

# Alteración diferencial de las rocas volcánicas ácidas en el sector de Riotinto, Faja Pirítica Ibérica

*Differential alteration of acid volcanic rocks in the Riotinto area, Iberian Pyrite Belt, Spain*

Teodosio Donaire, Manuel Toscano, Alfonso Valenzuela, Manuel Jesús González-Roldán y Emilio Pascual.

Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas, s./n. 21071 Huelva. donaire@uhu.es.

## ABSTRACT

Regional hydrothermal alteration of rhyolitic rocks from the Odiel area, Iberian Pyrite belt, Spain, has been assessed through geochemical study. Disregarding volcanic facies, all rhyolites have similar immobile trace element contents. However, they show a contrasting hydrothermal alteration on currently used alteration plots: volcanoclastic rocks mainly plot as albitized rocks, whereas coherent rocks plot as weakly altered rocks. Also, a sharp contrast is shown between regional and focused, VHMS-related alteration trends. Differences in the degree of regional alteration between volcanoclastic and coherent rocks are to be related to contrasting permeability, resulting in different water-rock ratios during hydrothermal processes. Accordingly, coherent rocks are to be preferred as least-altered samples for mass balance and other geochemical purposes.

**Key words:** Hydrothermal alteration, geochemistry, rhyolites, Iberian Pyrite Belt, Spain.

Geogaceta, 48 (2010), 147-150  
ISSN: 0213-683X

Fecha de recepción: 15 de febrero de 2010  
Fecha de revisión: 21 de abril de 2010  
Fecha de aceptación: 28 de mayo de 2010

## Introducción

El rasgo más importante y llamativo de la Zona Surportuguesa (ZSP) del Macizo Ibérico es la abundancia de depósitos minerales de sulfuros masivos (volcanic-hosted massive sulphides, VHMS), que se localizan en su parte central, conocida como Faja Pirítica Ibérica (FPI). Esos depósitos están relacionados en espacio y tiempo con vulcanismo bimodal ligado a procesos de *rifting* y emplazado en un medio submarino (Leistel *et al.*, 1998).

Tanto el entorno geodinámico del vulcanismo como el medio submarino en el que se generan las rocas volcánicas y las mineralizaciones asociadas implican la posibilidad de diversos procesos de alteración, en parte ligados al propio vulcanismo o a procesos más tardíos, como diagénesis y metamorfismo regional de muy bajo grado. Las alteraciones más importantes en las rocas de la FPI son hidrotermales y están relacionadas con circulación de fluidos bajo el fondo marino, la cual ocurre inmediatamente después del emplazamiento de las propias rocas volcánicas y está ligada al elevado gradiente geotérmico que implica el entorno de *rift* y al emplazamiento sucesivo de nuevos pulsos magmáticos. En general

en la FPI se han distinguido dos tipos de alteración hidrotermal: una alteración regional (o metamorfismo hidrotermal, Barriga, 1983), que afecta a todas las rocas del Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) prácticamente sin excepción, y una alteración focalizada, más intensa, que se localiza a muro de las masas de sulfuros masivos (Sáez *et al.*, 1996). Los caracteres y distribución de la alteración focalizada ligada a los depósitos de sulfuros masivos son aspectos fundamentales del estudio de estos últimos.

En muchos casos resulta difícil distinguir los cambios mineralógicos y químicos

relacionados con los dos procesos hidrotermales descritos. Sólo en algunos estudios de detalle se han caracterizado por separado, por ejemplo basándose en la diferente composición de fases minerales estables en los dos tipos de alteración (Barriga, 1983; Ribeiro da Costa, 1996; Almodóvar *et al.*, 1998).

