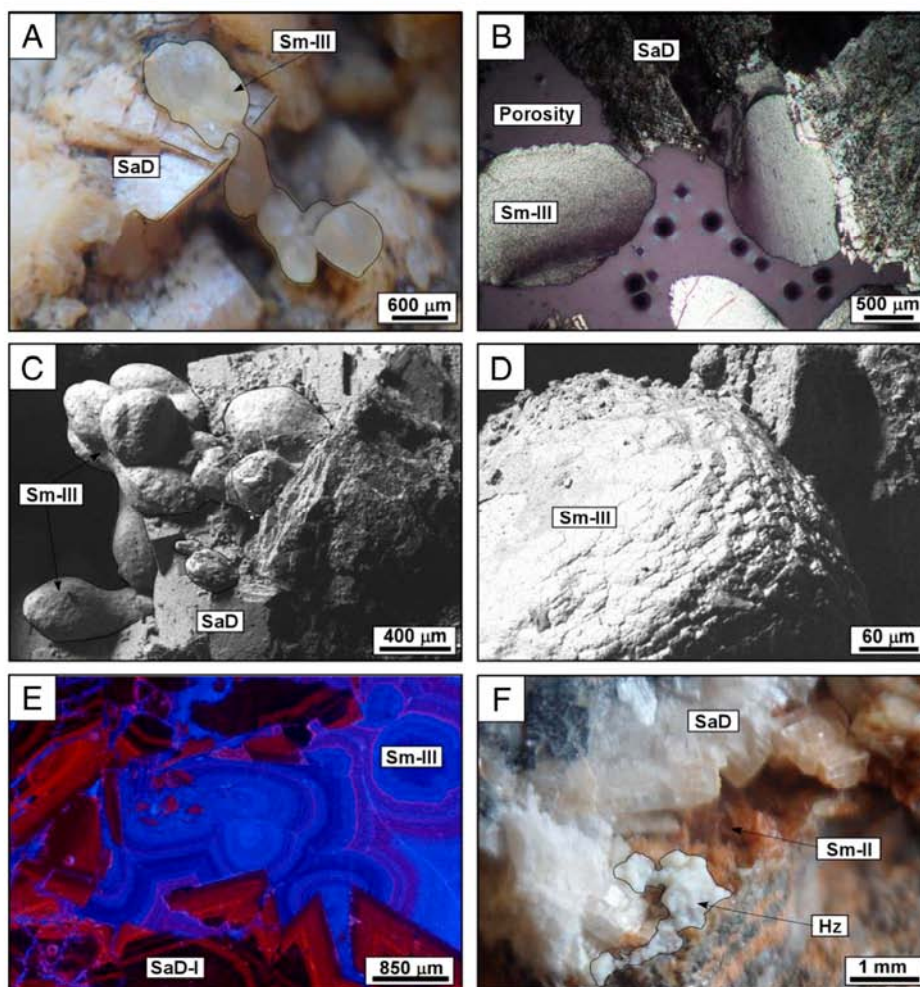


Fig. 7. (A) White to grayish translucent smithsonite type-III (Sm-III) precipitated on saddle dolomite (SaD). (B) Transmitted under cross polarized light microphotograph of Sm-III precipitated on porosity whit botryoidal morphology and sweeping extinction. (C) Secondary electron microscopy photograph of Sm-III forming "rice grains". (D) Detailed microphotograph under SEM observation showing the platy shapes of the Sm-III. (E) Cathodoluminescence (CL) microphotograph of Sm-III with bright to dull dark blue luminescence with pink alternating bands. (F) White botryoidal hydrozincite (Hz) replacing smithsonite type-II (Sm-II) and precipitating on saddle dolomite (SaD).

(Ght-II) is composed of multiple acicular crystals forming plumose fans reaching 50 μm in length. It commonly appears as dark brown to gray acicular crystallites under reflected light, replacing goethite type-I and into a lesser extent marcasite crystals (Fig. 8d). Type-III (Ght-III) occurs as colloform, globular and mammillary masses with concentric and radial fibrous internal structure. The botryoids have sizes larger than 200 μm , showing dark gray to brown alternating bands under reflected light microscopy. They replace the previous goethite types and marcasite obliterating their original textures (Fig. 8d).

Hematite is a minor component that accompanies goethite in the more evolved "gossan" areas. It shows reddish to brownish colors replacing marcasite crystals (Fig. 8e) and is intergrown with goethite. Hematite occurs as microcrystalline masses with crystal sizes of less than 10 μm .

5.4. Gypsum and calcite

Gypsum is a minor mineral phase (Table 1). It is found as cm-size translucent aggregate crystals filling fractures and secondary porosity within the "gossan", "red calamine" ores (Fig. 8f) and the host-dolomite.

Different calcite types are present in the Riópar ore deposits. They are all non-ferroan, as indicated by the pink staining color with the application of alizarin red-s and potassium ferricyanide. Type-I calcite (BrC) is brown colored with poorly packed, equigranular and anhedral fine grain crystals. This calcite type occurs as non-selectively to selectively replacing saddle dolomite crystals (Fig. 8g), which is interpreted as formed by calcitization or dedolomitization processes. A second type of calcite

(WhC) consists of densely packed crystals from medium to very coarse sizes (around 100 μm), euhedral to subhedral in shape and light white color. WhC occurs as blocky cement, without a preferred orientation, along veinlets and microfractures associated with brecciation (Fig. 8g). The third type of calcite (YeC) forms yellow cm- to dm-size druses in vugs and fractures in dolomite bodies (Fig. 8h).

6. Geochemical data

Different non-sulfide mineralogical phases were analyzed for their elemental and C and O isotopic composition. Also, sphalerite, marcasite, galena and gypsum were analyzed for their S isotopic composition. Results are summarized in Tables 2 and 3.

6.1. Mineral chemistry of relevant non-sulfide minerals

Results of smithsonite, cerussite and goethite microprobe analyses are listed in Table 2. Due to the common intergrowths between mineral phases, it was not always possible to measure the composition of single minerals, as occurs in other non-sulfide Zn-Pb-Fe ore deposits (e.g.: Boni et al., 2009b). Therefore, some analyses possibly record a mixture of minerals.

Smithsonite: WDS microprobe analyses was conducted on different smithsonite types (Sm-I, Sm-II and Sm-III) revealing a relatively chemical homogeneity (Table 2). Zn contents for both smithsonite-types is in the range of 56.18 to 68.71 wt% ZnO, with an average of 58.93 \pm

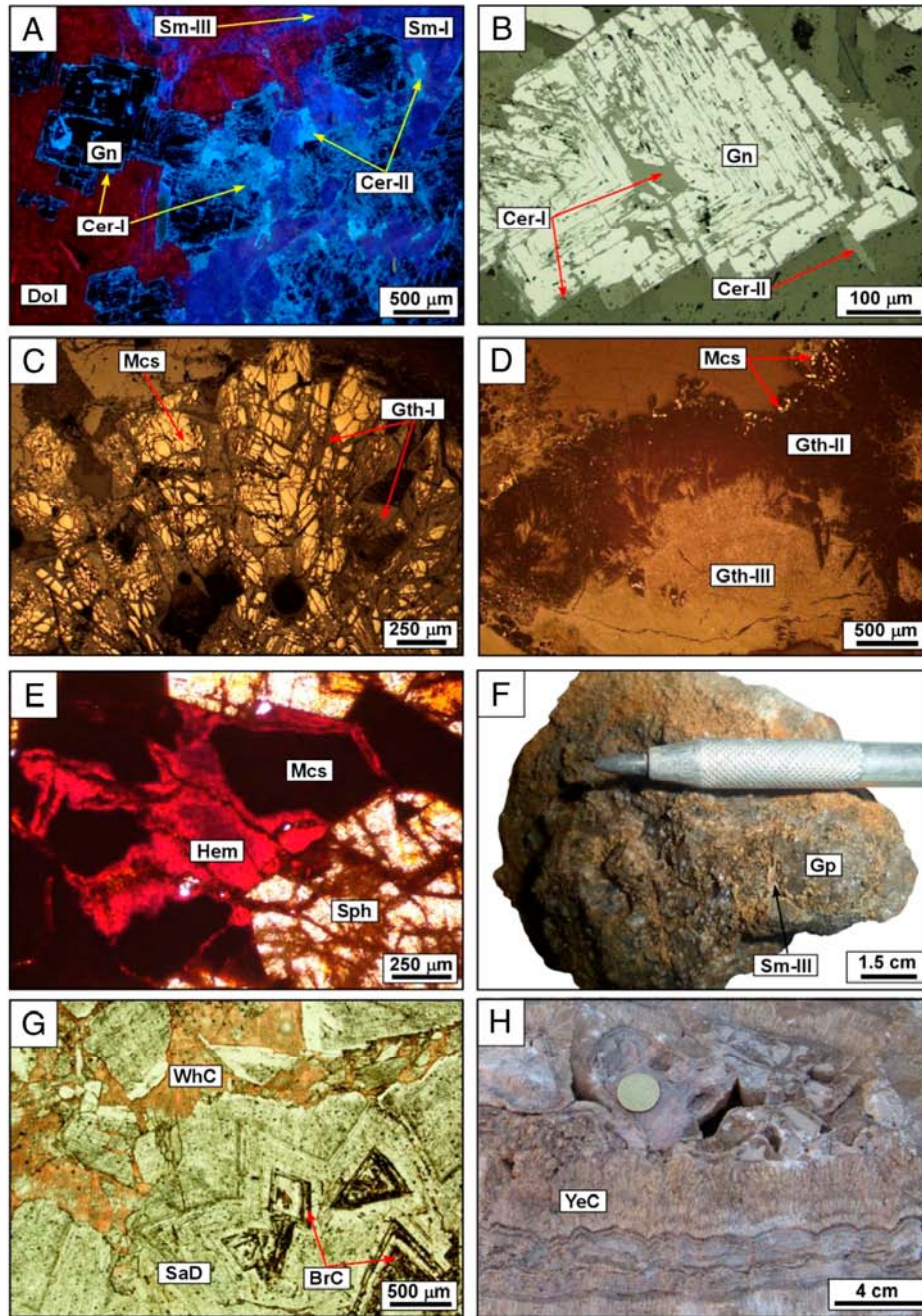


Fig. 8. (A) Cathodoluminescence (CL) microphotograph of microcrystalline cerussite type-I (Cer-I) and type-II (Cer-II) associated with galena (Gn) and smithsonite type-I (Sm-I) and type-III (Sm-III) hosted in dolomite (Dol). (B) Reflected light (RL) microphotograph of Cer-I precipitated in galena crystal cleavage and Cer-II in porosity and fracture. (C) RL image of microcrystalline goethite type-I replacing marcasite (Mcs). (D) RL microphotograph of goethite type-II (Ght-II) forming plumose fans and partially replaced by botryoidal goethite type-III (Ght-III). (E) Transmitted light (TL) image of hematite (Hem) replacing marcasite. (F) Hand sample photograph of encrustation gypsum precipitated related to smithsonite type-III (Sm-III). (G) Brown calcite (BrC) along cleavage in saddle dolomite (SaD) and with calcite (WhC) infilling fractures and conforming brecciation. The pinkish to reddish color correspond to staining with alizarin red-s and potassium ferricyanide, which indicate that they are all non-ferroan. (H) Field observation of yellow calcite (YeC) druses in fracture zones.

2.41 wt% ($n = 2$) for Sm-I, 63.57 ± 1.15 wt% ($n = 24$) and 60.10 ± 1.46 wt% ($n = 18$) for Sm-III. The Zn composition is therefore much lower than the stoichiometric value of 64.9 wt% ZnO. Fe content in smithsonite was generally low (<4 wt% FeO), although Sm-I and Sm-II show a slightly higher Fe composition (0.01 to 3.52 wt%) than Sm-III (0.02 to 1.08 wt%). This difference is probably due to the presence of mixed Fe oxi-hydroxides. Among other trace elements detected, Pb, Ca and Mg reach significant amounts with 0.04 to 1.44 wt% for PbO, 0.33 to 1.62 wt% for CaO and 0.20 to 1.57 wt% for MgO.

Three microprobe profiles have been performed across Sm-III (Fig. 9), for geochemical characterization of zoning observed under CL microscopy (Fig. 7e). The samples from San Jorge mine (Jo-22 sample:

two profiles) show a geochemical pattern that differs from that of San Agustín deposit (Ro-33 sample: one profiles): the ZnO content is higher in San Jorge (58.79 to 61.77 wt%) than in San Agustín (56.74 to 60.54 wt%). In contrast, the MgO and CaO content of San Jorge smithsonite is lower (between 0.21 and 0.57 wt% for MgO and 0.39 and 1.03 wt% for CaO) than the observed in San Agustín (between 0.72 and 1.08 wt% for MgO and 0.33 and 1.62 wt% for CaO). The Sm-III from San Agustín mine shows a correlation between ZnO and CaO content. Commonly, the ZnO low content of some Sm-III bands correspond to a slight increase of CaO (Fig. 9), which may be caused by substitution of Zn by Ca. This distribution pattern has not been observed in Sm-III from San Jorge mine (Fig. 9).

Table 2
Wavelength dispersive spectrometry (WDS) analyses of selected non-sulfide Zn-(Fe-Pb) phases from the Riópar area.

Phase ^(a)	ZnO	CaO	MgO	FeO	PbO	SrO	BaO	MnO	Na ₂ O	Total	Zn	Ca	Mg	Fe	Pb	Sr	Ba	Mn	Na	
	(wt%)										atoms per formula unit (a.p.f.u.)									
<i>Sm-I</i>																				
<i>n</i>	3	3	3	3	3	3	1	2	–	3	3	3	3	3	3	3	1	2	–	–
Min.	56.18	0.70	0.20	0.01	0.76	0.10	–	0.01	–	62.14	0.904	0.010	0.002	0.000	0.014	0.002	–	0.000	–	–
Mean	58.92	0.71	0.35	1.20	0.99	0.17	0.03	0.04	–	62.35	0.945	0.010	0.004	0.019	0.018	0.003	0.001	0.000	–	–
Max.	60.67	0.72	0.58	3.52	1.44	0.22	–	0.07	–	62.65	0.969	0.010	0.007	0.055	0.027	0.004	–	0.001	–	–
St. dv.	2.40	0.01	0.20	2.01	0.39	0.06	–	0.04	–	0.27	0.036	0.000	0.002	0.031	0.007	0.001	–	0.000	–	–
<i>Sm-II</i>																				
<i>n</i>	24	24	24	24	22	23	–	5	–	24	24	24	24	24	22	23	–	5	–	–
Min.	60.20	0.26	0.26	0.01	0.04	0.03	–	0.01	–	64.02	0.934	0.004	0.005	0.000	0.000	0.000	–	0.000	–	–
Mean	63.57	0.60	0.60	0.29	0.13	0.16	–	0.01	–	65.52	0.973	0.008	0.009	0.004	0.002	0.003	–	0.000	–	–
Max.	68.71	1.30	1.30	3.13	0.26	0.29	–	0.03	–	70.67	0.983	0.018	0.018	0.047	0.005	0.005	–	0.000	–	–
St. dv.	1.52	0.40	0.40	0.64	0.06	0.06	–	0.01	–	1.35	0.010	0.005	0.003	0.010	0.001	0.001	–	0.000	–	–
<i>Sm-III</i>																				
<i>n</i>	18	18	18	7	9	18	8	8	–	18	18	18	18	7	9	18	8	8	–	–
Min.	56.74	0.33	0.21	0.02	0.04	0.11	0.05	0.01	–	59.55	0.959	0.005	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	–	–
Mean	60.10	0.72	0.56	0.05	0.11	0.19	0.10	0.03	–	61.71	0.977	0.010	0.007	0.001	0.002	0.003	0.002	0.001	–	–
Max.	61.77	1.62	1.08	0.12	0.15	0.24	0.19	0.11	–	63.01	0.987	0.024	0.014	0.002	0.003	0.004	0.003	0.002	–	–
St. dv.	1.46	0.36	0.29	0.03	0.04	0.04	0.05	0.03	–	1.13	0.008	0.005	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	–	–
<i>Cer-I</i>																				
<i>n</i>	2	2	–	–	2	2	2	–	–	2	2	2	–	–	2	2	2	–	–	–
Min.	0.01	0.06	–	–	82.07	0.78	0.06	–	–	83.21	–	0.001	–	–	0.988	0.008	0.001	–	–	–
Mean	0.01	0.17	–	–	82.48	0.79	0.08	–	–	83.55	0.000	0.002	–	–	0.989	0.009	0.001	–	–	–
Max.	0.01	0.29	–	–	82.88	0.81	0.10	–	–	83.88	–	0.003	–	–	0.989	0.009	0.001	–	–	–
St. dv.	0.00	0.17	–	–	0.57	0.02	0.03	–	–	0.47	–	0.002	–	–	0.001	0.000	0.000	–	–	–
<i>Ght-I</i>																				
<i>n</i>	3	3	3	3	2	2	2	–	1	3	3	3	3	3	2	2	2	–	1	–
Min.	2.25	0.04	0.05	63.96	1.44	0.04	0.02	–	–	71.57	0.029	0.000	0.000	0.888	0.024	0.001	0.000	–	–	–
Mean	4.14	0.09	0.06	71.05	2.31	0.09	0.03	–	0.23	77.04	0.056	0.001	0.001	0.917	0.035	0.001	0.000	–	0.000	–
Max.	6.02	0.15	0.09	76.42	3.19	0.14	0.04	–	–	80.41	0.086	0.002	0.001	0.965	0.047	0.002	0.001	–	–	–
St. dv.	1.88	0.06	0.02	6.41	1.24	0.07	0.01	–	–	4.78	0.029	0.001	0.000	0.042	0.016	0.001	0.000	–	–	–
<i>Ght-II</i>																				
<i>n</i>	5	5	3	5	–	5	1	–	4	5	5	5	3	5	–	5	1	–	–	4
Min.	0.73	0.03	0.04	71.78	–	0.05	–	–	0.14	74.34	0.005	0.000	0.000	0.966	–	0.001	–	–	0.001	–
Mean	1.50	0.05	0.05	76.07	–	0.12	0.03	–	0.18	77.92	0.019	0.001	0.000	0.977	–	0.002	0.000	–	0.001	–
Max.	2.07	0.08	0.05	78.40	–	0.20	–	–	0.22	80.62	0.029	0.001	0.001	0.987	–	0.003	–	–	0.001	–
St. dv.	0.57	0.02	0.01	2.59	–	0.06	–	–	0.08	2.48	0.009	0.000	0.000	0.009	–	0.001	–	–	0.000	–
<i>Ght-III</i>																				
<i>n</i>	3	3	2	3	–	3	3	–	3	3	3	3	2	3	–	3	3	–	–	3
Min.	2.26	0.02	0.03	72.91	–	0.07	0.04	–	0.25	77.21	0.030	0.000	–	0.943	–	0.001	0.001	–	0.002	–
Mean	3.30	0.08	0.04	74.16	–	0.08	0.10	–	0.31	78.03	0.044	0.001	0.000	0.951	–	0.001	0.001	–	0.002	–
Max.	3.95	0.14	0.05	74.85	–	0.08	0.15	–	0.34	79.42	0.051	0.002	–	0.965	–	0.001	0.002	–	0.002	–
St. dv.	0.91	0.06	0.02	1.08	–	0.01	0.05	–	0.05	1.21	0.012	0.001	–	0.012	–	0.000	0.001	–	0.000	–

^a Sm-I: smithsonite type-I; Sm-II: smithsonite type II; Sm-III: smithsonite type-III; Cer-I: cerussite type-I; Ght-I: goethite type-I; Ght-II: goethite type-II; Ght-III: goethite type-III; n: number of analyses; min.: minimum value; mean: mean value; max.: maximum value; St. dv.: Standard deviation.

Cerussite: it shows Pb contents within the 82.07 to 82.87 wt% PbO range, with an average of 82.47 ± 0.57 wt%, close to its stoichiometric value of 83.53 wt% PbO. Sr is also commonly present in the lattice of the Riópar cerussite (between 0.78 and 0.81 wt%). It also contains CaO (0.06 and 0.29 wt%) as well as minor to trace contents of Zn, Ba and Na (Table 2).

Goethite: iron concentration varies between 63.96 to 77.75 wt% FeO, with averages that differ in the different goethite types: 71.05 ± 6.41 wt% for Gt-I, 76.07 ± 2.60 wt% for Gt-II and 74.16 ± 1.08 wt% for Gt-III. These Fe oxo-hydroxides commonly contain high values of zinc, ranging from 0.73 to 6.02 wt% ZnO, and in some cases, they also present high concentrations of lead with a maximum of 3.19 wt% PbO. Traces of Ca, Sr, Mg and Ba have also been identified (Table 2).

6.2. Stable isotope systematics

The stable isotope (C, O) analyses of host-rocks, carbonate-Zn minerals and calcites were performed in order to characterize the fluid responsible for the non-sulfide mineralization. Also, S-isotope analyses were carried out to identify the origin of gypsum.

6.2.1. Carbon and oxygen isotopes

Limestone and marls (Middle Member of Sierra del Pozo and Cerro Lobo Formations), considered the host rocks of hydrothermal dolomites and hypogene sulfides, present $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values between +0.5 and +3.2‰ and from +27.6 and +30.9‰, respectively (Table 3, Fig. 10). These values are in agreement with those reported by Veizer et al. (1999) for marine limestones of Upper Jurassic to Early Cretaceous age (Fig. 10). $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of hydrothermal dolomites (ReD-SuD, SaD) associated with Zn-(Fe-Pb) MVT ore range from -0.4 to +0.9‰ and from +25.1 to +27.6‰ respectively (Table 3, Fig. 10).

The $\delta^{13}\text{C}$ values of different smithsonite types exhibit a considerable range of -6.3 to +0.4‰ (Table 3, Fig. 10). Moreover, the carbon isotopic composition varies with smithsonite types: i) Sm-I $\delta^{13}\text{C}$ exhibit values of -5.4 and +0.4‰ ($n = 2$); ii) Sm-II display values between -4.3 and -2.7‰; and iii) Sm-III is lighter with $\delta^{13}\text{C}$ values of -6.3 to -3.5‰ ($n = 4$). In contrast, $\delta^{18}\text{O}$ values exhibit a small range, from +27.8 to +29.6‰, with an average of 28.8 ± 0.6 ‰: Sm-I varies from +28.9 and +29.3‰; Sm-II has a $\delta^{18}\text{O}$ values between +27.8 and +29.0‰, whereas Sm-III displays a range of O isotopes from +28.5 and +29.6‰ (Table 3, Fig. 10). The calcite cements (YeC) show

Table 3
C, O and S isotopic geochemistry of investigated phases.

Phase ^(a)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ CDT)
<i>Host-lim</i>			
<i>n</i>	6	6	—
Min.	+0.5	+27.6	—
Mean	+2.3	+28.3	—
Max.	+3.2	+30.9	—
St. dv.	1.0	1.3	—
<i>ReD-SuD</i>			
<i>n</i>	65	65	—
Min.	-2.3	+25.1	—
Mean	-0.2	+26.0	—
Max.	+0.9	+27.1	—
St. dv.	0.6	0.5	—
<i>SaD</i>			
<i>n</i>	32	32	—
Min.	-0.4	+25.2	—
Mean	+0.1	+26.4	—
Max.	+0.8	+27.6	—
St. dv.	0.3	0.6	—
<i>Sm-I</i>			
<i>n</i>	2	2	—
Min.	-5.4	+28.9	—
Mean	-2.5	+29.1	—
Max.	+0.4	+29.3	—
St. dv.	4.1	0.3	—
<i>Sm-II</i>			
<i>n</i>	4	4	—
Min.	-4.1	+27.8	—
Mean	-3.6	+28.3	—
Max.	-2.7	+29.0	—
St. dv.	0.6	0.6	—
<i>Sm-III</i>			
<i>n</i>	4	4	—
Min.	-6.3	+28.5	—
Mean	-4.7	+29.1	—
Max.	-3.5	+29.6	—
St. dv.	1.1	0.6	—
<i>YeC</i>			
<i>n</i>	2	2	—
Min.	-7.3	+23.9	—
Mean	-7.1	+24.2	—
Max.	-7.0	+24.4	—
St. dv.	0.2	0.3	—
<i>Mcs</i>			
<i>n</i>	—	—	4
Min.	—	—	-7.5
Mean	—	—	-6.6
Max.	—	—	-5.8
St. dv.	—	—	0.8
<i>Sph</i>			
<i>n</i>	—	—	10
Min.	—	—	-2.2
Mean	—	—	+0.5
Max.	—	—	+3.5
St. dv.	—	—	1.8
<i>Gn</i>			
<i>n</i>	—	—	3
Min.	—	—	-2.8
Mean	—	—	-2.6
Max.	—	—	-2.4
St. dv.	—	—	0.2
<i>Gp</i>			
<i>n</i>	—	—	1
Mean	—	—	+0.1

^a Host-lim: host-limestone; ReD-SuD: replacive and sucrosic dolomite; SaD: saddle dolomite; Sm-I: smithsonite type-I; Sm-II: smithsonite type-II; Sm-III: smithsonite type-III; YeC: yellow calcite; Mcs: marcasite; Sph: sphalerite; Gn: galena; Gp: gypsum; n: number of analyses; min.: minimum value; mean: mean value; max.: maximum value; St. dv.: Standard deviation.

$\delta^{13}\text{C}$ values of -7.3 and -7.0‰ and $\delta^{18}\text{O}$ of +23.9 and +24.4‰ (Table 3, Fig. 10).

6.2.2. Sulfur isotopes

Sulfur isotope analyses have been carried out on sphalerite, galena and marcasite crystals as well as in gypsum. Analytical results are presented in Table 3 and shown in Fig. 11. Marcasite $\delta^{34}\text{S}$ ranges from -7.5 to -5.8‰, and is isotopically lighter than sphalerite and galena, which $\delta^{34}\text{S}$ range from -2.2 to +3.5‰ and -2.8 and -2.4‰ respectively. $\delta^{34}\text{S}$ of gypsum has a value of +0.1‰, which is very similar to the sphalerite $\delta^{34}\text{S}$ average value.

7. Discussion

7.1. Non-sulfide paragenetic sequence

The mineral paragenetic sequence has been established on the basis of macroscopic observations and microscopic textural relationships among the different phases (Fig. 12). The non-sulfide Zn-(Fe-Pb) mineral assemblage (smithsonite, hydrozincite, goethite/hematite, cerussite and associated gypsum), occurrences (replacement of hypogene Zn-(Fe-Pb) sulfides, accumulations in microkarst cavities, secondary porosities and fractures as well as “gossan” ore formations) and C/O isotopic compositions of smithsonite (Fig. 10) suggest that calamines formed *in situ* as supergene mineralization. The paragenetic sequence of the hypogene sulfides related to the hydrothermal dolomitization was previously established by Navarro-Ciurana et al. (2016).

The formation of supergene non-sulfide Zn-(Fe-Pb) corresponds to the development of the “gossan” and two types of calamine ores: “red and gray calamines” (Fig. 12). The occurrence of these two types of calamines is a common feature of many non-sulfide Zn deposits formed under supergene conditions, as occurs in the Moroccan High Atlas and the Southwest Sardinia calamine districts (e.g., Boni et al., 2003; Choulet et al., 2014). Furthermore, the formation of the Riópar “gossan” and “calamine” ores seem to be controlled by the abundance of hypogene sulfides. A later stage of dolomitization caused a decrease of abundance of sphalerite and consequently the Zn ions available for the non-sulfide Zn deposits formation. It is interesting to notice that anglesite and Zn-silicates (e.g., willemite, hemimorphite), which are a common phases of non-sulfide Zn-Pb ores (e.g., Boni et al., 2003; Choulet et al., 2014; Mondillo et al., 2014; Reichert, 2007), have not been detected in the Riópar “gossan” and “calamine” ore types.

The “gossan” ores are characterized by a mixture of abundant goethite and minor hematite, smithsonite, hydrozincite and cerussite. Commonly the microcrystalline goethite (Ght-I) precipitated replacing marcasite, before than acicular goethite plumose fans (Ght-II) and botryoidal goethite (Ght-III) (Fig. 8). Hematite is identified in the more highly evolved oxidized “gossan” parts suggesting that it probably formed subsequently than goethite.

The “red calamine” ore, which occurs as direct replacements of sulfides, is composed of abundant smithsonite (Sm-I and Sm-II), Fe oxyhydroxides and minor microcrystalline cerussite (Cer-I). Smithsonite type-I always occurs previously than Sm-II, which conforms an evolution from anhedral to subhedral crystals (Fig. 6). Also, microcrystalline goethite (Ght-I)/hematite occurs precipitating on Sm-II crystal faces and forming alternation bands (Fig. 6), suggesting that both phases are cogenetic (Fig. 12).

The relative temporal relationship between the “gossan” and “red calamine” formation is unclear. The “gossan” domain may correspond to a more evolved supergene phase than the “red calamine” zone, but both areas may have formed during the same stage (Fig. 12). This evolution may explain: i) the vertical distribution, characterized by “gossan” ores in the uppermost parts followed below by “red calamine” domains (Fig. 5a); ii) the observed transitions between “gossan” and “red calamines” (Fig. 5d); iii) the occurrence of the same secondary mineral association (Fe oxyhydroxides-smithsonite-cerussite) in both

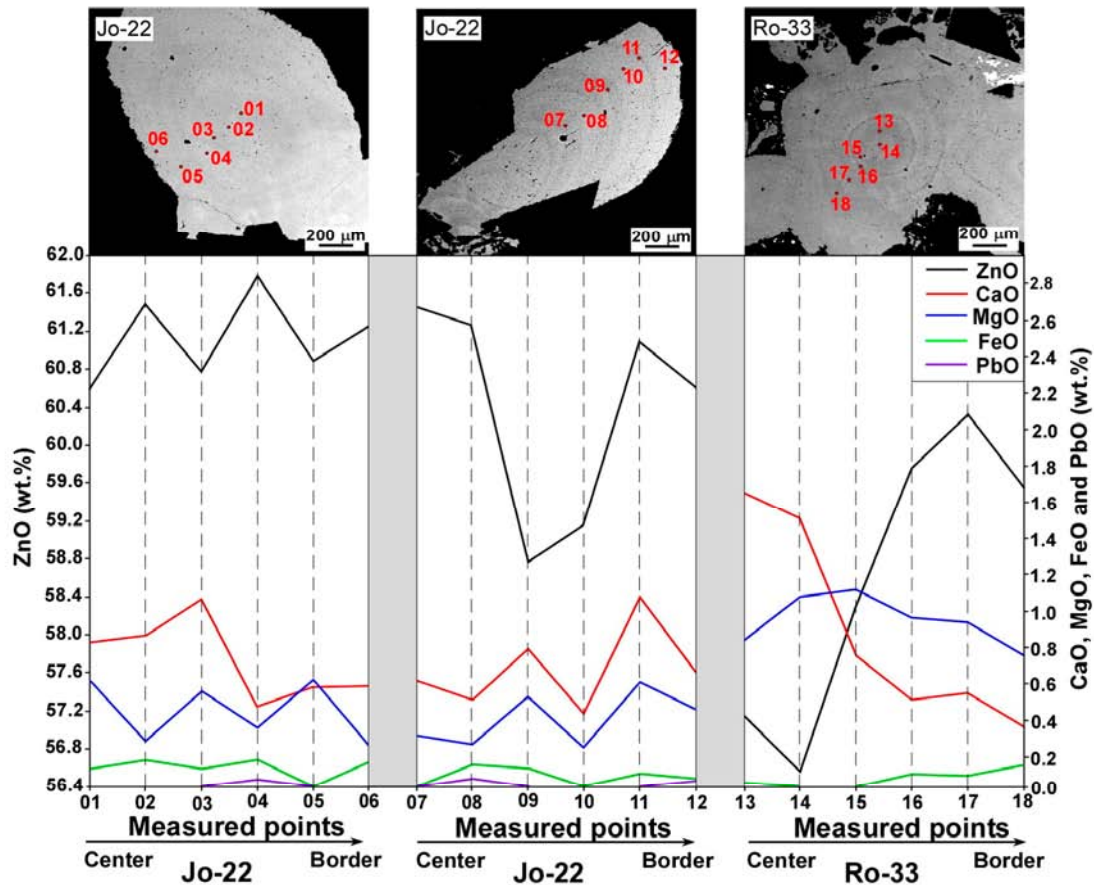


Fig. 9. Wavelength Dispersion Spectrometry (WDS) microprobe profile analyses (ZnO, CaO, MgO, FeO and PbO) performed along three smithsonite type-III (Sm-III) crystals from center to border.

domains; and iv) the dominance of primary sulfides and Zn- Pb-carbonates in “red calamine” ore. In any case, marcasite has been observed oxidized to goethite in many samples of hypogene ore in which sphalerite remains unaltered and without secondary minerals around the crystals. This feature suggests that marcasite is oxidized previously than sphalerite.

The “gray calamine” ore type, shows abundant mammelony smithsonite (Sm-III) and, in a lesser extent botryoidal cerussite (Cer-II) and hydrozincite as precipitations in Sm-III crystal faces suggesting that formed after Sm-III. “Gray calamine” mineralization is observed precipitating in secondary porosity, filling fractures, cementing breccias and overgrowing dolomite, sphalerite, Sm-I, Sm-II and Cer-I crystal

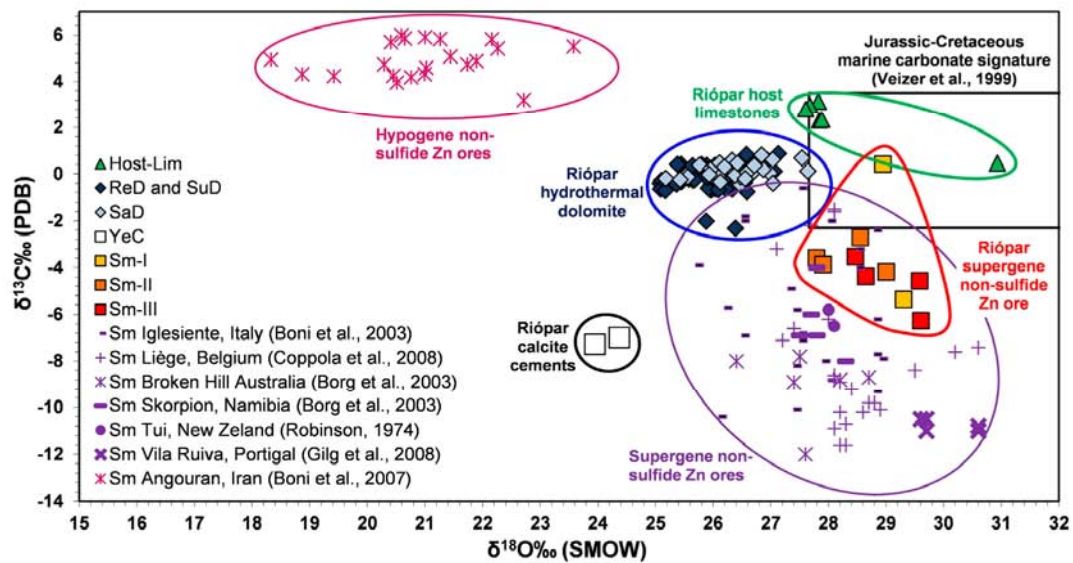


Fig. 10. $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ cross-plot of host limestone (Host-Lim), replacive and sucrosic dolomite (ReD and SuD), saddle dolomite (SaD) related to sulfide Zn-(Fe-Pb) mineralization, smithsonite type-I (Sm-I), smithsonite type-II (Sm-II) and yellow calcite (YeC). Box indicates the range of Middle Jurassic to Lower Cretaceous marine carbonate according to Veizer et al. (1999). A C–O isotope comparison of smithsonite from other hypogene and supergene non-sulfide Zn deposits is also included.

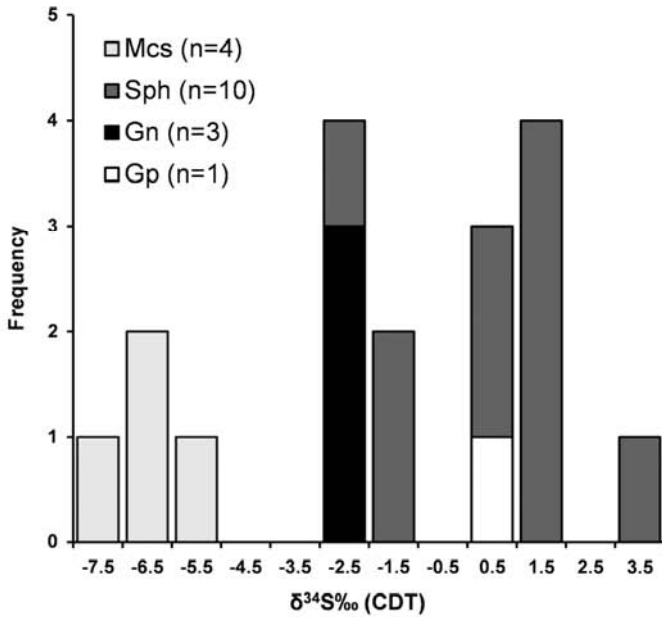


Fig. 11. Histogram of S isotope data of sulfides and sulfate from Riópar deposit (Mcs: marcasite; Sph: sphalerite; Gn: galena; Gp: gypsum).

faces (Fig. 7). Therefore, this second stage of calaminization post-dates the “gossan” and “red calamine” formation (Fig. 12).

Gypsum aggregates have been recognized related with this third ore stage. On the other hand, the calcitization of saddle dolomite crystals (BrC: dedolomitization), and precipitation of WhC and YeC druses are difficult to place in the paragenesis due the absence of textural relationships with the calaminization stage (Fig. 12).

7.2. Origin of fluids involved in the non-sulfide ore formation

Oxygen and carbon isotope data were used to estimate the origin of fluids and temperature associated to smithsonite and calcite precipitation. O isotope compositions of smithsonite at Riópar are similar to those from other known supergene non-sulfide Zn districts such as Iglesias, SW Sardinia, Italy (Boni et al., 2003), Liège, Belgium (Coppola et al., 2008), Broken Hill, New South Wales, Australia (Böttcher et al., 1993; Gilg et al., 2008), Skorpion deposit, Namibia (Borg et al., 2003), Tui deposit, New Zealand (Robinson, 1974) and Vila Ruiva deposit, SE Portugal (Gilg et al., 2008) (Fig. 10). Nevertheless, C isotope compositions of the Riópar smithsonite are only similar to the smithsonite of Iglesias, Liège, Skorpion and Tui districts (Fig. 10). This points to similar precipitation conditions of these deposits. Furthermore, the relatively uniform oxygen isotopic composition of the three types of smithsonite (Table 3, Fig. 10) may reflect the uniform source of O and constant temperature of the oxidizing fluid (Boni et al., 2003; Coppola et al., 2008; Gilg et al., 2008). In addition, the carbon isotopic signature from calcite and smithsonite are very similar but the oxygen isotopic signatures are clearly distinct, with $\delta^{18}O$ calcite values about 5‰ lower than smithsonite. The $\delta^{34}S$ composition of gypsum (0.1‰; Table 3), associated to the non-sulfide Zn–Pb minerals and Fe-(hydr)oxides, is similar to that of the primary sulfides (Table 3, Fig. 11). As expected, this is a clear indication of a sulfate source derived from the supergene oxidation of hypogene Zn–Fe–Pb sulfides.

7.2.1. Smithsonite and calcite precipitation temperature

Smithsonite in the Riópar district is considered of supergene origin (Fig. 10), which is consistent with description presented here. The exposition to meteoric waters may have started in late Miocene. Since then, the combined effect of regional uplift and erosion exhumed the External Betics (Braga et al., 2003; Meijninger and Vissers, 2007). The lower Cretaceous rocks and the MVT sulfides were then exposed and consequently more susceptible to the action of meteoric waters.

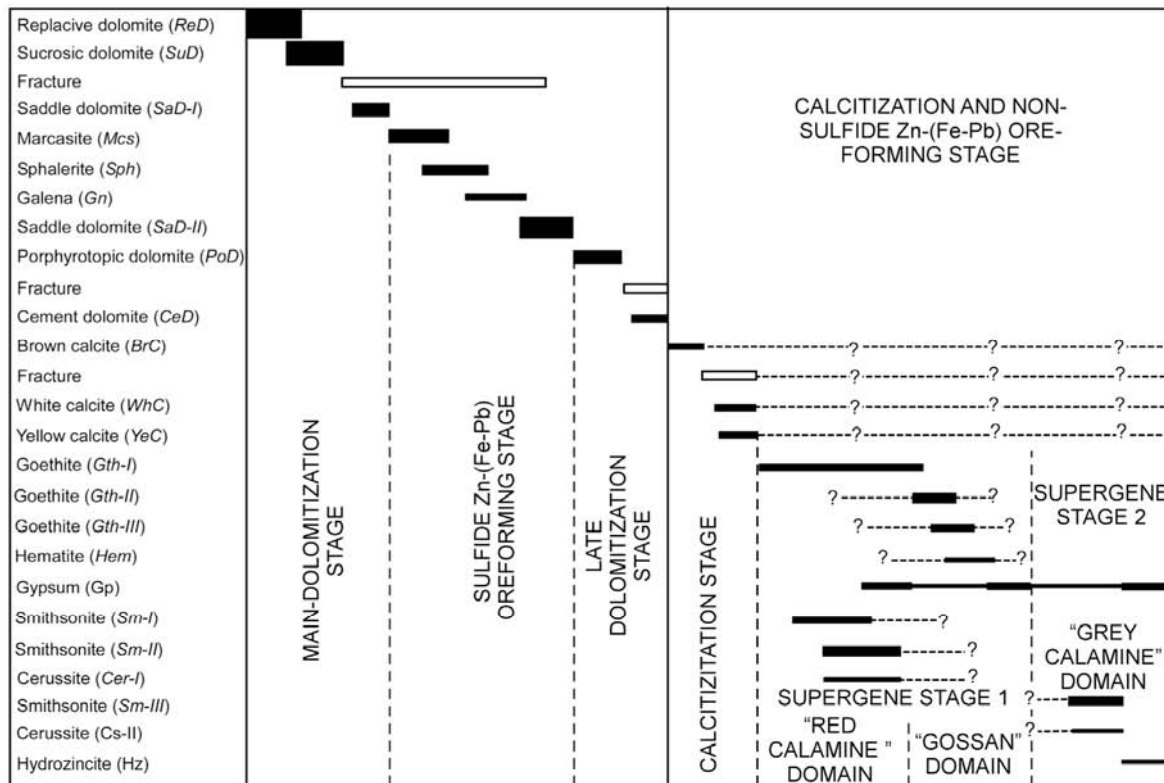


Fig. 12. Summary of the paragenetic sequence in the Riópar non-sulfide Zn–(Fe–Pb) ores and considering calcitization stage, as recognized from detailed conventional and cathodoluminescence petrography. The paragenetic sequence of the hypogene sulfides related to the hydrothermal dolomitization had been previously established by Navarro-Ciurana et al. (2016).

The weighted mean $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition values of actual meteoric waters in the Almería and Murcia REVIP (*Red Española de Vigilancia de Isótopos en Precipitación*) stations of the Betic region are -4.67‰ and -4.94‰ respectively, which are consistent with the isotopic signature in the Mediterranean area (between -6.38 and -4.67‰) and with the high-resolution model maps of the present day annual mean $\delta^{18}\text{O}$ isotopic precipitation for Spain (Capilla et al., 2012; Díaz-Teijeiro et al., 2013; Rodríguez-Arévalo et al., 2011). Therefore, assuming that O isotopic composition of local meteoric waters (around -5.0‰) did not change significantly from Miocene to present day, a temperature of smithsonite precipitation can be calculated using the isotope fractionation equation between smithsonite and water of Gilg et al. (2008):

$$1000 \ln \alpha_{\text{smithsonite-water}} = 3.10 \left(10^6 / T^2 \right) - 3.50$$

For a meteoric water $\delta^{18}\text{O}$ value of -5.0‰ , calculated temperature range from 12 to 19 °C, which are in agreement with continental environment in a temperate climate (Boni et al., 2003; Coppola et al., 2009). A climate with alternating wet and dry cycles could promote the formation of weathering and oxidizing solutions (Hitzman et al., 2003), which would facilitate karstic development and replacement of the sulfides. Estimated temperatures are similar to those measured in other calamine deposits of southern Europe, as in Iglesias (11 to 23 °C) and Vila Ruiva (12 to 16 °C) (Gilg et al., 2008).