En este artículo presentamos una primera base para la estimación geoquímica cualitativa de la intensidad de la alteración hidrotermal regional en las rocas ígneas riolíticas de la FPI en función de sus litofacies volcánicas, para lo cual se ha elegido un área alejada de masas de

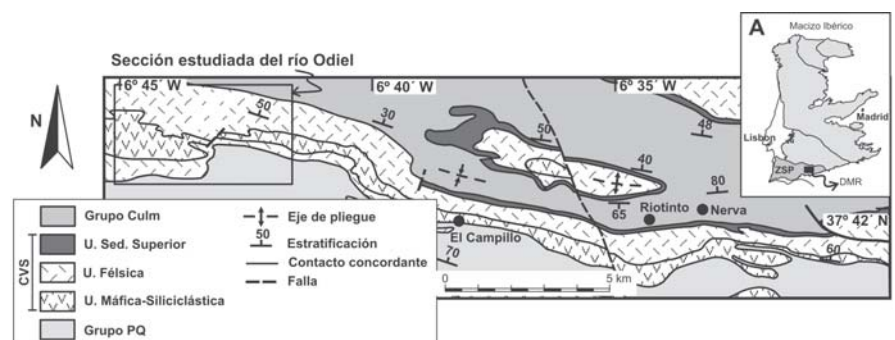


Fig. 1.- Contexto geológico del Distrito Minero de Riotinto mostrando la localización del área estudiada del río Odiel. Modificado de IGME, 1982.

Fig. 1.- Sketch map of the Riotinto Mining District showing the location of the studied area in the Odiel River, modified from IGME, 1982.

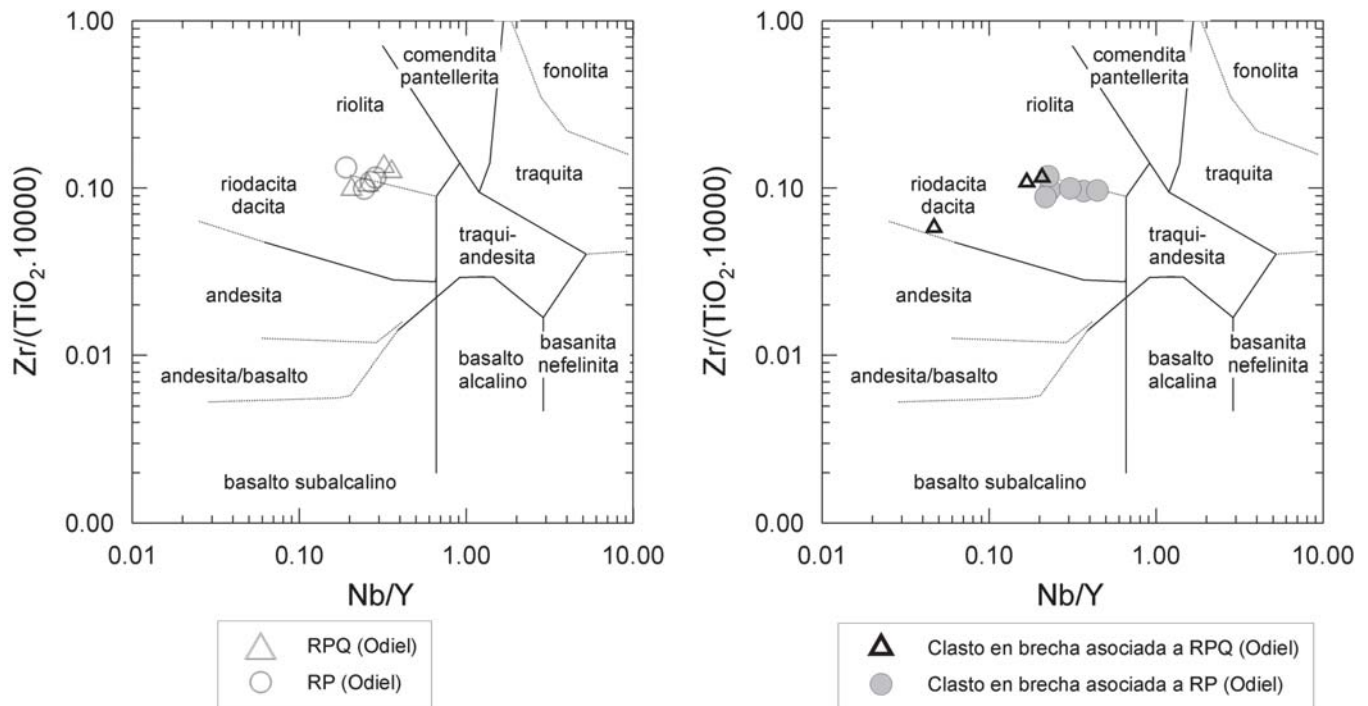


Fig. 2.- Diagrama Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y (de Winchester and Floyd, 1977). RPQ: riolita con fenocristales de plagioclasa y cuarzo, RP: riolita con fenocristales de plagioclasa.