Similarly, the calcite temperature of formation can be calculated using the oxygen isotope fractionation equation between calcite and water of O'Neil (1969):

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 2.78 \left(10^6 / T^2 \right) - 2.89$$

Assuming the same O isotopic composition of local meteoric waters of -5.0‰ , and using the obtained $\delta^{18}\text{O}$ values ($+23.9$ to $+24.3\text{‰}$; Table 3, Fig. 10), calculated temperatures range from 21.0 to 22.5 °C. Although these temperatures are slightly higher than those obtained for smithsonite precipitation, the calculated values for both minerals are only estimates and these differences may not necessarily represent different temperature conditions during precipitation. The coexistence (coprecipitation) of both minerals and their O-isotope composition are compatible with a precipitation from meteoric fluids during temperate climate conditions.

7.2.2. Source of carbon

The variation in $\delta^{13}\text{C}$ observed in smithsonite (from -6.3 to $+0.4\text{‰}$) can be interpreted as a result of carbon mixing between a ^{13}C -enriched and ^{13}C -depleted source, with a predominance of ^{13}C -depleted source of carbon. In contrast, the homogeneity of $\delta^{13}\text{C}$ composition of calcites (-7.3 to -7.0‰ ; Table 3, Fig. 10) suggests a dominant ^{13}C -depleted source.

The most abundant carbon source for ^{13}C -enriched values for Zn-supergene carbonates at Riópar are the host-limestones and the ReD-SuD and SaD dolomites as their $\delta^{13}\text{C}$ average values are $+2.3 \pm 1.0\text{‰}$, $-0.2 \pm 0.6\text{‰}$ and $+0.1 \pm 0.3\text{‰}$ respectively (Table 3, Fig. 10). The release of CO_2 by the dissolution of host-carbonates could have been promoted by acidic solutions generated during oxidation of sulfides (e.g., Williams, 1990). The carbon source of ^{13}C -depleted component in smithsonites and calcites (minimum $\delta^{13}\text{C}$ isotopic value around -7.0‰) is most probably organic matter derived from decomposition of C_3 ($\delta^{13}\text{C}$ between -32.0 to -25.0‰ ; Deines, 1980) and/or C_4 ($\delta^{13}\text{C}$ between -14.0 to -10.0‰ ; Cerling and Quade, 1993) vegetation in soils covering the ore. Mixing between these two sources (organic and carbonates) may explain the carbon isotopic values of smithsonite and calcite. Also, a minor contribution of ^{13}C -depleted component from the oxidation of bacteria known to be active during supergene sulfide oxidation (e.g., Melchiorre and Enders, 2003) can not be ruled out.

7.3. Evolution of fluids and non-sulfide precipitation model

Meteoric water percolation was facilitated by the exhumation of the External Betics, from late Miocene to present, along three faults systems (Fig. 2): the NE-SW trending San Jorge fault, the NW-SE trending strike-slip Socovos fault which is still active, and minor N-S system faults, probably generated by the effect of the Alpine orogeny. In addition irregular porosity, frequently interconnected and related to the dolomitization processes, conferred a certain permeability to the host-dolomite away from the faults. All this, together with the discordant lens morphology of the primary sulfide ore contribute to the deep infiltration and circulation of meteoric waters, oxidation of sulfide and circulation of the resulting oxidized metal-bearing fluids that lead to the precipitation of non-sulfide ores. From the mineral paragenesis two supergene stages can be distinguished (Fig. 12): i) "red calamine" and "gossan" ore stage; and ii) "gray calamine" ore stage. A calcite and gypsum precipitations stage was also considered (Figs. 12 and 13). Although field and petrographic observations indicate that the Riópar "gray calamines" formed consecutively to the formation of "gossan" and "red calamines" (Fig. 12), multiple oxidation processes occurring simultaneously during the formation of these different ore types are not discarded, as suggested by Reichert and Borg (2008).

7.3.1. "Red calamine" and "gossan" ore formation

The first stage of supergene oxidation (Fig. 13) was constituted by a "red calamine" and "gossan" domains, which probably formed at different oxidizing degrees. These domains must have developed when meteoric fluids ($\delta^{18}\text{O} \sim -5\text{‰}$) with dissolved O_2 infiltrated along faults and fractures as well as porosity (Fig. 13, 1), reaching and reacting with marcasite producing Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} and H^+ (Dold, 2003; Salmon, 2003) (Fig. 13, 2). Iron ions were trapped as iron oxo-hydroxides replacing marcasite crystals (Fig. 13, 3). Goethite precipitated under early acidic conditions, whereas hematite crystallized later on under neutral/buffered pH conditions (e.g., Choulet et al., 2014). This process leads to a pH decrease of the fluids, which were then buffered by the host-carbonates with heavy $\delta^{13}\text{C}$ signature. Carbonate dissolution and neutralization released Ca^{2+} , Mg^{2+} and bicarbonate into the solution preserving their ^{13}C -rich isotopic signature (Fig. 13, 4). Reaction involving organic matter from degradation of vegetation also occurred, generating $\text{CO}_{2(g)}$ and providing the fluid with a ^{13}C -poor isotopic signature (Fig. 13, 5), which is mixed with ^{13}C -rich isotopic signature fluids (Fig. 13, 6).

The oxidation of sphalerite and galena produced again some amounts of acidity (Fig. 13, 7), probably less than the oxidation of marcasite, which must have generated the largest sulfuric acid volumes (Bertorino et al., 1995; Dold, 2003; Salmon, 2003). Galena and sphalerite reacted not only with oxygen but preferentially with the oxidation products of the marcasite dissolution like $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Fig. 13, 8). Consequently, Pb^{2+} and Zn^{2+} ions were released (Fig. 13, 7–8) and combined with carbonate ions (Fig. 13, 9). Under acid pH and high $\text{P}(\text{CO}_2)_g$ conditions, smithsonite and cerussite can precipitate (Choulet et al., 2014) (Fig. 13, 9). The Fe in the smithsonite that replaced sphalerite provided the iron to form the goethite concretions on smithsonite (Sm-I and mainly in Sm-II) crystals (Fig. 13, 9). Smithsonite incorporated Pb, Ca and Mg as product of the simultaneous oxidation of galena and the dissolution of carbonates (Table 2). Also, the Pb^{2+} ions released by the oxidation of galena (Bertorino et al., 1995) combined with carbonate ions precipitating as cerussite (Fig. 13, 8). Because of their lower mobility, Pb ions were transported over short distances (Choulet et al., 2014) and, thus, cerussite (Cer-I) only occurs as galena replacements. The absence of anglesite in the Riópar supergene deposit may be explained by the dissolution of anglesite and/or a total replacement of anglesite by cerussite. After the oxidation of the sulfide ore and the precipitation of sulphates, the concentration of SO_4^{2-} decreased and the pH must have moved to basic conditions (Reichert, 2007). Therefore, cerussite became more stable than anglesite producing a replacement of Pb-sulfate by Pb-

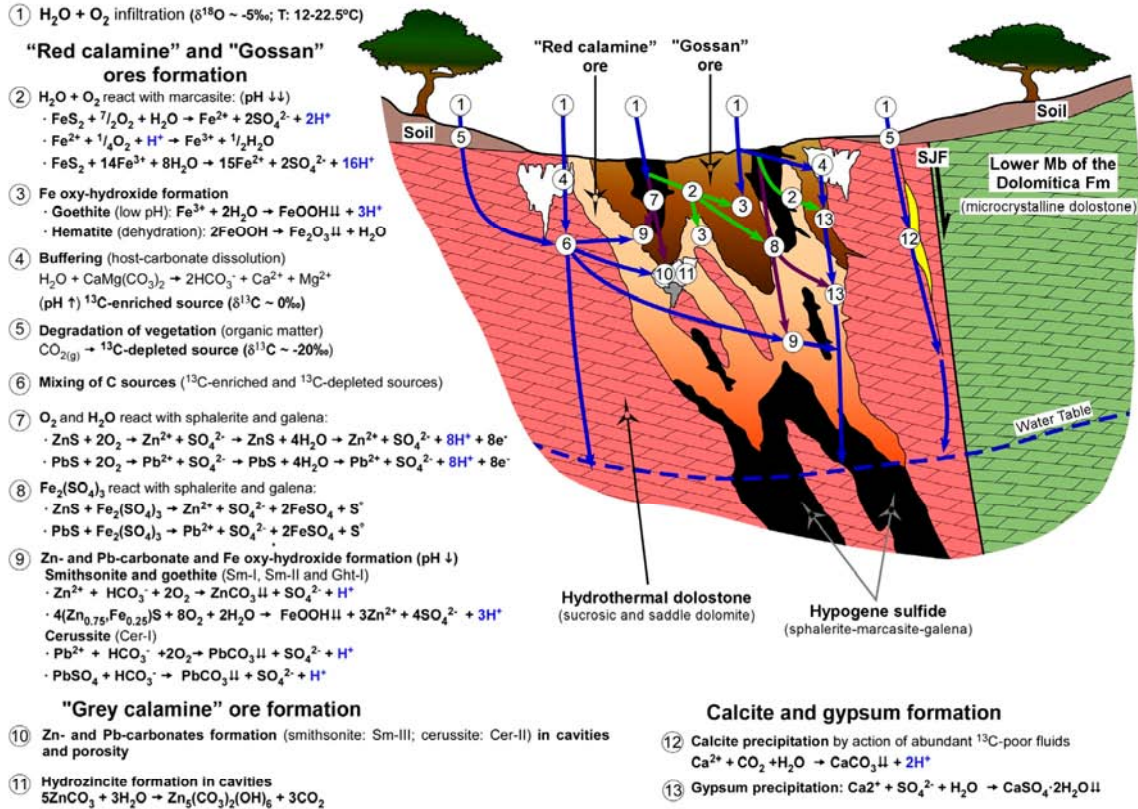


Fig. 13. Idealized geologic sketch of the Riópar non-sulfide Zn-(Fe-Pb) ore deposit and associated calcite and gypsum formation processes (SJF: San Jorge Fault). This evolution is very similar to that proposed by Choulet et al. (2014) and Reichert and Borg (2008) for the Zn non-sulfide ore deposits in Morocco and Iran.

carbonate (Fig. 13, 9). As galena is a minor phase in the Riópar area the amounts of anglesite and cerussite generated in the initial stages of oxidation must have been small. Moreover, during the sulfide oxidation stage in Riópar, the availability of silica in the system was insufficient to form Zn-silicates.

When FeS₂ was partially or completely oxidized in the most surficial areas, and therefore generating the "gossan" domain, the partial dissolution of sphalerite and galena leads to a mobilization of metals towards domains of less advanced oxidation (e.g., "red and gray calamine" domains). This evolution, which is controlled by the water table depth and the infiltration of meteoric waters, may be progressive. Therefore, the "red calamine" domain may evolve into a "gossan" when the dissolution of sphalerite and the amount of Zn²⁺ ions released was high.

7.3.2. "Gray calamine" ore formation

The second stage of the supergene evolution is dominated by "gray calamine" ore formations (Fig. 13). The Zn²⁺ ions released by oxidation of sphalerite generated SO₄²⁻ ions (Fig. 13, 7–8), occurring after the partial or total oxidation of FeS₂ (Reichert and Borg, 2008). Because of the higher mobility of Zn ions, they can be transported over a long distance under acid pH and high P(CO₂)_g conditions (Choulet et al., 2014) so that smithsonite (Sm-III) precipitated in any porosity of the ore bodies and/or further away into the host carbonate (Fig. 13, 10). Pb ions also migrated over short distances precipitating within the rocks porosities as botryoidal cerussite (Cer-II) (Fig. 13, 10). Smithsonite was replaced by hydrozincite in some instances by hydration process (Fig. 13, 11), when the partial pressure of CO_{2(g)} was low enough (Takahashi, 1960).

7.3.3. Calcite and gypsum formation

Calcites precipitated by the action of abundant ¹³C-poor fluids in places where this was the dominant source (Fig. 13, 12). The combination of Ca²⁺ from dissolved carbonates (Fig. 13, 4) and SO₄²⁻ from oxidized marcasite (Fig. 13, 4), sphalerite and galena (Fig. 13, 7–8),

caused the precipitation of gypsum (Fig. 13, 13). According to Reichert and Borg (2008), the development of gypsum crystals, which may grow onto the host carbonates, leads to an armoring effect reducing the reactivity of host carbonates and stabilizing low pH-values within the oxidation zone.

8. Conclusions

The present work constitutes the first detailed study of a calamine deposit in the Betic Cordillera (SE Spain). It is focused on the mineralogical and geochemical characteristics of the Riópar non-sulfide mineralization in order to constrain the origin and evolution of the ore-forming fluids.

The Riópar Zn-(Fe-Pb) non-sulfide mineral assemblage consists of abundant smithsonite and Fe-(hydr)oxides, scarce cerussite, and minor hydrozincite. Textural relationships allowed to distinguish two supergene stages under oxidation conditions: i) "gossan" ore formation characterized by abundant Fe-(hydr)oxides and "red ore" with abundant smithsonite replacing sphalerite (Sm-I and Sm-II), associated Fe-(hydr)oxides and cerussite replacing galena (Cer-I); and ii) "gray ore" composed by botryoidal smithsonite (Sm-III), in some areas replaced by hydrozincite, and mammillary cerussite (Cer-II). Moreover, gypsum is found as encrustation precipitates in all three supergene ore stages.

The different smithsonite types have a uniform oxygen isotope composition (+27.8 to +29.6‰), pointing to a constant isotopic source and precipitation temperatures. Assuming a constant δ¹⁸O value for meteoric waters of -5‰ (the present day value), calculated temperature of smithsonite precipitation ranges from 12 to 19 °C, somewhat lower than temperatures calculated for calcite formation (21 to 23 °C) and consistent with a temperate climate. In contrast, δ¹³C values of smithsonite (-6.26 to +0.43‰) indicate precipitation by mixing of at least two carbon sources: CO₂ from the dissolution of host-dolostones and -limestones (¹³C-enriched source) and CO₂ derived from decomposition

of vegetation (^{13}C -depleted source). The carbon isotope signature of calcite is similar to the ^{13}C -depleted values obtained in smithsonite, suggesting a dominantly ^{12}C enriched source related to organic matter decomposition. The similarity of C and O isotope data between calamines from the temperate Southern Europe suggests that there was a common major event of sulfide oxidation.

A number of calamine occurrences are found in the Betics. Although there are no detailed mineralogical studies, geological environment and mineral precursors are similar to Riópar. On the other hand as uplift of the Betic Cordillera took place from Late Miocene times it is possible that the formation of calamine deposits is contemporaneous in all this area. More detailed geological, mineralogical and isotopic studies of the Betic supergene non-sulfide Zn ore deposits would help to better understand the relationships between the regional tectonic uplift, erosion, water table levels and the supergene evolution of hypogene Zn sulfide ore deposits.

Acknowledgments

This research has been supported by the Spanish *Ministerio de Economía y Competitividad*, through the CGL2011-26488 project, and formed in the Geology PhD Program at *Universitat Autònoma de Barcelona* (MEE2011-0492). The authors would like to acknowledge Federico Ballesta (*Ciencia y Aventura*) for their support in the fieldwork. Dr. Juan Diego Martín is especially thanked for his help with CL observations. We also express our gratitude to Franco Pirajno and two anonymous reviewers for comments that significantly improve the quality of the manuscript.

References

- Arribas, A.J., Tosdal, R.M., 1994. Isotopic composition of Pb in ore deposits of the Betic Cordillera, Spain: origin and relationship to other European deposits. *Econ. Geol.* 89, 1074–1903. <http://dx.doi.org/10.2133/gsecongeo.89.5.1074>.
- Balassone, G., Rossi, M., Boni, M., Stanley, G., McDermott, P., 2008. Mineralogical and geochemical characterization of nonsulfide Zn–Pb mineralization at Silvermines and Galmoy (Irish Midlands). *Ore Geol. Rev.* 33, 168–186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.06.001>.
- Banks, C.J., Warburton, J., 1991. Mid-crustal detachment in the Betic system of Southeast Spain. *Tectonophysics* 191, 275–289. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(91\)90062-W](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(91)90062-W).
- Barbero, L., López-Garrido, A.C., 2006. Mesozoic thermal history of the Prebetic continental margin (southern Spain): constraints from apatite fission-track analysis. *Tectonophysics* 422, 115–128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2006.05.011>.
- Bertorino, G., Caredda, A.M., Ibba, A., Zuddas, P., 1995. Weathering of Pb–Zn mine tailings in pH buffered environment. *Water-Rock Interact. Proc. Symp. Vladivostok*, pp. 859–862.
- Boland, M.B., Kelly, J.G., Schaffalitsky, C., 2003. The Shaimerden supergene zinc deposit, Kazakhstan: a preliminary examination. *Econ. Geol.* 98, 787–795. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.787>.
- Boni, M., Large, D., 2003. Nonsulfide zinc mineralization in Europe: an overview. *Econ. Geol.* 98, 715–729. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.715>.
- Boni, M., Mondillo, N., 2015. The “calamine” and the “others”: the great family of supergene nonsulfide zinc ores. *Ore Geol. Rev.* 67, 208–233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.10.025>.
- Boni, M., Gilg, H.A., Aversa, G., Balassone, G., 2003. The “calamine” of Southwest Sardinia: geology, mineralogy, and stable isotope geochemistry of supergene Zn mineralization. *Econ. Geol.* 98, 731–748. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.731>.
- Boni, M., Gilg, H.A., Balassone, G., Schneider, J., Allen, C.R., Moore, F., 2007. Hypogene Zn carbonate ores in the Angouran deposit, NW Iran. *Mineral. Deposita* 42, 799–820. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-007-0144-4>.
- Boni, M., Balassone, G., Arseneau, V., Schmidt, P., 2009a. The nonsulfide zinc deposit at Accha (southern Peru): geological and mineralogical characterization. *Econ. Geol.* 104, 267–289. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.104.2.267>.
- Boni, M., Schmidt, P.R., De Wet, J.R., Singleton, J.D., Balassone, G., Mondillo, N., 2009b. International journal of mineral processing mineralogical signature of nonsulfide zinc ores at Accha (Peru): a key for recovery. *Int. J. Miner. Process.* 93, 267–277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2009.10.003>.
- Borg, G., Käner, K., Buxton, M., Armstrong, R., van der Merwe, S.W., 2003. Geology of the Skorpion supergene zinc deposit, southern Namibia. *Econ. Geol.* 98, 749–771. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.749>.
- Böttcher, M.E., Gehlken, P.L., Birch, W.D., Usdowski, E., Hoefs, J., 1993. The rhodochrosite–smithsonite solid-solution series from Broken Hill (NSW), Australia: geochemical and infrared spectroscopic investigations. *Neues Jb. Mineral. Monat.* 352–362.
- Braga, J., Martín, J.M., Quesada, C., 2003. Patterns and average rates of late Neogene–recent uplift of the Betic Cordillera. *Geomorphology* 50, 3–26. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-555X\(02\)00205-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-555X(02)00205-2).
- Calvo, J.P., Elizaga, E., López-Martínez, N., Robles, F., Usera, J., 1978. El mioceno superior continental del prebético externo: evolución del estrecho norbético. *Bol. Geol. Min.* 89, 407–426.
- Capilla, J.E., Rodríguez-Arévalo, J., Castaño, S., Díaz-Teijeiro, M.F., Sánchez-Moral, R., Heredia, J., 2012. Mapping oxygen-18 in meteoric precipitation over peninsular Spain using geostatistical tools. 9th Conference on Geostatistics for Environmental Applications – geoENV2012. Valencia, Spain, pp. 1–7.
- Cerling, T.E., Quade, J., 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. In: Swart, P.K., Lohmann, K.C., Mckenzie, J., Savin, S. (Eds.), *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Amer. Geophys. Union Monogr. Vol. 78, pp. 217–231. <http://dx.doi.org/10.1029/GM078p0217>.
- Choulet, F., Charles, N., Barbanson, L., Branquet, Y., Sizaret, S., Ennaciri, A., Badra, L., Chen, Y., 2014. Non-sulfide zinc deposits of the moroccan high atlas: multi-scale characterization and origin. *Ore Geol. Rev.* 56, 115–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.08.015>.
- Caramunt-González, J., Zúñiga-Rodríguez, A.I., 2011. Las minas de San Jorge y las Reales Fábricas de Alcaraz. *Foresta* 47–48, 50–54.
- Cole, P.M., Sole, K.C., 2002. Solvent extraction in the primary and secondary processing of zinc. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 102, 451–456.
- Coppola, V., Boni, M., Gilg, H.A., Balassone, G., Dejonghe, L., 2008. The “calamine” nonsulfide Zn–Pb deposits of Belgium: petrographical, mineralogical and geochemical characterization. *Ore Geol. Rev.* 33, 187–210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.03.005>.
- Coppola, V., Boni, M., Gilg, H.A., Strzelska-Smakowska, B., 2009. Nonsulfide zinc deposits in the Silesia-Cracow district, southern Poland. *Mineral. Deposita* 44, 559–580. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-008-0220-4>.
- Daliran, F., Pride, K., Walther, J., Berner, Z.A., Bakker, R.J., 2013. The Angouran Zn (Pb) deposit, NW Iran: evidence for a two stage, hypogene zinc sulfide-zinc carbonate mineralization. *Ore Geol. Rev.* 53, 373–402. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.02.002>.
- De Botella y Hornos, 1868. Descripción geológica-Minera de Las Provincias de Murcia Y Albacete.
- De la Escosura, L., 1845. De la mina de zinc y fábricas de latón de S. Juan de Alcaraz junto a Riópar. *An. Minas* 3 (198–155).
- Deines, P., 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Geochemistry* vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 329–406.
- Delgado, F., Ovejero, G., Jacquin, J.P., 1971. Localización estratigráfica y medio paleogeográfico de las mineralizaciones (galena y fluorita) de Sierra de Baza (Granada, España). *I. Congr. Hisp. Luso Am. Geol. Ec.* E-4–13, pp. 119–125.
- Díaz-Teijeiro, M.F., Pérez-Zabaleta, E., Prado-Pérez, A., Bardasano-Picazo, L., Muñoz-Delavarga, D., Rodríguez-Arévalo, J., 2013. La Red Española de Vigilancia de Isótopos en la Precipitación (REVIP). XI Congreso Nacional Y IX Congreso Ibérico de Geoquímica. Soria, Spain, pp. 90–91.
- Dold, B., 2003. Enrichment processes in oxidizing sulfide mine tailings: lessons for supergene ore formation. *Soc. Geol. Appl. to Miner. Depos. News* 16, 10–15. [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00182-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00182-1).
- Espí, J.A., 1977. Aspecto metalogénico de Los Criaderos de Flúor-Plomo de la Sierra de Gádor (Almería). *Esc. Tec. Sup. Ing. Min. Madrid*.
- Fallot, P., 1948. Les Cordillères Bétiques. *Estud. Geol.* 6, 259–279.
- Fenoll Hach-Ali, P., 1987. Los Yacimientos de F–Pb–Zn–Ba del Sector Central de la Cordillera Bética. Universidad de Granada.
- García-Hernández, M., Lopez-Garrido, A.C., Rivas, P., Sanz de Galdeano, C., Vera, J.A., 1980. Mesozoic paleogeographic evolution of the external zones of the Betic Cordillera. *Geol. Mijnb.* 59, 155–168.
- Gervilla, F., Torres-Ruiz, J., Martín, J.M., Fenoll Hach-Ali, P., 1985. Los depósitos de F-(Pb–Zn) del Coto minero de Turón (Granada). *Bol. Soc. Esp. Miner.* 8, 219–228.
- Gilg, H.A., Boni, M., Hochleitner, R., Struck, U., 2008. Stable isotope geochemistry of carbonate minerals in supergene oxidation zones of Zn–Pb deposits. *Ore Geol. Rev.* 33, 117–133. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.02.005>.
- Gnoinski, J., 2007. Skorpion zinc: optimization and innovation. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 107, 657–662.
- Grandia, F., Canals, À., Cardellach, E., Banks, D.A., Perona, J., 2003a. Origin of ore-forming brines in sediment-hosted Zn–Pb deposits of the Basque-Cantabrian basin, northern Spain. *Econ. Geol.* 98, 1397–1411. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.7.1397>.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., Banks, D.A., 2003b. Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn–Pb deposits in the Maestrat basin, eastern Spain: fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Econ. Geol.* 98, 933–954. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.5.933>.
- Groves, I.M., Carman, C.E., Dunlap, W.J., 2003. Geology of the Beltana willemite deposit, flinders ranges, South Australia. *Econ. Geol.* 98, 797–818. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.797>.
- Heyl, A.V., Boizon, C.N., 1962. Oxidized zinc deposits of the United States, part 1. *General geology. U.S. Geol. Surv. Bull.* 1135-A (52 pp.).
- Higuera, P., Fenoll Hach-Ali, P., Rodríguez-Gordillo, J., 1981. Geología, mineralogía y génesis del yacimiento de Pb–Zn del Cerro del Toro (Motril, Granada). *Tec. Madrid* 44, 65–76.
- Hitzman, M.W., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R., Carman, C.E., 2003. Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits. *Econ. Geol.* 98, 685–714. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.685>.
- Hosseini, S.H., 2008. Physicochemical Studies of Oxide Zinc Mineral Flotation (dissertation) University of Technology, Lulea.

- Manteca, J.I., Ovejero, G., 1992. Los yacimientos Zn, Pb, Ag, Fe, del distrito minero de la Unión-Cartagena, Bética Oriental. In: García-Guinea, J., Martínez-Frías, J. (Eds.), Recursos Minerales de España. CSIC, Madrid, pp. 1085–1102.
- Martín, J.M., Torres-Ruiz, J., 1982. Algunas consideraciones sobre la convergencia de medios de depósito de las mineralizaciones de hierro y plomo-zinc-fluorita de origen sedimentario encajadas en rocas triásicas de los Complejos Nevado-Filábride y Alpujarride del sector central de la Cordillera Bética. *Bol. Geol. Min. Madrid* 93, 314–329.
- Martín, J.M., Torres-Ruiz, J., 1985. Stratigraphic, sedimentological and petrological controls on the stratiform and/or stratabound F–Pb–Zn–Ba deposits of the Triassic of the Alpujarrides (Betic Cordillera, Southern Spain). 6th Europ. Regional Meet. IAS, Lleida (Spain), Abstracts, pp. 277–280.
- Martín, J.M., Torres-Ruiz, J., Fontboté, L., 1987. Facies control of strata-bound ore deposits in carbonate rocks: the F–(Pb–Zn) deposits in the Alpine Triassic of the Alpujarrides, southern Spain. *Mineral. Deposita* 22, 216–226. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00206613>.
- Meijninger, B.L.M., Vissers, R.L.M., 2007. Thrust-related extension in the Prebetic (southern Spain) and closure of the north Betic Strait. *Rev. Soc. Geol. Esp.* 20, 119–136.
- Melchiorre, E.B., Enders, M.S., 2003. Stable isotope geochemistry of copper carbonates at the northwest extension deposit, Morenci District, Arizona: implications for conditions of supergene oxidation and related mineralization. *Econ. Geol.* 98, 607–621. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.3.607>.
- Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Joachimski, M., Mormone, A., 2014. The Jabali nonsulfide Zn–Pb–Ag deposit, western Yemen. *Ore Geol. Rev.* 61, 248–267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.003>.
- Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Juliani, C., de Oliveira, T.F., 2007. Nonsulfide and sulfide-rich zinc mineralizations in the Vazante, Ambrósia and Fagundes deposits, Minas Gerais, Brazil: mass balance and stable isotope characteristics of the hydrothermal alterations. *Gondwana Res.* 11, 362–381. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2006.04.017>.
- Montenat, C., Ott d'Estavou, P., Pierson D'Autrey, P., 1996. Miocene basins of the eastern Prebetic zone: some tectonosedimentary aspects. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), Tertiary Basins of Spain: The Stratigraphic Record of Crustal Kinematics. Cambridge University Press, pp. 346–352.
- Morales Ruano, S., Both, R., Fenoll Hach-Ali, P., 1995. Fluid evolution and mineral deposition in the Aguilas-Sierra Almagrera base metal ores, southeastern Spain. In: Pasava, J., Kribek, B., Zak, K. (Eds.), Mineral Deposits: From their Origin to their Environmental Impacts. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, pp. 365–368.
- Morales-Ruano, S., Touray, J.C., Barbanson, L., Fenoll Hach-Ali, P., 1996. Génesis de las mineralizaciones de Ge asociadas a esfalerita portadoras de fluidos “incompatibles” del Cerro del Toro (Alpujarride, SE de España). *Geogaceta* 20 (7), 1567–1570.
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Gómez-Gras, D., Griera, A., Vindel, E., Cardellach, E., 2015a. Relationship between dolomite textures and formation temperature – insights from the Riópar Area (Betic basin, SE Spain). *Ext. Abstract Tu N110 07*, Present. 77th Eur. Assoc. Geosci. Eng. Conf. Exhib. <http://dx.doi.org/10.3997/2214-4609.201412661>
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Griera, A., Gómez-Gras, D., Vindel, E., Daniele, L., Cardellach, E., 2015b. Geochemical evidences and heat-transport simulations for warm fluid involvement in the formation of Riópar MVT deposit (Prebetic Basin, SE Spain). Extended Abstract S3-P18, Presented at the Society for Geology Applied to Mineral Deposits 13th Biennial Meeting, Nancy, France.
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., 2016. Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain). *Mar. Pet. Geol.* 71, 310–328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.01.005>.
- O'Neil, J.R., 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547–5558. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1671982>.
- Oen, I.S., Fernández, J.C., Manteca, J., 1975. The lead-zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Econ. Geol.* 70, 1259–1278. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.70.7.125>.
- Ovejero, G., Tona, F., Martín, J.M., Gutierrez, A., Jacquin, J.P., Servejean, G., Zubiaur, J.F., 1982. Las mineralizaciones estratiformes F₂Ca–Pb en las dolomías triásicas de Sierra de Lújar, Granada (Cordilleras Béticas, España). *Bol. Geol. Min. Madrid* 93, 475–495.
- Pedraza, A., Marín-Lechado, C., Galindo-Zaldívar, J., García-Lobón, J.L., 2014. Control of preexisting faults and near-surface diapirs on geometry and kinematics of fold-and-thrust belts (Internal Prebetic, Eastern Betic Cordillera). *J. Geodyn.* 77, 135–148. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jog.2013.09.007>.
- Pellicio, R.P., 1845. Minas de zinc de San Juan de Alcaraz en la provincia de Albacete. *Boletín oficial de minas* 19, 323–326.
- Reichert, J., 2007. A metallogenetic model for carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits based on observations of Mehdi Abad and Irankuh, Central and Southwestern Iran PhD thesis Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, p. 152.
- Reichert, J., Borg, G., 2008. Numerical simulation and a geochemical model of supergene carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits. *Ore Geol. Rev.* 33, 134–151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.02.006>.
- Robinson, B.W., 1974. The origin of mineralization at the Tui mine, Te Aroha, New Zealand, in the light of stable isotope studies. *Econ. Geol.* 69, 910–925. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.910>.
- Rodríguez-Arévalo, J., Díaz-Tejedor, Castaño, M.F., 2011. Modelling and mapping oxygen-18 isotope composition of precipitation in Spain for hydrologic and climatic applications. Extended Abstract, Presented at the International Symposium on Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies, Monaco, pp. 171–177.
- Rodríguez-Pascua, M.A., Calvo, J.P., De Vicente, G., Gómez-Gras, D., 2000. Soft-sediment deformation structures interpreted as seismites in lacustrine sediments of the Prebetic Zone, SE Spain, and their potential use as indicators of earthquake magnitudes during the Late Miocene. *Sediment. Geol.* 135, 117–135. [http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00067-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00067-1).
- Salmon, S.U., 2003. Geochemical Modelling of Acid Mine Drainage in Mill Tailings: Quantification of Kinetic Processes from Laboratory to Field Scale. Ph.D. KTH Land and Water Resource Engineering, p. 51.
- Sánchez-Valverde, J., Fernández-Leyva, C., Navarro, R., 2013. Síntesis de los principales recursos minerales metálicos de la Cordillera Bética en Andalucía y las zonas de potencialidad minera. *Geogaceta* 54, 79–82.
- Santoro, L., Boni, M., Herrington, R., Clegg, A., 2013. The Hakkari nonsulfide Zn–Pb deposit in the context of other nonsulfide Zn–Pb deposits in the Tethyan Metallogenic Belt of Turkey. *Ore Geol. Rev.* 53, 244–260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.01.011>.
- Stara, P., Rizzo, R., Tanca, G.A., 1996. Iglesias-Arburese, Miniere e Minerali, Ente Minerario Sardo, V.I. p. 238.
- Takahashi, T., 1960. Supergene alteration of zinc and lead deposits in limestone. *Econ. Geol.* 55, 1084–1115. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.55.6.1083>.
- Tona, F., 1973. Positions des horizons dolomitiques mineralisés en fluorine et galène au sein des sédiments triasiques de la Sierra de Lújar (Granada). Evolution et Geochimie. Thèse 3e Cycle. Univ. Paris VI, p. 166.
- Torres-Ruiz, J., Vellilla, N., Martín, J.M., Delgado, F., Fenoll Hach-Ali, P., 1985. The fluorite–(Ba–Pb–Zn) deposits of the “Sierra de Baza” (Betic Cordillera, south East Spain). *Bull. Miner., Paris* 108, 421–436.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999. And evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 59–88. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9).
- Velasco, F., Herrero, J.M., Gil, P.P., Alvarez, L., Yusta, I., 1994. Mississippi Valley type, Sedex and iron deposits in Lower Cretaceous rocks of the Basque-Cantabrian basin, northern Spain. In: Fontboté, L., Boni, M. (Eds.), Sediment-Hosted Zn–Pb Ores. Society of Geology Applied to Mineral Deposits Special Publication, pp. 246–270.
- Vera, J.A., Arias, C., García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Martín-Algarra, A., Martín-Chivelet, J., Molina, J.M., Rivas, P., Ruiz-Ortiz, P.A., Sanz de Galdeano, C., Vilas, L., 2004. Las zonas externas béticas y el paelomargen sudibérico. In: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. Sociedad Geológica de España e Instituto Geológico de España, pp. 354–360.
- Vergés, J., Fernández, M., 2012. Tethys-Atlantic interaction along the Iberia-Africa plate boundary: the Betic-Rif orogenic system. *Tectonophysics* 579, 144–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2012.08.032>.
- Vilas, L., Dabrio, C., Peláez, J.R., García-Hernández, M., 2001. Dominios sedimentarios generados durante el periodo extensional Cretácico inferior entre Cazorla y Hellín (Béticas externas). Su implicación en la estructural actual. *Rev. Soc. Geol. Esp.* 14, 113–122.
- Williams, P.A., 1990. Oxide Zone Geochemistry. Ellis Horwood Ltd., London, p. 286.

**Otros aspectos sobre las
dolomitizaciones y mineralizaciones
de Riópar**

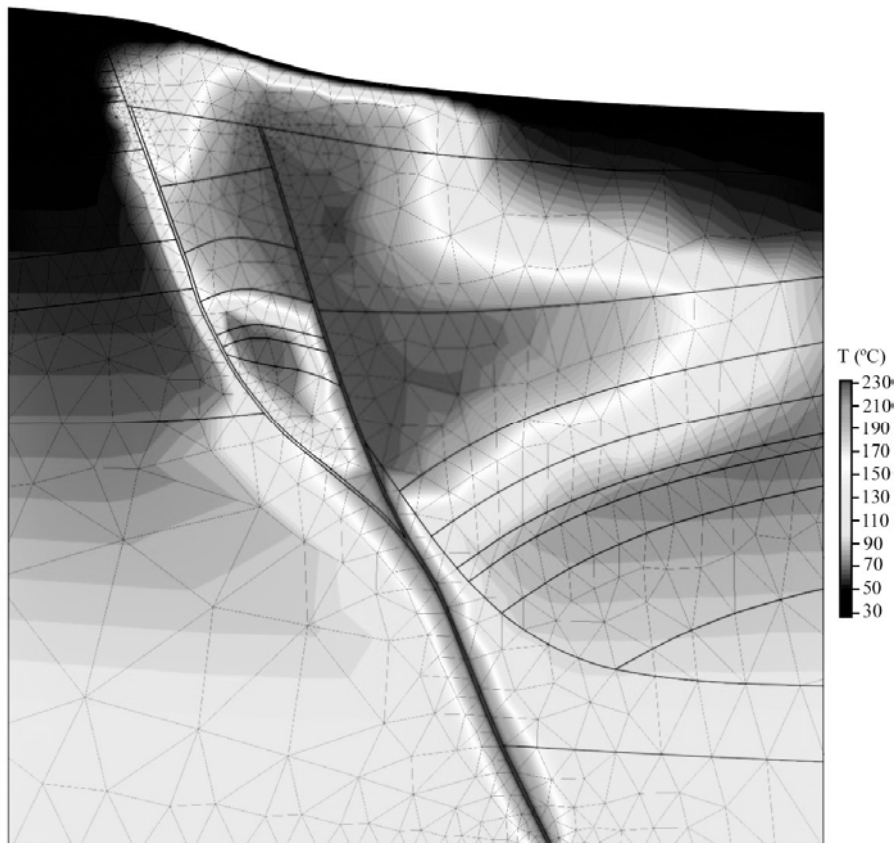


Imagen de la cubierta del capítulo: Resultado de la simulación de transporte de calor en la zona de Riópar. Imagen publicada en **Navarro-Ciurana, D.**, Corbella, M., Griera, A., Gómez-Gras, D., Vindel, E., Daniele, L., Cardellach, E., (2015): Geochemical evidences and heat-transport simulations for warm fluid involvement in the formation of Riópar MVT deposit (Prebetic Basin, SE Spain). Resumen extenso S3-P18, presentado en la *Society for Geology Applied to Mineral Deposits 13th Biennial Meeting*, Nancy, Francia.

Parte de los resultados expuestos en este capítulo han sido publicados en resúmenes extensos fruto de la participación en congresos nacionales e internacionales que han pasado una selección por parte de un comité científico. De forma sintética se discute: i) la relación entre las texturas y las temperaturas de formación de las dolomitas de tipo planar; ii) el origen de los diferentes cuerpos dolomíticos, hidrotermales y no hidrotermales, en un contexto geológico regional del Prebético; iii) los datos de tierras raras (REE) e isótopos de Sm/Nd como evidencia de interacción de fluidos hidrotermales con las rocas encajantes; y iv) las simulaciones de flujo de fluido y transporte de calor involucrados en la formación del yacimiento hipogénico de la zona de Riópar.

6.1. Texturas de la dolomita y temperatura de formación

Gregg y Sibley (1984) y Sibley y Gregg (1987) propusieron una clasificación de las texturas de la dolomita en planares (ej., texturas subhedrales y euhedrales) y en no planares (ej., texturas anhedrales y barrocas). De acuerdo con estos autores, las dolomitas planares cristalizan a temperaturas por debajo de 50-60°C, mientras que las dolomitas no planares precipitan a temperaturas más elevadas (Fig. 6.1). Además, se asume que las dolomitas planares cristalizan durante los estadios diagenéticos iniciales en ambientes de enterramiento somero (ej., Machel, 2004; Fig. 6.1). En cambio, la precipitación de las dolomitas no planares usualmente se atribuye a temperaturas mayores, según Warren (2000) bajo condiciones diagenéticas de enterramiento profundo (Fig. 6.1). Adicionalmente, las dolomitas con texturas de tipo barroca (*saddle*), caracterizadas por la marcada curvatura de las caras cristalinas y extinción ondulante bajo microscopía de luz transmitida en nicoles cruzados, suelen precipitar a partir de fluidos hidrotermales a temperaturas entre 80 y 150°C, y excepcionalmente superiores a 200°C (Machel, 2004). Son muchas las publicaciones científicas que atribuyen temperaturas de precipitación y ambientes de formación únicamente a partir de las descriptivas petrográficas, haciendo referencia a la textura de la dolomita y el rango de temperatura de 50-60°C propuesto por Gregg y Sibley (1984) y Sibley y Gregg (1987). A pesar de ello, hay evidencias derivadas de datos microtermométricos en inclusiones

fluidas albergadas en cristales de dolomita de tipo planar que no dan soporte a este punto de vista (véase anexo 2).

En la zona de Riópar, las dolomitas euhedrales (planar-e), presentes en la unidad dolomítica situada entre las fallas de San Jorge y Socovos, exhiben temperaturas de homogenización comprendidas entre 150 y 250°C (véase capítulo 3 y anexo 2). De forma similar, en la zona del Valle de Asón (Cuenca Vasco-Cantábrica, N de España), donde afloran extensamente dolomías de tipo parcheada controladas por fallas, López-Horgue et al. (2010) obtuvo temperaturas de homogenización en inclusiones fluidas albergadas en dolomitas planares de alrededor de 120°C. Por otra parte, en la zona de Benicàssim (Cuenca del Maestrazgo, E de España), se atribuye una temperatura de formación de entre 85 y 150°C (Grandia, 2001; Grandia et al., 2003; Gomez-Rivas, 2014) a las dolomías estratiformes, las cuales están principalmente constituidas por dolomitas planares y no planares (ej., Martín-Martín, 2013; 2015).

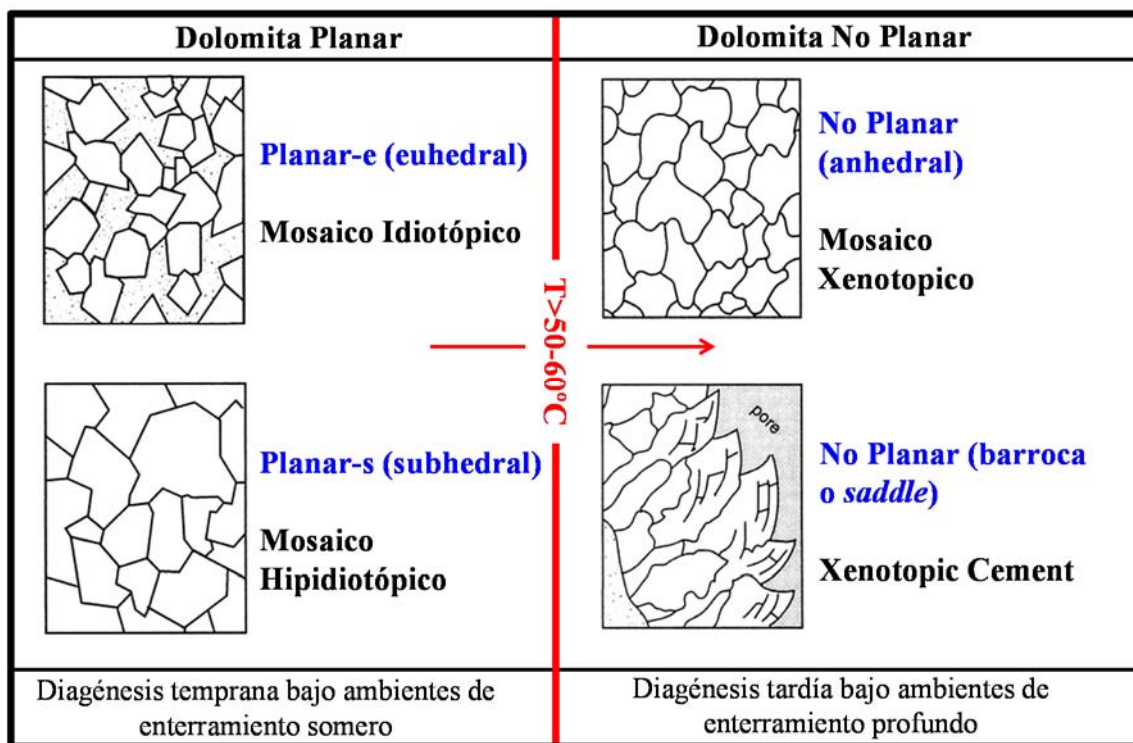


Fig. 6.1. Esquema de la clasificación de los distintos tipos de dolomita de acuerdo con sus texturas, temperaturas de formación (límite de 50-60°C propuesto por Gregg y Sibley, 1984, y Sibley y Gregg, 1987) y ambientes diagenéticos de formación, según Warren (2000).

Otros ejemplos a nivel mundial que contradicen la idea de la formación de dolomitas planares a temperaturas de entre 50 y 60°C se hallan en la cuenca de Ordos y de Sichuan, China (T_h : ~ 100°C; Hao et al., 2014; Huang et al., 2014), la cuenca de Tarim, China (T_h : ~ 140°C; Huang et al., 2014), la cuenca de Qadisha Valley en Beirut, Líbano (T_h : ~ 75°C; Nader et al., 2004), la cuenca de Emirli, Turquía (T_h : ~ 290°C; Akçay et al., 2003), la zona de Buda Hills, Hungría (T_h : ~ 75°C; Poros, 2011), la zona de Monte Grappa, Alpes, Italia (T_h : ~ 90°C; Ronchi et al., 2012) o Wisconsin, Estados Unidos (T_h : ~ 100°C; Luczaj, 2006), entre otros.

Por otro lado, asignar un ambiente diagenético de formación solamente con descriptivas texturales también puede resultar en interpretaciones erróneas, puesto que un fluido dolomitizante hidrotermal generado en un ambiente de enterramiento profundo, si asciende por fracturas o fallas, puede llegar a ambientes de enterramiento somero manteniendo sus características hidrotermales (altas temperaturas, salinidad, etc.).

6.2. Múltiples eventos de dolomitización en la zona de Riópar

La zona de Riópar se caracteriza por presentar múltiples cuerpos y unidades dolomíticas albergados en una secuencia Mesozoica, predominantemente carbonatada, de más de 2000 m de potencia (Navarro-Ciurana et al., 2016). Los mapas geológicos generales de la zona Prebética asignan edades a estas unidades dolomitizadas (Fernández-Gianotti et al., 2001) sin inferir en su origen y asumiendo que las dolomitizaciones fueron más o menos cogenéticas con los carbonatos encajantes. Según el mapa geológico de OME (2000) la roca de caja de los depósitos de Zn tiene edades comprendidas entre el Albiense y el Turoniense, aunque los mapas geológicos del IGME, tanto a escala 1:200.000 como a 1:50.000 realizado entre los años 1998 y 2001 (Fernández-Gianotti et al., 2001), asignan a las rocas encajantes una edad del Jurásico Medio (véase capítulo 1). Estas atribuciones no son consistentes con las observaciones de campo y petrográficas realizadas en este estudio, que

evidencian como estas dolomías reemplazan calizas desde el Jurásico Superior hasta el Cretácico Inferior (Kimmeridgiense Medio-Aptiense) (véase capítulo 2). El estudio de campo, petrográfico e isotópico de los diferentes cuerpos dolomíticos ha permitido definir la génesis de los procesos dolomitizantes para cada cuerpo (véase capítulo 2 y anexo 1), proporcionando nueva información sobre la historia geológica del Prebético, así como criterios geológicos y geoquímicos para posibles futuras exploraciones de masas metálicas de Zn en la zona de estudio y en áreas colindantes.

En líneas generales se han identificado cuatro cuerpos dolomíticos (véase capítulo 2 y anexo 1): i) dolomías estratiformes de dimensiones kilométricas situadas al N de la falla de Socovos, que reemplazan carbonatos del Jurásico Inferior (Formación Carretas); ii) dolomías estratiformes de dimensiones kilométricas también situadas al N de la falla de Socovos, las cuales reemplazan calizas del Jurásico Medio (Formación Chorro); iii) dolomías estratiformes y parcheadas entre las fallas de San Jorge y Socovos, las cuales suceden como reemplazamientos de carbonatos del Kimmeridgiense Medio al Tithoniense Inferior (Miembro Inferior de la Formación Sierra del Pozo), del Tithoniense Superior al Berriasiense Inferior (Miembro Medio de la Formación Sierra del Pozo), del Berriasiense Superior al Valanginiense Inferior (Miembro Superior de la Formación Sierra del Pozo) y del Valanginiense Superior al Hauteriviense (Formación Cerro Lobo), así como del Barremiense al Aptiense (Formación Arroyo de los Anchos); y iv) dolomías estratiformes de dimensiones kilométricas situadas al S de la falla de Socovos, que reemplazan los carbonatos del Cenomaniense-Turonense (Formación Dolomítica).

Las dolomías estratiformes de la Formación Carretas (Jurásico Inferior) están constituidas por dolomitas de morfologías anhedrales a subhedrales de tamaños inferiores a 100 μm y por dolomitas euhedrales romboédricas zonadas de tamaños inferiores a 1,5 mm. Las dolomías de aspecto azucarado que reemplazan las calizas de la Formación Chorro (Jurásico Medio) están formadas por cristales de dolomita euhedral de tamaños inferiores a 1 mm (véase capítulo 2). Tal y como se describe en el capítulo 3, las dolomías estratiformes y parcheadas en la secuencia carbonatada del Jurásico Superior al Cretácico Inferior están formadas por varias fases de dolomita. Las dolomías estratiformes

contienen cristales de dolomita reemplazantes con morfologías subhedrales (ReD-I) y euhedrales (ReD-II), mientras que las dolomías parcheadas están constituidas por dolomita euhédrica (SuD) con aspecto azucarado y por dolomita de tipo barroco (SaD-I). Esta última, conjuntamente con otra fase de dolomita *saddle* (SaD-II), constituye la ganga carbonatada de los yacimientos de tipo MVT. Estos yacimientos se caracterizan por la presencia de otras dos fases de dolomita que reemplazan tanto los carbonatos previos como la esfalerita. Finalmente, las dolomías estratiformes del Cretácico Superior (Formación Dolomítica) están compuestas por una fase de dolomita de morfología de anhedral a subhedral de tamaño inferior a 50 μm y aspecto oscuro, y otra de tipo euhedral de tamaño inferior a 100 μm y aspecto blanquecino (véase capítulo 2).

En la zona de Riópar las mineralizaciones epigenéticas de Zn-(Fe-Pb) únicamente se han reconocido encajadas en las dolomías situadas entre las fallas de San Jorge y Socovos (véase capítulos 3 y 4). En esta área, la dolomitización es mucho más acusada cerca de la falla de San Jorge, donde los procesos de reemplazamiento de las unidades carbonatadas por dolomías son más penetrativos, obliterando casi por completo las estructuras sedimentarias tales como estratificaciones y laminaciones. Esta distribución sugiere que la falla de San Jorge actuó como conducto principal (control tectónico) para la circulación de los fluidos dolomitizantes y mineralizantes. En contraposición, las morfologías estratiformes y la gran envergadura kilométrica que presentan las dolomías hospedadas en el Jurásico Inferior y Medio, así como en el Cretácico Superior, sugieren un predominante control estratigráfico.

Las dolomías estratiformes y parcheadas albergadas entre las fallas de San Jorge y Socovos, que presentan composiciones isotópicas empobrecidas en C y O respecto a las calizas del Jurásico y Cretácico ($\delta^{13}\text{C}$: - 2.3 a +0.8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +25.1 a +27.6‰) (véase capítulo 3) (Fig. 6.2), deben haberse formado por la interacción de un fluido hidrotermal ($\delta^{13}\text{C}$: -8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +17‰) con las calizas regionales ($\delta^{13}\text{C}$: +2.3‰; $\delta^{18}\text{O}$: +28.3‰) a temperaturas entre 180 y 230°C (Fig. 6.2), de acuerdo con la modelización isotópica presentada en el capítulo 3. Estos resultados, además, son coherentes con los datos microtermométricos obtenidos en inclusiones fluidas (T_h : 150-250°C; 5-25 % en peso eq. de NaCl), los cuales dan soporte a la presencia de salmueras dolomitizantes y mineralizantes de altas

temperaturas (véase capítulo 3). Además, los patrones de distribución en elementos de tierras raras medianas (MREE) (Fig. 6.3), la anomalía positiva en Eu (Fig. 6.4), los valores negativos de $\epsilon\text{Nd}_{(t=112\text{Ma})}$, y la correlación positiva en los isótopos de Sr-Nd (Fig. 6.5a) y negativa en los isótopos de Sr-O (Fig. 6.5b) confirman que estas dolomías estratiformes y parcheadas, así como la ganga carbonatada asociada a las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) se formaron mediante la interacción de un fluido hidrotermal cortical de carácter ácido con rocas siliclasticas, probablemente Triásicas, y metasedimentos y/o granitos Paleozoicos, adquiriendo valores negativos en Ce (Fig. 6.3) y anomalías negativas en La (Fig. 6.4) debido a la interacción con las calizas regionales del Jurásico y Cretácico (véase anexo 3). Las relaciones isotópicas de $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ (0,112-0,144) y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,51216-0,51226) de las distintas fases de dolomita hidrotermal no han permitido obtener una isocrona y, por lo tanto, una edad radiométrica fiable de la dolomitización hidrotermal (véase anexo 3). Así, a pesar de que no se conoce la edad absoluta de las dolomitizaciones hidrotermales asociadas con las mineralizaciones hipogénicas de Zn-(Fe-Pb), la relación entre la formación de estilolitos paralelos a la estratificación, la dolomitización, la precipitación de sulfuros de metales base y la tectónica Alpina que afecta a las masas metálicas sugiere una edad relativa para la formación de la dolomitización y la mineralización de entre 95 y 20 Ma (Cretácico Superior-Terciario; véase capítulo 4).

Las composiciones isotópicas de C y O de las dolomías estratiformes albergadas en carbonatos del Jurásico Inferior y Medio ($\delta^{13}\text{C}$: +3.2 a +3.8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +29.0 a +29.8‰), así como las hospedadas en los carbonatos del Cretácico Superior ($\delta^{13}\text{C}$: +2.5 a +2.7‰; $\delta^{18}\text{O}$: +26.9 a +29.5‰) son muy similares a los datos isotópicos de las calizas del Jurásico y Cretácico de la zona ($\delta^{13}\text{C}$: +0.5 a +3.2‰; $\delta^{18}\text{O}$: +27.6 a +30.9‰), situándose en el rango de los carbonatos marinos del Jurásico-Cretácico de acuerdo con Veizer et al. (1999) (Fig. 6.2). Aunque serían necesarios estudios geoquímicos más detallados para discernir los modelos de dolomitización para cada unidad dolomítica (ej., por reflujos causados por el bombeo de agua marina evaporada, por agua marina debido a convección geotérmica o por mezcla de agua marina y meteórica, entre otros), los resultados isotópicos de C y O se pueden explicar por la presencia de

fluidos dolomitizantes formados por aguas marinas ricas en Mg a bajas temperaturas, probablemente agua marina (véase anexo 1). A pesar de que no se conoce la edad precisa de las dolomitizaciones para los distintos cuerpos cartografiados en los carbonatos del Jurásico Inferior y Medio, así como del Cretácico Superior, las observaciones de campo y geoquímicas sugieren que estos tres cuerpos dolomíticos fueron formados por procesos diagénéticos tempranos en ambientes de enterramiento somero. De este modo, se podría atribuir una edad del Jurásico Inferior (Hettangiense-Pliensbachiense?) para las dolomías de la Formación Carretas, del Jurásico Medio (Aalenense-Calloviense?) para las de la Formación Chorro y del Cretácico Superior para las dolomías de la Formación Dolomítica (Cenomaniense-Turonense), tal y como son atribuidas en los mapas geológicos del IGME.

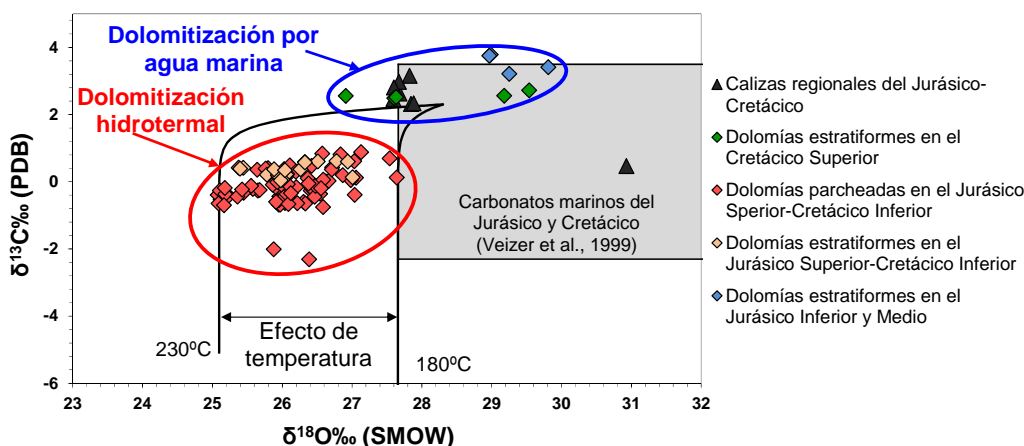


Fig. 6.2. Composiciones isotópicas de C y O para los principales cuerpos dolomíticos en la zona de Riópar. Se representa la caja de los carbonatos marinos Jurásicos y Cretácicos (Veizer et al., 1999), así como un modelo de curvas isotópicas C-O calculadas en términos de interacción fluido-roca para dolomitas (líneas negras continuas) a diferentes temperaturas (Zheng y Hoefs, 1993). Se asume que el fluido dolomitizante tenía una composición isotópica de $\delta^{13}\text{C} = -8\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +17\text{‰}$, especie acuosa dominante H_2CO_3 y una fracción molar de CO_2 igual a 0.05.

Las observaciones de campo y petrográficas, por si solas, no permiten diferenciar con claridad los cuerpos dolomíticos susceptibles de albergar masas metálicas. En cambio, la combinación de los estudios petrográficos con los isotópicos de C y O han demostrado ser útiles para diferenciar las distintas unidades dolomíticas y sus orígenes. De este modo, las dolomías del Jurásico Inferior y Medio, así como las del Cretácico Superior presentan firmas isotópicas diferentes a las dolomías formadas mediante la circulación de fluidos

hidrotermales, siendo esas descartadas para futuras exploraciones de masas metálicas. Por otra parte, las dolomías que afloran en el bloque inferior de la falla del Alto Guadalquivir-San Jorge, en el Prebético Externo, han sido tradicionalmente interpretadas como dolomías del Jurásico Medio (ej., García-Hernández et al., 2004; Fig. 6.6). Las texturas de las dolomías hidrotermales hospedadas en la secuencia carbonatada del Jurásico Superior y Cretácico Inferior (ej., aspecto azucarado, presencia de fantasmas de oolitos) son muy similares a las dolomías albergadas en el Dogger (Formación Chorro), hecho que conlleva a la confusión entre ellas (véase capítulo 2 y anexo 1). Debido a esta similitud, se sugiere estudiar las dolomías aflorantes a lo largo de la falla del Alto Guadalquivir-San Jorge, no sólo a nivel petrográfico sino también isotópico, ya que algunas de ellas podrían haber estado afectadas por procesos hidrotermales siendo susceptibles de albergar depósitos de Zn (Fig. 6.5).

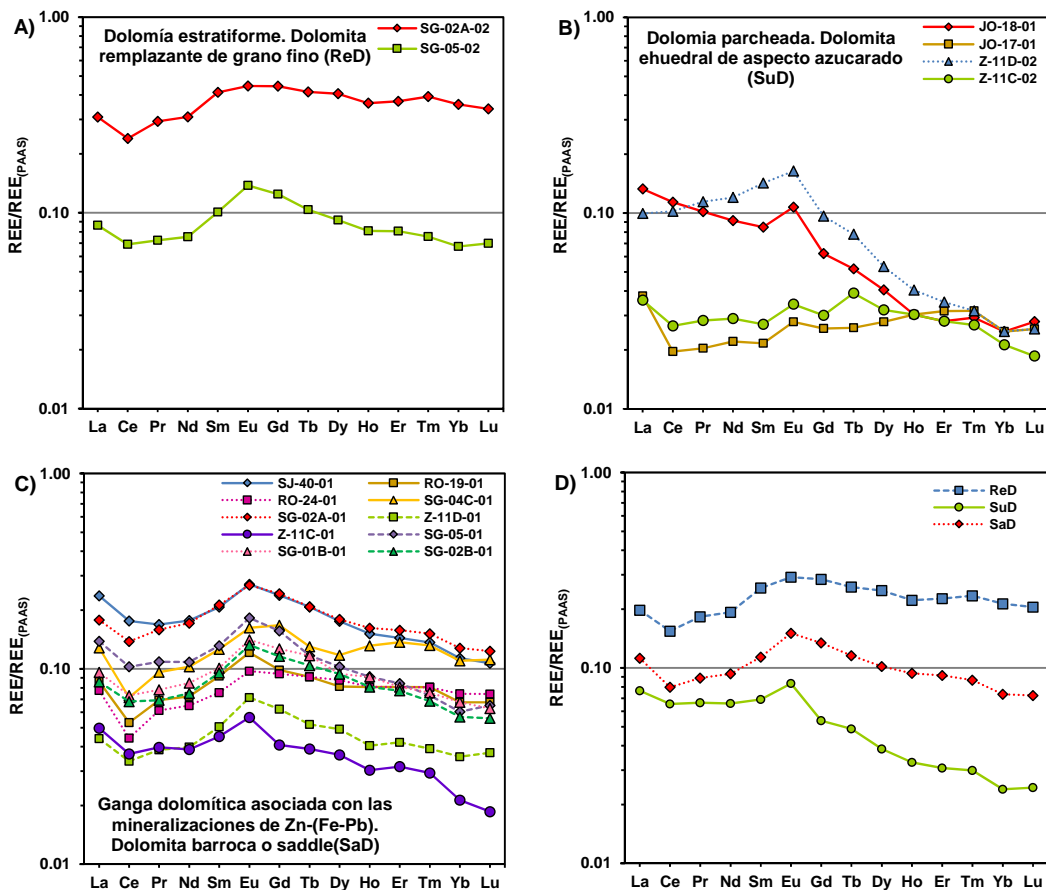


Fig. 6.3. Patrones de elementos de tierras raras (REE) normalizados a PAAS (*Post-Archean Australian Shale*: McLennan, 1989) para las dolomías localizadas entre las fallas de San Jorge y Socovos de tipo estratiformes (A), parcheadas (B) y para la ganga dolomítica asociada con las mineralizaciones de Zn (Fe-Pb). Dolomita barroca o saddle (SaD). En el diagrama (D) se muestra el valor medio para cada tipología de dolomita (ReD, SuD y SaD).

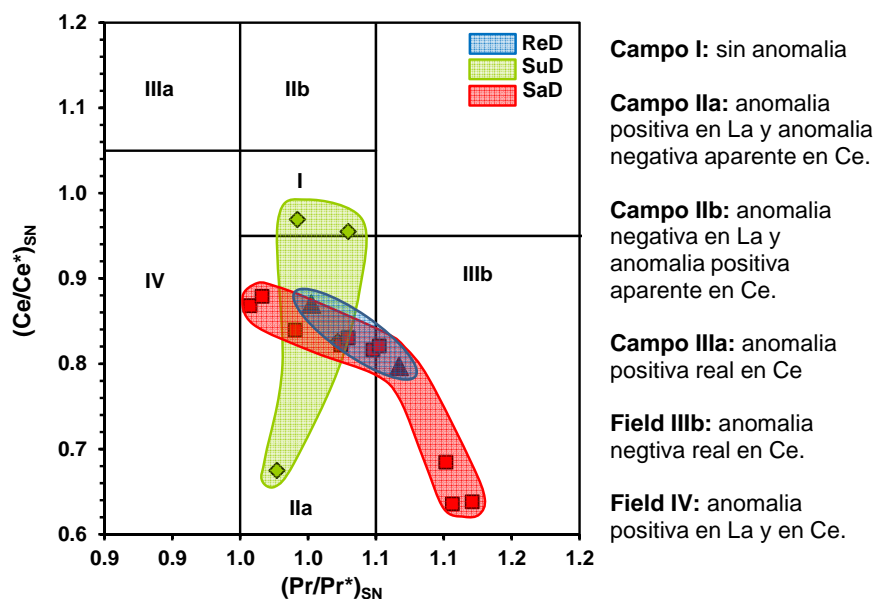


Fig. 6.4. Diagrama discriminativo de $(Pr/Pr^*)_{SN}$ $[2Pr_{SN}/(Ce_{SN} + Nd_{SN})]$ versus $(Ce/Ce^*)_{SN}$ $[2Ce_{SN}/(La_{SN} + Pr_{SN})]$ (modificado de Bau y Dulski, 1999). ReD: dolomita subhedral a euhedral; SuD: dolomita euhedral de aspecto azucarado; SaD: dolomita barroca (*saddle*).

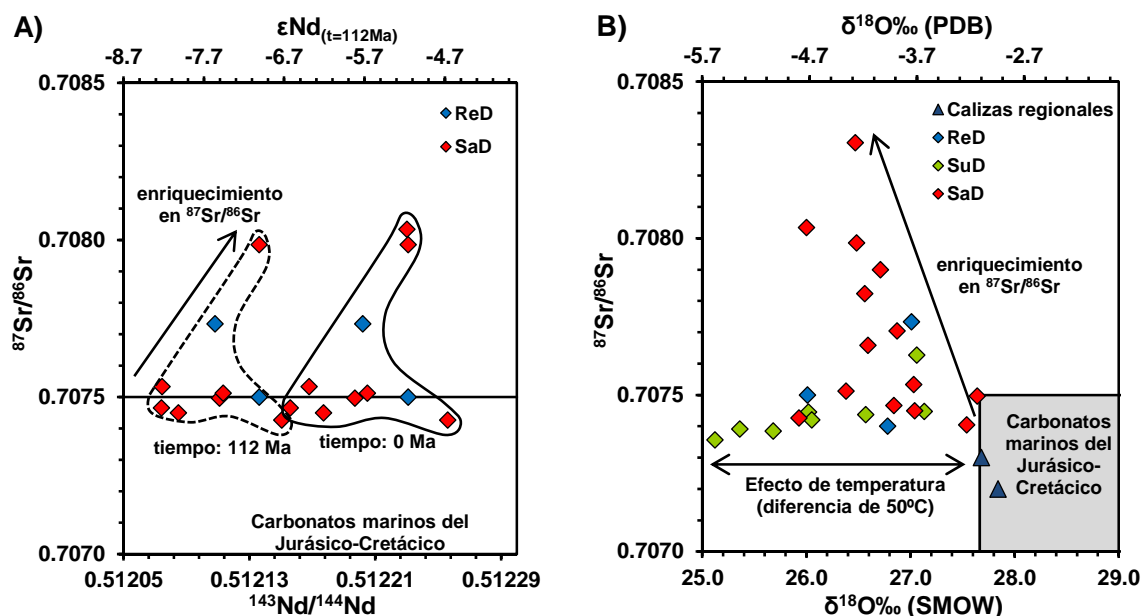


Fig. 6.5. (A) Diagrama isotópico de $^{143}Nd/^{144}Nd$ - $^{87}Sr/^{86}Sr$ - $\epsilon Nd_{(t=112\text{ Ma})}$ para las dolomitas que conforman las dolomías estratiformes hidrotermales (ReD: dolomita subhedral a euhedral), y la ganga dolomítica asociada con las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) (SaD: dolomita barroca). **(B)** Diagrama de $\delta^{18}O$ versus $^{87}Sr/^{86}Sr$ para las calizas regionales y los diferentes tipos de dolomita hidrotermal (dolomía estratiforme: ReD; dolomía parcheada: SuD; y ganga dolomítica: SaD). Se representa la caja de los carbonatos marinos Jurásico-Cretácicos (Veizer et al., 1999).

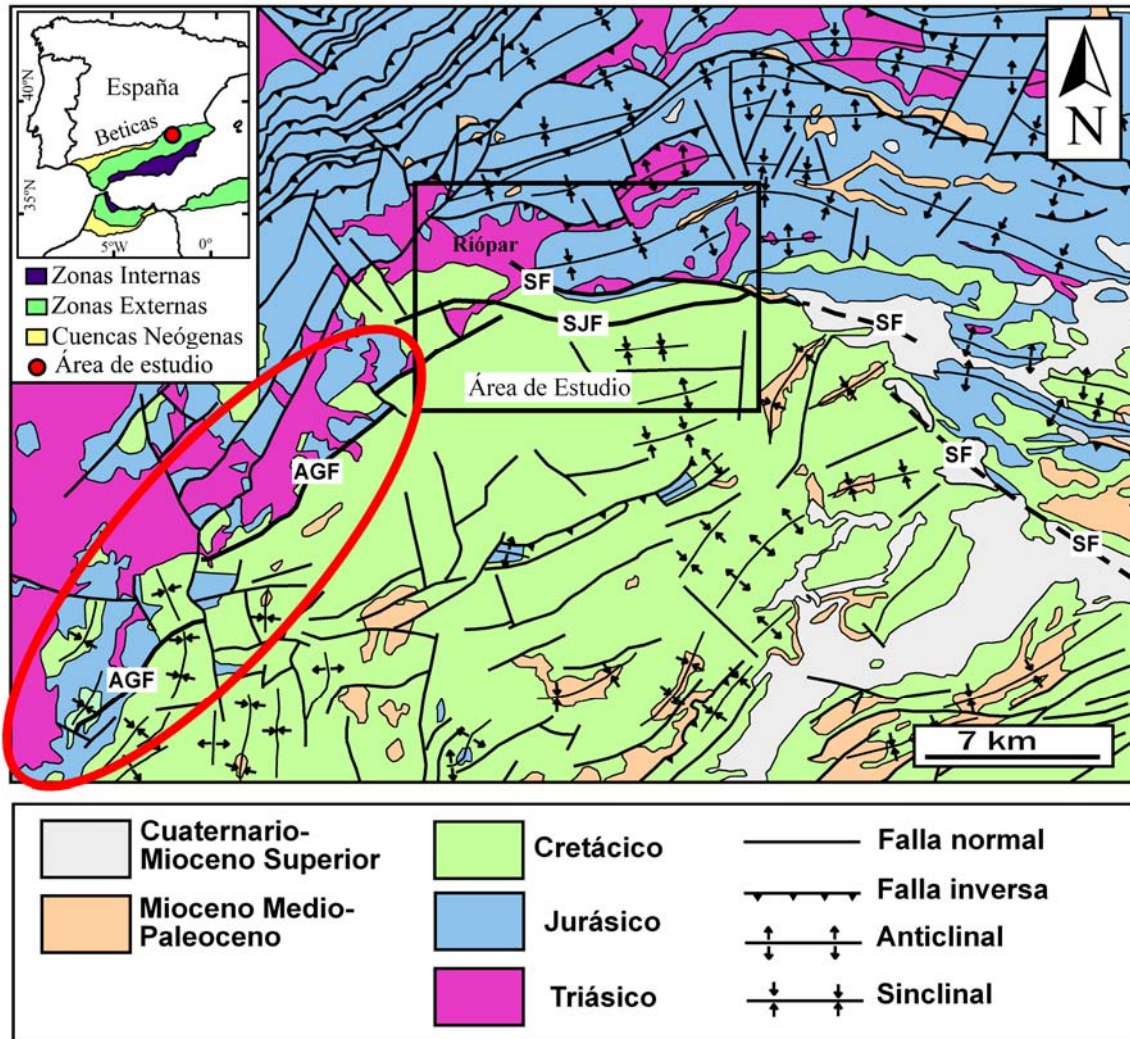


Fig. 6.6. Mapa geológica del Prebético modificado de García-Hernández et al. (2004). La zona de estudio, marcado en un recuadro negro, es modificado de Navarro-Ciurana et al. (2016). En la zona rodeada en rojo afloran dolomías interpretadas como del Jurásico Medio, las cuales podrían haber sido afectadas por procesos hidrotermales siendo susceptibles de albergar mineralizaciones de Zn (SF: Falla de Socovos; SJF: Falla de San Jorge; AGF: Falla del Alto Guadalquivir).

6.3. Simulaciones numéricas de flujo de fluido y transferencia de calor para la génesis de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb)

Los yacimientos de Zn-(Fe-Pb) en la zona de Riópar, los cuales dieron origen a un importante complejo metalúrgico e industrial desde finales del siglo XVIII a finales del siglo XX (De la Escosura, 1845; Pellicio, 1845; De Botella y Hornos, 1868; Claramunt-González y Zúñiga-Rodríguez, 2011), están constituidos por dos tipologías de mineralizaciones que se hallan superpuestas.

Por un lado, se encuentran mineralizaciones hipogénicas de sulfuros de Zn-Fe-Pb de tipo Mississippi Valley (MVT), hospedadas en dolomías de carácter hidrotermal (véase capítulos 3 y 4), y por otro, se hallan las mineralizaciones supergénicas de tipo calamina, formadas por abundantes carbonatos de Zn, principalmente smithsonita y en menor medida hidrocincita, y oxi-hidróxidos de hierro (goethita y hematites), así como por pequeñas cantidades de carbonatos de Pb (cerusita) (véase capítulo 5).

Las explotaciones se centraron en las zonas calaminizadas, con una producción máxima estimada de Zn de 20.000 t (Navarro-Ciurana et al., 2016). A pesar de que no se conoce la ley mineral con precisión, las exploraciones mineras desarrolladas en 1972 por la empresa española *Exploración Minera Internacional, S.A.* obtuvieron un grado medio de alrededor del 4% en Zn a lo largo de 257 m de las antiguas galerías mineralizadas (Urbano-Vicente, 1972). Las dimensiones de los diferentes cuerpos mineralizados en la zona de Riópar varían de 20 a 50 m de potencia, de 50 a 100 m de longitud y de 20 a 30 m de anchura. Las mineralizaciones de calamina se localizan preferentemente en las partes más superficiales del yacimiento de tipo MVT, las cuales se formaron por procesos de oxidación y reemplazamiento de las masas metálicas hipogénicas por aguas superficiales (véase capítulo 5). El principal control para la formación de yacimientos de calamina, los cuales han vuelto a despertar un interés económico debido a las mejoras en la extracción y tratamiento de los minerales no sulfurados de Zn (e.g. Cole y Sole, 2002; Gnoinski, 2007; Hosseini, 2008), es la presencia de un depósito de sulfuro de Zn preexistente (Hitzman et al., 2003).

Los datos obtenidos de los estudios de campo y geoquímicos de las mineralizaciones hipogénicas de Zn-(Fe-Pb) han sido integrados en algunas simulaciones numéricas de flujo de fluido y transferencia de calor. Estas han ayudado a visualizar y discriminar entre hipótesis genéticas poco realistas de aquellas compatibles con los datos geológicos y geoquímicos (véase anexo 4). Pero además, esta integración multidisciplinaria ha proporcionado criterios para la exploración de nuevos cuerpos mineralizados de tipo MVT o de calaminas en la zona de Riópar y en áreas colindantes del Prebético.

Navarro-Ciurana et al. (2016) proponen una relación genética entre la formación de las dolomías hidrotermales y las mineralizaciones hipogénicas de

Zn-(Fe-Pb). Los estudios microtermométricos en inclusiones fluidas (véase capítulo 3), así como los resultados isotópicos de azufre y plomo obtenidos (véase capítulo 4), sugieren que tanto las dolomías de origen hidrotermal como los sulfuros de Zn-Fe-Pb en la zona de Riópar se formaron por una mezcla de dos fluidos a temperaturas de entre 150 y 250°C. Uno sería un fluido de baja salinidad (Fluido A: ≤ 5 % en peso eq. de NaCl), el cual circuló a través de los estratos Mesozoicos. El otro fluido consistiría en una salmuera hidrotermal (Fluido B: ≥ 25 % en peso eq. de NaCl) con metales y sulfato Triásico, que circuló por el basamento Paleozoico. Durante la etapa de formación de las dolomías de caja de la mineralización, el sistema hidrotermal estaría dominado por el fluido diluido (Fluido A > Fluido B, véase capítulo 3), mientras que en un pulso posterior aumentaría la proporción del fluido rico en metales (Fluido B > Fluido A), permitiendo la precipitación de los sulfuros mediante procesos de reducción termoquímicos con compuestos orgánicos (véase capítulos 3 y 4). La similitud entre las temperaturas del reservorio, obtenidas mediante el geotermómetro Ga/Ge en cristales de esfalerita (194-252°C), y las de la precipitación mineral, deducidas a partir de las inclusiones fluidas en cristales de dolomita y esfalerita (150-250°C) así como de la geotermometría isotópica de azufre en el par esfalerita-galena ($159 \pm 15^\circ\text{C}$), sugieren que la temperatura del fluido varió poco durante el trayecto (véase capítulo 4).

A partir de este modelo conceptual se han realizado simulaciones numéricas de flujo de fluido y transferencia de calor (anexo 4). Las simulaciones se han realizado con el programa CODE-BRIGHT (*COupled DEformation, BRine, Gas and Heat Transport*; Olivella et al., 1994). Este programa permite simular la evolución en el tiempo de la deformación mecánica y el flujo de fluidos multifásicos no-isotérmicos en contextos geológicos.

Una simulación muy simple de un fluido ascendente desde los materiales de basamento por el sistema de fallas subverticales de San Jorge-Socovos a temperatura de 230°C sirve para evaluar el control tectónico para el flujo de fluido involucrado en la formación de las dolomías hidrotermales y las mineralizaciones hipogénicas asociadas. Esta simulación se ha realizado a lo largo de un corte geológico representativo de la geología de Riópar durante el Cretácico Superior-Terciario temprano (Fig. 6.7). Se han considerado materiales del Jurásico

Superior y el Cretácico al S de la falla de Socovos, aunque amplios sectores del Prebético Externo se encontraban emergidos y sometidos a erosión (García-Hernández et al., 1980; véase capítulo 2). En cualquier caso, el resultado de la simulación no se ve afectado por la inclusión de estos materiales en el corte, puesto que parece que los fluidos hidrotermales no afectaron el margen S del Prebético Externo. El modelo presenta unas dimensiones de 9,5 km de longitud y de 3,5 km de profundidad, discretizado mediante el uso de una malla triangular inhomogénea y desestructurada, y refinada a lo largo de las fallas, compuesta por 3320 nodos y 6262 triángulos (Fig. 6.7 y anexo 4).

Los datos de permeabilidad, conductividad térmica, capacidad calorífica, densidad y porosidad inicial de cada unidad litoestratigráfica en la zona de Riópar, necesarios para la resolución numérica de las ecuaciones de flujo, han sido inferidos de Bayer et al. (1977), Proselkov (1975), Robertson (1979), Agosta (2008), Boutareaud et al. (2008), Kaiser et al. (2011) y Eppelbaum et al. (2014) y se presentan en la Tabla 1. Se ha asumido un gradiente geotérmico de 33 °C/km y una presión hidrostática de 10.1 MPa/km para las condiciones iniciales de la modelización y unas condiciones de contorno laterales las cuales permiten el escape del flujo de fluido (Figura 6.7).

Los resultados de transporte de calor y flujo de fluido con el modelo y condiciones descritas anteriormente sugieren que los fluidos hidrotermales circularon desde la zona de reservorio a la zona de precipitación mineral principalmente a través de la falla de San Jorge a velocidades de alrededor de 10^{-5} m/s (0,3 km/año), mientras que el flujo a través de la falla de Socovos fue mucho menor, con unas velocidades de Darcy del orden de 10^{-10} m/s ($3 \cdot 10^{-6}$ km/año) (véase anexo 4). De este modo, el calor también se canalizó con los fluidos principalmente a través de la falla de San Jorge (Fig. 6.8). Este resultado es coherente con las observaciones de campo, que indican como las dolomías hidrotermales y las mineralizaciones se encuentran íntimamente asociadas con la falla de San Jorge. Por lo tanto, este resultado corrobora que aunque las dos fallas pudieran estar abiertas simultáneamente (con igual permeabilidad en la simulación), la de San Jorge actuaría como principal conducto para la circulación de los fluidos (véase capítulos 3 y 4).

Tabla 1. Parámetros para cada unidad litoestratigráfica y para la zona de fallas utilizados en las simulaciones de flujo de fluido y transporte de calor.

Nº	Permeabilidad horizontal (m ²)	Permeabilidad vertical (m ²)	Conductividad térmica (W/m·K)	Capacidad calorífica (J/kg·K)	Densidad (kg/m ³)	Porosidad inicial (m ³ /m ³)
1	1,0·10 ⁻¹⁴	1,0·10 ⁻¹⁴	2,70	680	2800	0,20
2	1,0·10 ⁻¹⁷	1,0·10 ⁻¹⁷	1,60	1000	2300	0,15
3	3,9·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	2,20	851	2700	0,20
4	8,0·10 ⁻¹⁵	5,0·10 ⁻¹⁵	2,20	851	2700	0,25
5	3,9·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	2,20	851	2700	0,20
6	5,0·10 ⁻¹⁶	2,0·10 ⁻¹⁶	1,78	1550	1970	0,20
7	8,0·10 ⁻¹⁵	5,0·10 ⁻¹⁵	2,20	851	2700	0,25
8	5,0·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁶	2,20	851	2700	0,20
9	5,0·10 ⁻¹⁴	8,0·10 ⁻¹⁵	1,79	960	2550	0,30
10	8,0·10 ⁻¹⁵	5,0·10 ⁻¹⁵	2,20	851	2700	0,20
11	8,0·10 ⁻¹⁵	5,0·10 ⁻¹⁵	2,20	851	2700	0,20
12	1,0·10 ⁻¹⁰	1,0·10 ⁻¹⁰	1,75	921	2100	0,80

1) Basamento Paleozoico; **2)** Facies Germánicas del Triásico; **3)** Dolomías del Jurásico Inferior (Fm. Carretas); **4)** Dolomías del Jurásico Medio (Fm. Chorro); **5)** Calizas del Kimmeridgiense Medio-Tithoniense Inferior (Mb. Inferior de la Fm. Sierra del Pozo); **6)** Margocalizas del Tithoniense Superior-Berriasiense Inferior (Mb. Medio de la Fm. Sierra del Pozo); **7)** Calizas y margocalizas del Berriasiense Superior-Hauteriviense (Mb. Superior de la Fm. Sierra del Pozo y Fm. Cerro Lobo); **8)** Calizas del Barremiense-Aptiense (Fm. Arroyo de los Anchos); **9)** Arenas y calizas del Albiense (Fm. Utrillas); **10)** Dolomías del Cenomaniense-Turonense (Fm. Dolomítica); **11)** Calizas del Senoniense (Fm. Sierra de la Solana); **12)** Fallas de Socovos (FS) y San Jorge (FSJ).

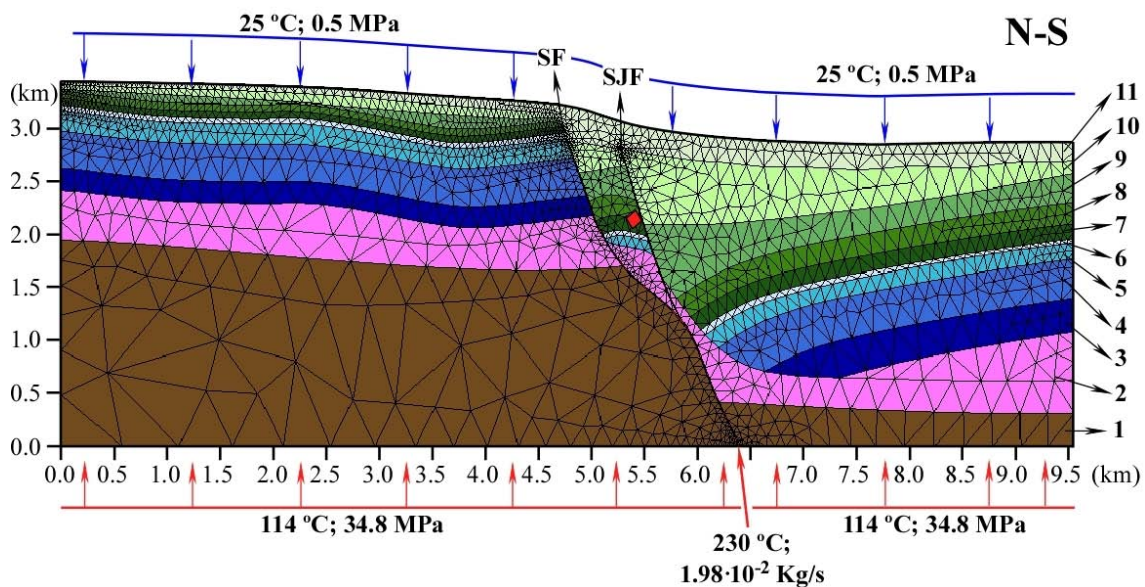


Fig. 6.7. Estructura geológica y unidades litoestratigráficas de la zona de Riópar durante el Cretácico Superior-Terciario temprano. Se muestra la malla y las condiciones de contorno utilizadas en la simulación de flujo de fluido y transferencia de calor. El rombo rojo indica la localización de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) de tipo MVT. **1)** Basamento paleozoico; **2)** Facies Germánicas del Triásico; **3)** Dolomías del Jurásico Inferior (Fm. Carretas); **4)** Dolomías del Jurásico Medio (Fm. Chorro); **5)** Calizas del Kimmeridgiense Medio-Tithoniense Inferior (Mb. Inferior de la Fm. Sierra del Pozo); **6)** Margocalizas del Tithoniense Superior-Berriasiense Inferior (Mb. Medio de la Fm. Sierra del Pozo); **7)** Calizas y margocalizas del Berriasiense Superior-Hauteriviense (Mb. Superior de la Fm. Sierra del Pozo y Fm. Cerro Lobo); **8)** Calizas del Barremiense-Aptiense (Fm. Arroyo de los Anchos); **9)** Arenas y calizas del Albiense (Fm. Utrillas); **10)** Dolomías del Cenomaniense-Turonense (Fm. Dolomítica); **11)** Calizas del Senoniense (Fm. Sierra de la Solana); **FS:** Falla de Socovos; y **FSJ:** Falla de San Jorge.

Por otra parte, las temperaturas obtenidas en la zona de precipitación mineral mediante las simulaciones numéricas varían abruptamente de 140 a 230°C (Fig. 6.9). Estos valores son consistentes con los obtenidos en los estudios microtermométricos (150-250°C; véase capítulo 3). De acuerdo con los parámetros utilizados en el modelo numérico (véase Tabla 1), el calor se transmite principalmente por advección a través del sistema de fallas de San Jorge y Socovos en la zona de Riópar. Adicionalmente, la falla de Socovos actuaría como barrera impidiendo el escape del fluido hidrotermal hacia el Prebético Externo (véase anexo 4; Figs. 6.8), hecho que sugiere que esta falla constituiría no sólo un margen mecánico de separación del Prebético Interno, hacia el S, del Externo, hacia el N, sino también un margen térmico. Esta barrera para el flujo de fluido es consistente con la ausencia de mineralizaciones y de dolomías hidrotermales en el bloque inferior de la falla de Socovos, evidenciadas tanto en campo como por los datos isotópico de C y O (anexo 1).

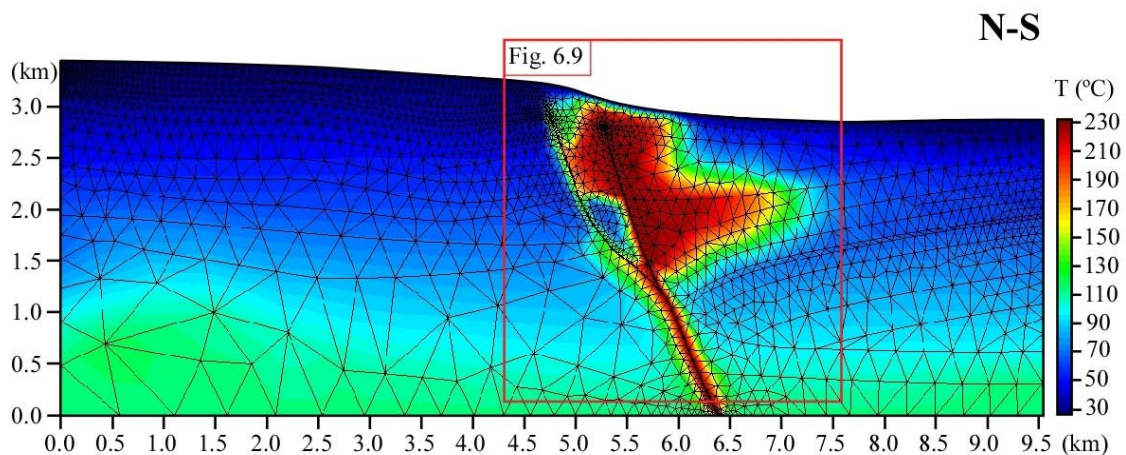


Fig. 6.8. Resultado de transferencia de calor (distribución de temperatura) al cabo de 800.000 años de simulación en un sistema con los márgenes laterales abiertos. Véase Fig. 6.9 para el detalle de la simulación entre las fallas de Socovos y San Jorge.

Los resultados de la modelización numérica explicarían la presencia de cemento dolomítico en las arenas de la Formación Utrillas, así como las barras dolomíticas que se enclavan en ella (véase capítulo 2), puesto que parte del fluido hidrotermal penetra a través de esta Formación al estar cortada por la falla de San Jorge (Fig. 6.9). De todas formas, se necesitarían estudios isotópicos y microtermométricos detallados para confirmar este resultado. La simulación

también sugiere que una parte de las Formaciones Dolomítica y Sierra de la Solana fueron afectadas por los fluidos hidrotermales cerca de la falla de San Jorge (Fig. 6.9). Estos resultados no concuerdan con los datos isotópicos de la Formación Dolomítica, que sugieren un origen marino y de baja temperatura para su formación, ni con las observaciones de campo que muestran que las calizas de la Formación Sierra de la Solana no se encuentran dolomitizadas (véase capítulo 2 y anexo 1). Por lo tanto, deberían realizarse otras simulaciones de detalles para corroborar estos aspectos así como un estudio geológico y geoquímico detallado a lo largo de las Formaciones Dolomítica y Sierra de la Solana cerca de la falla de San Jorge para confirmar o rechazar este resultado.

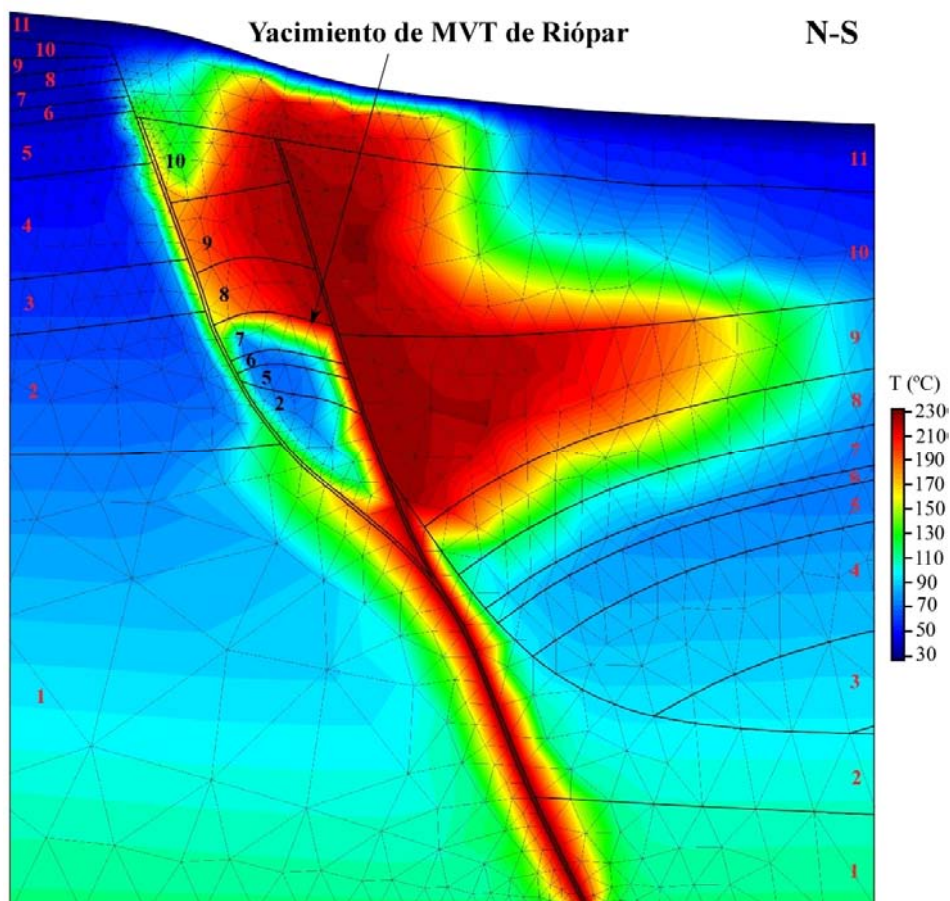


Fig. 6.9. Detalle de los resultados de transferencia de calor después de 0,8 Ma de simulación en un sistema con los márgenes laterales abiertos. **1)** Basamento paleozoico; **2)** Facies Germánicas del Triásico; **3)** Dolomías del Jurásico Inferior (Fm. Carretas); **4)** Dolomías del Jurásico Medio (Fm. Chorro); **5)** Calizas del Kimmeridgiense Medio-Tithoniense Inferior (Mb. Inferior de la Fm. Sierra del Pozo); **6)** Margocalizas del Tithoniense Superior-Berriasiense Inferior (Mb. Medio de la Fm. Sierra del Pozo); **7)** Calizas y margocalizas del Berriasiense Superior-Hauteriviense (Mb. Superior de la Fm. Sierra del Pozo y Fm. Cerro Lobo); **8)** Calizas del Barremiense-Aptiense (Fm. Arroyo de los Anchos); **9)** Arenas y calizas del Albiense (Fm. Utrillas); **10)** Dolomías del Cenomaniense-Turonense (Fm. Dolomítica); y **11)** Calizas del Senoniense (Fm. Sierra de la Solana).

6.4. Referencias

- Agosta, F., 2008.** Fluid flow properties of basin-bounding normal faults in platform carbonates, Fucino Basin, central Italy. En: Wibberley, C.A.J., Kurz, W., Imber, J., Holdsworth, R.E., Colletini, C. (Eds), The Internal Structure of Fault Zones. *Geol. Soc. Lon. Sp. Pub.* **299**, 277-291.
- Akçay, M., Özkan, H.M., Spiro, N., Wilson, R., Hoskin, W.O., 2003.** Geochemistry of a high-T hydrothermal dolostone from the Emirli (Ödemis, western Turkey) Sb-Au deposit. *Mineral. Mag.*, **67**(4), 671-688. <http://dx.doi.org/10.1180/0026461036740126>
- Anderson, G.M., 2008.** The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-type ore deposits. *Econ. Geol.* **103**, 1683-1690. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.103.8.1683>
- Barbero, L., López-Garrido, A.C., 2006.** Mesozoic thermal history of the Prebetic continental margin (southern Spain): constraints from apatite fission-track analysis. *Tectonophysics* **422**, 115-128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2006.05.011>
- Bau, M., Dulski, P., 1999.** Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chem. Geol.* **155**, 77-90. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00142-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00142-9)
- Bayer, U., Scheck, M., Koehler, M., 1997.** Modeling of the 3D thermal field in the northeast German basin. *Int. J. Earth. Sci.* **86**, 241-251. <http://dx.doi.org/10.1007/s005310050137>
- Boutareaud, S., Wibberley, C.A.J., Fabbri, O., Shimamoto, T., 2008.** Permeability structure and co-seismic thermal pressurization on fault branches: insights from the Usukidani fault, Japan. En: Wibberley, C.A.J., Kurz, W., Imber, J., Holdsworth, R.E., Colletini, C. (Eds), The Internal Structure of Fault Zones. *Geol. Soc. Lon. Sp. Pub.* **299**, 341-361.
- Claramunt-González, J., Zúñiga-Rodríguez, A.I., 2011.** Las minas de San Jorge y las Reales Fábricas de Alcaraz. *Foresta* **47-48**, pp. 50-54.
- Cole, P.M., Sole, K.C., 2002.** Solvent extraction in the primary and secondary processing of zinc. *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* **102**, 451-456.
- De Botella y Hornos, 1868.** Descripción geológica-minera de las provincias de Murcia y Albacete (memoria no publicada).
- De la Escosura, L., 1845.** De la mina de Zinc y fábricas de latón de S. Juan de Alcaraz junto a Riópar. *Anales de Minas* **3**, 198-155.
- De Ruig, M.J., 1992.** *Tectono-sedimentary evolution of the Prebetic fold belt of Alicante (SE Spain). A study of stress fluctuations and foreland basin deformation.* Tesis Doctoral, Univ. Amsterdam, 207 pp.
- Eppelbaum, L., Kutsoc, I., Pilchin, A., 2014.** Applied Geothermics. *Lecture Notes in Earth System Science*, pp 1-267
- Fernández-Gianotti, J., Perucha, M.A., Benito, M.I., Rodríguez-Estrella, T., Nozal, F., Gómez-Fernández, J.J., Meléndez, J.J., Aragón, R., Hornero, J., 2001.** Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 866 (Yeste). *I.G.M.E Mem.*, 48 pp.
- García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Vera, J.A., 2004.** El Prebético del sector central y afloramientos más occidentales. In: Geología de España (Vera, J.A. ed.). *S.G.E e I.G.M.E.*, pp. 363-372.
- García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Rivas, P., Sanz de Galdeano, C., Vera, J.A., 1980.** Mesozoic paleogeographic evolution of the External Zones of the Betic Cordillera. *Geol. Mijnb.* **59**, 155-168.
- Gnoinski, J., 2007.** Skorpion zinc: optimization and innovation. *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* **107**, 657-662.
- Gomez-Rivas, E., Corbella, M., Martín-Martín, J.D., Stafford, S.L., Teixell, A., Bons, P.D., Griera, A., Cardellach, E., 2014.** Reactivity of dolomitizing fluids and Mg source evaluation of fault-controlled dolomitization at the Benicàssim outcrop analogue (Maestrat basin, E Spain). *Mar. Pet. Geol.* **55**, 26-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.12.015>

- Grandia, F., 2001.** Origin, evolution and age of the fluids related to Zn-Pb deposits in Cretaceous carbonates in the Maestrat Basin. Ph.D. tesis no publicada, Universitat Autònoma de Barcelona, 221 p.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., Banks, D.A., 2003.** Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat Basin, Eastern Spain: fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Econ. Geol.* **98**, 933-954. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.5.933>
- Gregg, J.M., Sibley, D.F., 1984.** Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture. *J. Sediment. Res.* **54**(3), 908-931. <http://dx.doi.org/10.1306/212F8535-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Hao, Z., Chen, H., Xu, F., Wang, Q., 2014.** The Middle Assemblages of Fluid Inclusions Characteristics and Significance of Dolomite in Majiagou Formation in Ordos Basin, China. *Acta Geologica Sinica* **88**, 1099-1100. http://dx.doi.org/10.1111/1755-6724.12379_19
- Hitzman, M.W., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R., Carman, C.E., 2003.** Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits. *Econ. Geol.* **98**, 685-714. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.685>
- Hosseini, S.H., 2008.** Physicochemical Studies of Oxide Zinc Mineral Flotation. Ph.D. tesis no publicada, University of Technology, Lulea.
- Huang, S., Huang, K., Lü, J., 2014.** The relationship between dolomite textures and their formation temperature: a case study from the Permian-Triassic of the Sichuan Basin and the Lower Paleozoic of the Tarim Basin. *Pet. Sci.* **11**, 39-51. <http://dx.doi.org/10.1007/s12182-014-0316-7>
- Kaiser, B.O., Cacace, M., Scheck-Wenderoth, M., Lewerenz, B., 2011.** Characterization of main heat transport processes in the Northeast German Basin: Constraints from 3-D numerical models. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **12**, Q07011.
- López-Horgue, M.A., Iriarte, E., Schröder, S., Fernández-Mendiola, P.A., Caline, B., Corneylie, H., Frémont, J., Sudrie, M., Zerti, S., 2010.** Structurally controlled hydrothermal dolomites in Albian carbonates of the Asón valley, Basque Cantabrian Basin, Northern Spain. *Mar. Pet. Geol.* **27**, 1069-1092. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.10.015>
- Luczaj, J.A., 2006.** Evidence against the Dorag (mixing-zone) model for dolomitization along the Wisconsin Arch - A case for hydrothermal diagenesis. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **90**, 1719-1738. <http://dx.doi.org/10.1306/01130605077>
- Machel, H.G., 2004.** Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal. En: Braithwaite C.J.R., Rizzi, G. and Darke, G. (Eds.), The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs. *Geological Society of London Special Publications* **235**, 7-63.
- Martín-Martín, J.D., Travé, A., Gomez-Rivas, E., Sizun, J.-P., Vergés, J., Corbella, M., Stafford, S.L., Alfonso, P., 2015.** Fault-controlled and stratabound dolostones in the Late Aptian-earliest Albian Benassal Formation (Maestrat Basin, E Spain): Petrology and geochemistry constrains. *Mar. Pet. Geol.* **65**, 83-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.03.019>
- Martín-Martín, J.D., Gomez-Rivas, E., Bover-Arnal, T., Travé, A., Salas, R., Moreno-Bedmar, J.A., Tomás, S., Corbella, M., Teixell, A., Vergés, J., Stafford, S.L., 2013.** The Upper Aptian to Lower Albian syn-rift carbonate succession of the southern Maestrat Basin (Spain): facies architecture and fault-controlled stratabound dolostones. *Cretac. Res.* **41**, 217-236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2012.12.008>
- McLennan, S., 1989.** Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral. Geochemistry* **21**, 277-290.
- Nader, F.H., Swennen, R., Ellam R., 2004.** Reflux stratabound dolostone and hydrothermal volcanism-associated dolostone: a two-stage dolomitization model (Jurassic, Lebanon). *Sedimentology* **51**, 339-360. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3091.2004.00629.x>
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., 2016.** Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar

- area (Prebetic Zone, SE Spain). *Mar. Pet. Geol.* **71**, 310-328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.01.005>
- Olivella, S., Carrera, J., Gens, A., Alonso, E.E., 1994.** Non-isothermal multiphase flow of brine and gas through saline media. *Transp. Porous Med.* **15**, 271-293. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00613282>
- OME (2000).** Mapa geológico de Riópar. Informe interno.
- Pellicio, R.P., 1845.** Minas de Zinc de San Juan de Alcaraz en la provincia de Albacete. *Boletín Oficial de Minas* **19**, 323-326.
- Poros, Z., 2011.** Fluid migration and porosity evolution in the Buda Hills, Hungary – selected examples from Triassic and Paleogene carbonate rocks. Tesis Doctoral, Univ. Eötvös Loránd University, 155 pp.
- Proselkov, Y.M., 1975.** Heat transfer in wells. Nedra, Moscú.
- Robertson, E.C., 1979.** Thermal conductivity of rocks. U.S. *Geological Survey open file report* 79-356
- Ronchi, P., Masetib, D., Tassanc, S., Camocinoa, D., 2012.** Hydrothermal dolomitization in platform and basin carbonate successions during thrusting: A hydrocarbon reservoir analogue (Mesozoic of Venetian Southern Alps, Italy). *Mar. Pet. Geol.* **29**, 68-89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.09.004>
- Sibley, D.F., Gregg, J.M., 1987.** Classification of dolomite rock texture. *J. Sediment. Res.* **52**, 1087-1100. <http://dx.doi.org/10.1306/212F8CBA-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Urbano-Vicente, R., 1972.** Exploración Minera Internacional (España), S.A. (memoria no publicada).
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999.** $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* **161**, 59-88. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9)
- Vera, J.A., 2001.** Evolution of the South Iberian Continental Margin. En: Ziegler, P.A., Cavazza, W., Robertson, A.H.F., Crasquin-Soleau, S. (Eds.), Peri-Tethyan rift/wrench basins and passive margins. *Mém. Mus. Nat. Hist. Nat. Paris* **186**, 109-143.
- Warren, J., 2000.** Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth Sci. Rev.* **52**, 1-81. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00022-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00022-2)
- Zheng, Y.F., Hoefs, J., 1993.** Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites: theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany. *Min. Deposita.* **28**, 79-89. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00196332>

Conclusiones



Imagen de la cubierta del capítulo: fotografía de una de las entradas de las minas de San Jorge con restos de testigos de las exploraciones realizadas a finales del s. XX (Riópar).

Las principales conclusiones extraídas del estudio de los yacimientos de Zn de Riópar y de sus rocas encajantes son:

- En la zona de Riópar han ocurrido múltiples eventos de dolomitización, los cuales resultan en la formación de diferentes cuerpos dolomíticos de dimensiones y morfologías variables albergados en carbonatos del Jurásico Inferior (Fm. Carretas) y Medio (Fm. Chorro), del Jurásico Superior al Cretácico Inferior (Mb. inferior de la Fm. Sierra del Pozo-Mb. superior de la Fm. Arroyo de los Anchos) y del Cretácico Superior (Fm. Dolomítica).
- Los estudios microtermométricos en inclusiones fluidas e isotópicos de C-O (T_h : 150-250°C; $\delta^{13}C$: -2,3 a +0,8‰; $\delta^{18}O$: +25,1 a +27,6‰) han revelado que las dolomías hospedadas en los carbonatos del Jurásico Superior-Cretácico Inferior fueron formadas por procesos hidrotermales. Sin embargo, las composiciones isotópicas en C-O del resto de cuerpos dolomíticos (dolomías albergadas en el Jurásico Inferior y Medio: $\delta^{13}C$ = +3,2 a +3,8‰ y $\delta^{18}O$ = +29,0 a +29,8‰; y dolomías albergadas en el Cretácico Superior: $\delta^{13}C$: +2,5 a +2,7‰; $\delta^{18}O$: +26,9 a +29,5‰) son similares a las de las calizas marinas del Jurásico-Cretácico regionales ($\delta^{13}C$ = +0,5 a +3,2‰ y $\delta^{18}O$ = +27,6 a +30,9‰), por lo que son consistentes con una dolomitización por agua marina a bajas temperaturas.
- Los depósitos de Zn-(Fe-Pb) en la zona de Riópar se encuentran localizados entre la falla dextrorsa de tipo *strike-slip* de Socovos y la falla de dirección SE-NO de San Jorge. Las mineralizaciones se hospedan en las dolomías de origen hidrotermal, las cuales reemplazan una secuencia carbonatada del Jurásico Superior al Cretácico Inferior (Kimmeridgiense Medio-Aptiense) con facies típicas del Prebético Interno.
- Los yacimientos de Riópar presentan dos tipologías de mineralizaciones: i) hipogénicas de sulfuros de Zn-(Fe-Pb) de tipo Mississippi Valley (MVT), constituidas por marcasita, esfalerita y galena, las cuales se asocian con ganga dolomítica; y ii) supergénicas de carbonatos de Zn (smithsonita e hidrocincita) y Pb (cerusita) así como oxi-hidróxidos de Fe (hematita y

goethita), las cuales se relacionan con la oxidación de las mineralizaciones de MVT.

- Las morfologías principales de los cuerpos mineralizados consisten en lentejones irregulares y discordantes, los cuales presentan ramificaciones estratiformes, brechas cementadas por sulfuros y ganga carbonatada, venas centimétricas y milimétricas, así como disseminaciones reemplazando las dolomías de caja y rellenando porosidad intercrystalina y estilolítica.
- Las dolomías hidrotermales que albergan las mineralizaciones de Zn-(Pb-Fe) están constituidas por dos morfologías principales: i) estratiformes, caracterizadas por dolomitas reemplazantes de morfologías subhedrales (ReD-I) y euhedrales (ReD-II); y ii) parcheadas, formadas por dolomitas euhedrales de aspecto azucarado (SuD), barrocas (*saddle*) cristalizando previamente (SaD-I) y posteriormente (SaD-II) a los sulfuros de metales base, porfirogénicas (PoD) que reemplazan las fases previas y una última generación de dolomita (CeD) rellenando porosidad en pequeñas fracturas. Las fases que conforman la ganga carbonatada de las mineralizaciones hipogénicas están constituidas principalmente por las dolomitas de tipo *saddle*. La fase PoD reemplaza tanto a cristales de dolomita previa como a cristales de esfalerita, reduciendo por lo tanto, la cantidad de mineral de interés económico en la zona.
- El principal control para la circulación de los fluidos dolomitizantes y mineralizantes involucrados en la formación de las dolomías hidrotermales y las mineralizaciones parece ser tectónico. La falla de San Jorge actuaría como principal conducto para el ascenso de los fluidos hidrotermales. Adicionalmente se sugiere un control estratigráfico para la formación de las dolomías hidrotermales estratiformes.
- Las relaciones isotópicas de $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ (0,112-0,144) y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,51216-0,51226) de las distintas fases de dolomita hidrotermal no han permitido obtener una isócrona y, por lo tanto, una edad radiométrica. A pesar de ello, la relación entre la formación de estilolitos paralelos a la estratificación, la dolomitización y la precipitación de sulfuros de metales base, los cuales están afectados por la tectónica Alpina, sugiere una edad

relativa para la formación de la dolomitización y la mineralización de entre 95 y 20 Ma (Cretácico Superior-Terciario).

- Las relaciones isotópicas de plomo en cristales de galena ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,736-18,762$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,629-15,660$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,496-38,595$) sugiere que el Pb, y posiblemente otros metales como el Zn, deriva de rocas de la corteza continental. Estas relaciones apuntan a una fuente de metal emanada del basamento Paleozoico.
- Las composiciones isotópicas de azufre de los sulfuros de metales base (marcasita: $-7,5$ a $-5,8\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$; esfalerita: $-2,2$ a $+3,5\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$; galena: $-2,8$ a $-2,4\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$), sugieren una fuente de S derivada de sulfato marino Triásico y/o de la disolución de las evaporitas Triásicas de la Formación Keuper.
- La reducción del sulfato (SO_4^{2-}) a ácido sulfhídrico (H_2S), necesaria para la precipitación de sulfuros, se explica por procesos de sulfato-reducción termoquímica (TSR) mediante reacciones entre el sulfato y compuestos orgánicos en la zona de precipitación mineral. La presencia de compuestos orgánicos se evidencia en forma de inclusiones fluidas ricas en hidrocarburos en las fases de dolomita y esfalerita.
- Los estudios microtermométricos en inclusiones fluidas, así como los resultados isotópicos de azufre y plomo, sugieren que las dolomías de origen hidrotermales así como los sulfuros de Zn-Fe-Pb en la zona de Riópar se formaron por una mezcla, a temperaturas comprendidas entre 150 y 250°C (moda T_h : 205°C). Uno de los fluidos, localizado en los estratos Mesozoicos, derivaría del mar Cretácico, el cual sería de baja salinidad e inicialmente de baja temperatura (Fluido A: $\leq 5\%$ en peso eq. de NaCl). El segundo fluido sería una salmuera hidrotermal de cuenca (Fluido B: $\geq 25\%$ en peso eq. de NaCl; T: $194-252^\circ\text{C}$) con metales y sulfato, el cual circuló a través de rocas Paleozoicas.
- Durante la etapa de formación de las dolomías de caja, el sistema hidrotermal debía estar dominado por el fluido diluido (Fluido A $>$ Fluido B), el cual adquirió firmas isotópicas de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: $0,70736-0,70773$), valores empobrecidos en Ce y una anomalía negativa en La

debido a la interacción con las calizas y margocalizas regionales del Jurásico y Cretácico.

- Durante la etapa de formación de los sulfuros de metales base debió aumentar la cantidad del fluido rico en metales en el sistema hidrotermal (Fluido B > Fluido A), el cual adquirió signaturas isotópicas más radiogénicas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0,707410-0,70830) debido a la interacción con minerales ricos en Rb (sedimentos Triásicos y metasedimentos y/o granitos Paleozoicos), permitiendo la precipitación de los sulfuros y la ganga dolomítica de tipo *saddle*. Los patrones de distribución en elementos de tierras raras medianas (MREE), la anomalía positiva en Eu, los valores negativos de $\epsilon\text{Nd}_{(t0112\text{Ma})}$, y la correlación positiva en los isótopos de Sr-Nd confirman que la ganga dolomítica se formó mediante la interacción de un fluido hidrotermal cortical de carácter ácido con rocas Triásicas y/o Paleozoicas.
- Los resultados de algunas simulaciones de transporte de calor y flujo de fluido sugieren que los fluidos hidrotermales circularon desde la zona de reservorio, a temperaturas de 230°C, valor medio obtenido de la geotermometría de Ga/Ge en cristales de esfalerita, a la zona de precipitación mineral canalizados a través de la falla de San Jorge. Este resultado es consistente con las observaciones de campo. Las velocidades obtenidas con los parámetros del modelo son del orden de 10^{-5} m/s (0,3 km/año). Además, las temperaturas obtenidas en la zona de precipitación mineral mediante las simulaciones numéricas varían de 140 a 230°C, las cuales son coherentes con las obtenidas de los estudios microtermométricos (150-250°C). Después de 1 Ma de simulación, la falla de Socovos actúa como barrera impidiendo el escape del fluido hidrotermal hacia el Prebético Externo. Esto implica que la falla constituiría no solo un límite mecánico de separación entre el Prebético Interno y el Externo, sino también un margen térmico. Esta barrera para el flujo de fluido hidrotermal es consistente con la ausencia de mineralizaciones hipogénicas y de dolomías hidrotermales en el bloque inferior de la falla de Socovos, la cual se constata tanto en campo como con datos isotópicos de C y O.

- Las observaciones de campo y petrográficas en la zona de Riópar han revelado tres tipos diferentes de calaminas formados en dos etapas sucesivas. Al principio se formarían dos zonas, una de tipo “gossan” (con abundante contenido de oxi-hidróxidos de Fe respecto a los carbonatos de Zn y Pb) y otra de tipo “calamina roja” (con abundante contenido en carbonatos de Zn y Pb respecto a los oxi-hidróxidos de Fe), las cuales suceden como reemplazamiento directo de los sulfuros de Zn-Fe-Pb. Posteriormente se formaría la “calamina gris”, caracterizada por la presencia de carbonatos de Zn y Pb rellenando cavidades y porosidad.
- Las composiciones isotópicas en C-O de la smithsonita ($\delta^{18}\text{O} = 27,8$ a $29,6$ ‰; $\delta^{13}\text{C} = -6,3$ a $+0,4$ ‰) ponen de manifiesto que el fluido oxidante era de origen meteórico, con temperaturas de entre 12 y 19°C , sugiriendo un proceso de meteorización supergénica bajo condiciones de clima templado. Además, la fuente de carbono resultó de la mezcla entre dos componentes de CO_2 , uno derivado de la disolución de las rocas carbonatadas de caja (fuente enriquecida en ^{13}C) y otro de la descomposición vegetal (fuente empobrecida en ^{13}C).
- La percolación de los fluidos meteóricos sucedió a lo largo del tres sistemas de fallas principales: la falla de San Jorge, la falla de Socovos y las fallas menores de dirección N-S, que muy probablemente se originaron debido a los estadios de compresión durante la orogenia Alpina. La percolación fue facilitada por los procesos de exhumación de las Zonas Externas de la Cordillera Bética que sucedieron desde el Mioceno tardío hasta la actualidad.

7.1. Guía para la exploración de yacimientos de Zn en la zona del Prebético

- Seleccionar áreas con dolomías de textura azucarada o barroca, susceptibles de estar formadas por procesos hidrotermales. La combinación entre estudios de campo, petrográficos e isotópicos de C y O, y en medida de los posible microtermométricos en inclusiones fluidas, sería la herramienta más útil para evaluar el origen hidrotermal o no de

los diferentes cuerpos dolomíticos y así discriminar las dolomías favorables a albergar mineralizaciones de Zn.

- Estudiar y explorar las dolomías asignadas a edad del Jurásica Medio que se localizan entre el bloque inferior de la falla del Alto Guadalquivir y el superior de la falla de Socovos. Algunas de ellas podrían haber sido formadas por eventos hidrotermales reemplazando carbonatos del Jurásico Superior al Cretácico Inferior, siendo susceptibles de albergar depósitos de Zn de interés económico.
- Buscar zonas oxidadas o depósitos de calaminas entre las fallas del Alto Guadalquivir y de Socovos. Al Oeste de las antiguas labores mineras, en el área de la Fuente de la Calentura, se han reconocido en superficie acumulaciones importantes de oxi-hidróxidos de Fe (véase capítulo 5), siendo esta zona susceptible de explorar.

7.2. Algunas propuestas de investigación futura

El trabajo realizado hasta el momento deja abiertos algunos aspectos que requerirían estudios detallados para poder comprender la evolución geológica de la zona. A continuación se proponen algunos:

- **Estudios tectonosedimentarios detallados.** Los estudios geológicos sugieren “a priori” que las fallas de dirección NE-SO, como la falla de San Jorge, las cuales afloran en la parte S de la falla de Socovos, constituyeron importantes estructuras tectónicas extensionales que controlaron la sedimentación durante el Albiense-Turonense. A pesar de ello, son muchos los autores (García-Hernández et al., 1980; De Ruig, 1992; Vera, 2001; Barbero y López-Garrido, 2006; entre otros) que indican que desde el Albiense hasta el Turonense el Prebético se encontraba en un régimen tectónico de post-extensión (margen pasivo). Por ello sería conveniente abordar un estudio tectonoestratigráfico detallado de los materiales del Albiense al Turonense a lo largo de la zona del Prebético Interno, con la finalidad de discernir el régimen tectónico de esta zona en esa época.

- **Estudio de las dolomías a lo largo de la falla de Alto Guadalquivir.**
Las dolomías del bloque inferior de la falla de Alto Guadalquivir-San Jorge han sido asignadas a edades del Jurásico Medio y, por lo tanto, como facies correspondientes al dominio del Prebético Externo (Fernández-Gianotti, 2001; García-Hernández et al., 2004). En la zona de Riópar se ha comprobado que estas dolomías son de origen hidrotermal y que afectan a calizas tanto del Jurásico Superior como del Cretácico Inferior, siendo así más afines con el dominio del Prebético Interno. Por lo tanto, un estudio detallado de estas dolomías que afloran a lo largo de la falla de Alto Guadalquivir revelaría si parte de ellas son o no dolomías hidrotermales hospedadas en el Jurásico Superior-Cretácico Inferior, siendo susceptibles de albergar mineralizaciones de Zn.
- **Determinación de la edad de las mineralizaciones.** Aunque se realizó un estudio isotópico de Sm/Nd en diferentes fases de dolomita con la finalidad de obtener una edad radiométrica (véase anexo 3), las composiciones obtenidas eran demasiado similares y no han permitido construir una isócrona fiable. Podrían probarse otros métodos radiométricos como el de Rb-Sr en esfalerita, que ha permitido datar la edad de los yacimientos MVT de Pine Point (Nakai et al., 1993) y Polaris (Christensen et al., 1995a) en Canadá, los depósitos del distrito de East Tennessee (Nakai et al., 1990; 1993) y del Upper Mississippi Valley (Brannon et al., 1992) en los Estados Unidos, así como los yacimientos de Blendevalle (Christensen et al., 1995b) a Australia y de Northern Eiffel (Schneider et al., 1999).
- **Modelización numérica de flujo de fluido, transferencia de calor y de solutos que involucre la mezcla de dos fluidos de diferente salinidad.**
Las simulaciones realizadas hasta el momento se han centrado en comprender el control tectónico y estructural para el flujo de fluido y transferencia de calor en la zona de Riópar, involucrando un único fluido de alta temperatura. Sería importante realizar simulaciones correspondientes a los posibles escenarios para la mezcla de fluidos propuestos por Navarro-Ciurana et al. (2016) así como un análisis exhaustivo de sensibilidad a los parámetros. Las modelizaciones numéricas pueden ayudar a discernir qué modelo es compatible con los

datos geológicos, geoquímicos y microtermométricos en la zona de Riópar.

- **Simulaciones numéricas 2D y 3D de transporte reactivo y precipitación de minerales de Zn-Fe-Pb y dolomita.** Una modelización geoquímica de interacción fluido-roca que involucre la precipitación de sulfuros y carbonatos podría ayudar a definir las condiciones químicas (pH, salinidad, concentración de metales, concentración de sulfato, concentraciones isotópicas, etc.) óptimas para la formación de los yacimientos de MVT en la zona de Riópar.
- **Comparativa del yacimiento MVT de Riópar con otros del margen del Mediterráneo Occidental.** En la zona mediterránea Occidental (Francia, España, Marruecos, Argelia y Túnez) se encuentran muchos depósitos MVT hospedados en rocas dolomitizadas del Jurásico y Cretácico (ej., Grandia et al., 2003; Velasco et al., 2003; Leach et al., 2006; Piqué et al., 2009; Bouabdellah et al., 2012; Bejaoui et al., 2013; Jemmali et al., 2013; Rddad y Bouhlel, 2016), que presentan muchas similitudes entre ellos. Existen datos paleomagnéticos en rocas Mesozoicas de diferentes cuencas del Mediterráneo Occidental, como la cuenca Vasco Cantábrica al N de la Península Ibérica, la cuenca de Cameros al NO del sistema Ibérico, así como en la cuenca de antepaís Atlásico de Marruecos, que insinúan que un evento de remagnetización ocurrió durante el Cretácico (Juárez et al., 1998; Osete et al., 2007; Soto et al., 2008; 2011; Torres-López et al., 2014; Moussaid et al., 2015). Se ha propuesto un origen químico ligado a la circulación de fluidos hidrotermales en las cuencas para estas remagnetizaciones. Coincidentemente, algunos de los yacimientos MVT han sido datados del Cretácico Superior al Terciario temprano, como el yacimiento de Cevénnes (Leach et al., 2001; Rouvier et al., 1995; 2001; Lewchuk et al., 1998) localizado al SE del Macizo Central Francés, o los depósitos del Maestrazgo (Grandia et al., 2000), localizados al E de la Península Ibérica. Se podría investigar la idea de un episodio de flujo de fluido y movilización de metales generadores de depósitos de tipo MVT simultáneo en las diferentes cuencas mesozoicas del Mediterráneo Occidental.

- **Estudio sobre la movilización de metales tóxicos durante la formación del yacimiento de calamina.** Las esfaleritas del yacimiento de tipo MVT en la zona de Riópar están caracterizadas por abundantes elementos traza, algunos de ellos con concentraciones relativamente importantes como es el caso del Cd (véase capítulo 4). Concentraciones anómalas de Cd en el medio (ríos, acuíferos, suelos, etc.) pueden conllevar importantes problemas medioambientales, puesto que es un metal pesado de muy alta peligrosidad, dada su elevada capacidad de acumulación en los organismos y su fuerte toxicidad (Galán-Huertos y Romero-Baena, 2008). Un aspecto a resolver es si durante el proceso de meteorización y oxidación del yacimiento de MVT, el Cd fue liberado al medio o asimilado en la estructura cristalina de las distintas fases de carbonatos de Zn. Otro aspecto a resolver es si la oxidación y meteorización que sufren actualmente los depósitos de Zn-(Fe-Pb) pueden conllevar un impacto medioambiental en suelos y aguas superficiales y subterráneas. De este modo, estudios geoquímicos de elementos traza en suelos, así como a lo largo del sistema hidrológico del Río Mundo que atraviesa las inmediaciones de las antiguas labores mineras, permitiría descifrar si la zona de Riópar y las zonas adyacentes del Parque Natural de los Calares del Mundo y de la Sima presentan problemas de contaminación por metales pesados de alta toxicidad.

7.3. Referencias

- Bejaoui, J., Bouhlef, S., Cardellach, E., Canals, À., Perona, J., Piqué, À., 2013.** Mineralization and fluid inclusion studies of the Aptian carbonate-hosted Pb-Zn-Ba ore deposits at Jabel Hamra, Central Tunisia. *J. Geochem. Explor.* **128**, 136-146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.02.001>
- Bouabdellah, M., Sangster, D.F., Leach, D.L., Brown, A.C., Johnson, C.A., Emsbo, P., 2012.** Genesis of the Touissit-Bou Bekker Mississippi Valley-Type district (Morocco-Algeria) and its relationships to the Africa-Europe collision. *Econ. Geol.* **107**, 117-146. <http://dx.doi.org/10.2113/econgeo.107.1.117>
- Brannon, J.C., Podosek, F.A., McLimans, R.K., 1992.** A Permian Rb-Sr age for sphalerite from the Upper Mississippi zinc-lead district, Wisconsin. *Nature* **356**, 509-511. <http://dx.doi.org/10.1038/356509a0>
- Christensen, J.N., Halliday, A.N., Leight, K.E., Randell, R.N., Kesler, S.E., 1995a.** Direct dating of sulfides by Rb-Sr: a critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb

- deposit. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 5191-5197. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00345-2](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(95)00345-2)
- Christensen, J.N., Halliday, A.N., Vearncombe, K.E., Randell, J., Kesler, S.E., 1995b.** Testing models of large-scale crustal fluid flow using direct dating of sulfides: Rb-Sr evidence for early dewatering and formation of MVT deposits, Canning Basin, Australia. *Econ. Geol.* **90**, 877-884. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.90.4.877>
- Fernández-Gianotti, J., Perucha, M.A., Benito, M.I., Rodríguez-Estrella, T., Nozal, F., Gómez-Fernández, J.J., Meléndez, J.J., Aragón, R., Hornero, J., 2001.** Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 866 (Yeste). *I.G.M.E Mem.*, 48 pp.
- Galán-Huertos, E., Romero-Baena, A., 2008.** Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Macla* **10**, 48-60.
- García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Vera, J.A., 2004.** El Prebético del sector central y afloramientos más occidentales. In: Geología de España (Vera, J.A. ed.). *S.G.E e I.G.M.E.*, pp. 363-372.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., Banks, D.A., 2003.** Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat Basin, Eastern Spain: fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Econ. Geol.* **98**, 933-954. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.5.933>
- Grandia, F., Asmerom, Y., Getty, S., Cardellach, E., Canals, À., 2000.** U-Pb dating of MVT ore-stage calcite: implications for fluid flow in a Mesozoic extensional basin from Iberian Peninsula. *J. Geochem. Explor.*, **69-70**, 377-380. [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00030-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00030-3)
- Jemali, N., Souissi, F., Carranza, E.J.M., Vennemann, T.W., 2013.** Sulfur and lead isotopes of Guern Halfaya and Bou Grine deposits (Domes zones, northern Tunisia): Implications for source of metals and timing of mineralization. *Ore Geol. Rev.* **54**, 17-28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.04.005>
- Juárez, M.T., Lowrie, W., Osete, M.L., Meléndez, G., 1998.** Evidence of widespread Cretaceous remagnetisation in the Iberian Range and its relation with the rotation of Iberia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **160**, 729-743. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00124-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00124-1)
- Leach, D., Macquar, J.C., Lagneau, V., Leventhal, J., Emsbo, P., Premo, W., 2006.** Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposits at Trèves, Cévennes region of southern France. *Geofluids* **6**, 24-44. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1468-8123.2006.00126.x>
- Leach, D.L., Premo, W., Lewchuk, M., Henry, B., Le Goff, M., Rouvier, H., Macquar, J.C., Thibieroz, J., 2001.** Evidence for Mississippi valley-type lead-zinc mineralization in the Cévennes region, southern France, during Pyrenees Orogeny. En: Piestrzynski, A. (ed.), Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. *Proceedings of the 6th Biennial SGA-SEG Meeting, Cracow, Poland* **6**, 157-160.
- Lewchuk, M.T., Rouvier, H., Henry, B., Macquar, J.C., Leach, D.L., 1998.** Paleomagnetism of Mississippi Valley-type mineralization in southern France and Cenozoic orogenesis. *European Geophysical Society XXIII General Assembly, Nice, France.*
- Moussaid, B., Villalaín, J.J., Casas-Sainz, A., El Ouardi, H., Oliva-Urcía, B., Soto, R., Román-Berdiel, T., Torres-López, S., 2015.** Primary vs. secondary curved fold axes: deciphering the origin of the Ait Attab syncline (Moroccan High Atlas) using paleomagnetic data. *J. Struct. Geol.* **70**, 65-77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsg.2014.11.004>
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., 2016.** Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain). *Mar. Pet. Geol.* **71**, 310-328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.01.005>
- Nakai, S., Halliday, A.N., Kesler, S.E., Jones, H.D., Kyle, 1990.** Rb-Sr dating of sphalerites from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley-type ore deposits. *Nature* **346**, 354-357. <http://dx.doi.org/10.1038/346354a0>

- Nakai, S., Halliday, A.N., Kesler, S.E., Jones, H.D., Kyle, Lane, T.E., 1993.** Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits. *Geochem. Cosmochim. Acta* **57**, 417-427. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90440-8](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(93)90440-8)
- Osete, M.L., Villalaín, J.J., Palencia, A., Sandoval, J., García-Dueñas, V., 2004.** New paleomagnetic data from the Betic Cordillera: Constraints on the timing and the geographical distribution of tectonics rotations in southern Spain. *Pure and Applied Geophysics* **161**, 701-722.
- Piqué, À., Canals, À., Disnar, J.R., Grandia, F., 2009.** In situ thermochemical sulfate reduction during ore formation at Itxaspe Zn-(Pb) MVT occurrence (Basque-Cantabrian basin, Northern Spain). *Geologica Acta* **7**, 431-449.
- Rddad, L., Bouhlef, S., 2016.** The Bou Dahar Jurassic carbonate-hosted Pb-Zn-Ba deposits (Oriental High Atlas, Morocco): Fluid-inclusion and C-O-S-Pb isotope studies. *Ore Geol. Rev.* **72**, 1072-1087. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.08.011>
- Rouvier, H., Henry, B., Le Goff, M. (1995):** Regional remagnetization and Mesozoic levels containing 'Mississippi Valley Type' deposits: the southern border of the French Massif Central. *XXI IUGG General Assembly*, Boulder.
- Rouvier, H., Henry, B., Macquar, J.C., Leach, D.L., Le Goff, M., Thibiéroz, J., Lewchuk, M., 2001.** Réaimantation régionale éocène, migration de fluides et minéralisations sur la bordure cévenole (France). *Bull. Soc. Geol. Fr.* **172**, 503–16.
- Schneider, J., Haack, U, Ulrich, F., 1999.** Direct Rb-Sr dating of sandstones-hosted sphalerites from stratabound Pb-Zn deposits in the Northern Eifel, NW Rhenish Massif, Germany. En: Stanley, C.J. (ed.), *Mineral Deposits: Processes to Processing. Proceedings of 5th Biennial SGA Meeting and 10th Quadrennial IAGOD Symposium, London*, 1287-2290.
- Soto, R., Villalaín, J.J., Casas-Sainz, A.M., 2008.** Remagnetizations as a tool to analyze the tectonic history of inverted sedimentary basins: A case study from the Basque-Cantabrian basin (north Spain). *Tectonics* **27**, TC1017, 1-16 <http://dx.doi.org/10.102C1865D10.1029/2007TC002208>
- Soto, R., Casas-Sainz, A.M., Villalaín, J.J., 2011.** Widespread Cretaceous inversion event in northern Spain; evidence from subsurface and paleomagnetic data. *J. Geol. Soc. Lond.* **168**, 899-912. <http://dx.doi.org/10.1144/0016-76492010-072>
- Torres-López, S., Villalaín, J.J., Casas, A.M., El Ourdi, H., Moussaid, B., Ruiz-Martinez, V.C., 2014.** Widespread Cretaceous secondary magnetization in the High Atlas (Morocco). A common origin for the Cretaceous remagnetization in the western Tethys?. *J. Geol. Soc. Lond.* **171**, 673-687. <http://dx.doi.org/10.1144/jgs2013-107>
- Velasco, F., Herrero, J.M., Yusta, I., Alonso, J.A., Seeblo, I., Leach, D., 2003.** Geology and geochemistry of the Reocín Zinc-Lead deposit, Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Econ. Geol.* **98**, 1371-1396. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.7.1371>