Fig. 2.- Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y diagram (after Winchester and Floyd, 1977). RPQ: plagioclase-quartz-phyric rhyolite; RP: plagioclase-phyric rhyolite.

sulfuros masivos donde se pueda descartar la actividad hidrotermal focalizada. Además hemos comparado la alteración de esas rocas con la de muestras procedentes de zonas de *stockwork* del área de Riotinto, para intentar discriminar en términos geoquímicos ambos tipos de alteración.

Mostramos que las diferencias en la intensidad de alteración regional de las rocas volcánicas, para una misma composición original, se relacionan con la facies volcánica correspondiente. Por tanto, nuestro estudio puede constituir una guía para seleccionar las muestras de menor alteración que puedan usarse para ulterior estudio geoquímico del vulcanismo, o bien en el de las alteraciones ligadas a los depósitos minerales.

### Contexto Geológico

La FPI forma parte de de la Zona Surportuguesa del Suroeste Ibérico. De muro a techo, la secuencia litoestratigráfica de la FPI fue subdividida por Schermerhorn (1971) en las siguientes unidades: a) Grupo PQ, que es una secuencia monótona de pizarras y cuarcitas del Devónico superior; b) CVS, constituido por rocas ígneas bimodales, rocas siliciclásticas y, en menor proporción, rocas sedimentarias de origen químico, en el que encajan todos los yacimientos minerales de sulfuros masivos y

Mn; y c) Grupo Culm, formado por una secuencia turbidítica de pizarras y grauwacas de edad carbonífera. Todos estos materiales de la FPI han sufrido al menos tres fases de deformación varisca (Ribeiro y Silva, 1983).

Las rocas volcánicas del CVS incluyen tanto rocas ácidas (dacitas y riolitas) como básicas. Aunque atribuido a un entorno de arco por algunos autores (Lécolle, 1977; Routhier *et al.*, 1980; Onézime *et al.* 2003), su carácter bimodal (Simancas, 1983; Munhà, 1983), con rocas básicas toleíticas dominantes y algunas de afinidad moderadamente alcalina (Thiéblemont *et al.*, 1998) es más comúnmente atribuido a un entorno de *rift*, interpretación más consistente con el entorno geológico general y con la escasez de rocas andesíticas. Las rocas ígneas se emplazan en un entorno predominantemente submarino, tanto en condiciones volcánicas como subvolcánicas. En cada uno de los dominios de la FPI se reconocen diversos tipos de coladas de lava y depósitos piroclásticos (Valenzuela *et al.*, 2001).

El área estudiada se localiza en la parte central de la FPI española, dentro de la unidad Riotinto-Nerva (IGME, 1999). Dentro de esta unidad, se ha elegido la zona del río Odiel (Fig. 1) porque en ella hay afloramientos continuos escasamente deformados, en los cuales se puede reconstruir la secuencia estratigráfica con detalle.

### Petrografía

Aparte de volúmenes importantes de rocas básicas, que constituyen la parte inferior de la secuencia estratigráfica del río Odiel, en el área afloran extensamente rocas ácidas dacíticas y riolíticas. Nuestro trabajo se centra en las rocas riolíticas por dos razones: son las más extensamente representadas en el área de estudio y su composición puede ser comparada con la de las rocas huésped de los sulfuros masivos del área de Riotinto.

Las rocas riolíticas del área del río Odiel forman dos secuencias, en las que alternan rocas coherentes (lavas y sills) con rocas vulcanoclásticas. En cada secuencia, rocas de diferentes litofacies muestran unos mismos caracteres mineralógicos y petrográficos. Con este criterio hemos distinguido dos asociaciones de facies riolíticas sucesivas, denominadas respectivamente *riolitas con fenocristales de plagioclasa* y *riolitas con fenocristales de plagioclasa y cuarzo*. La distinción petrográfica y de campo entre ambas asociaciones se ha confirmado además por criterios geoquímicos que no son el objeto de este trabajo.

Los procesos de alteración hidrotermal regional que afectan a ambos grupos son similares. En los dos casos, la albitización de los fenocristales de plagioclasa es dominante, acompañada de formación de carbona-

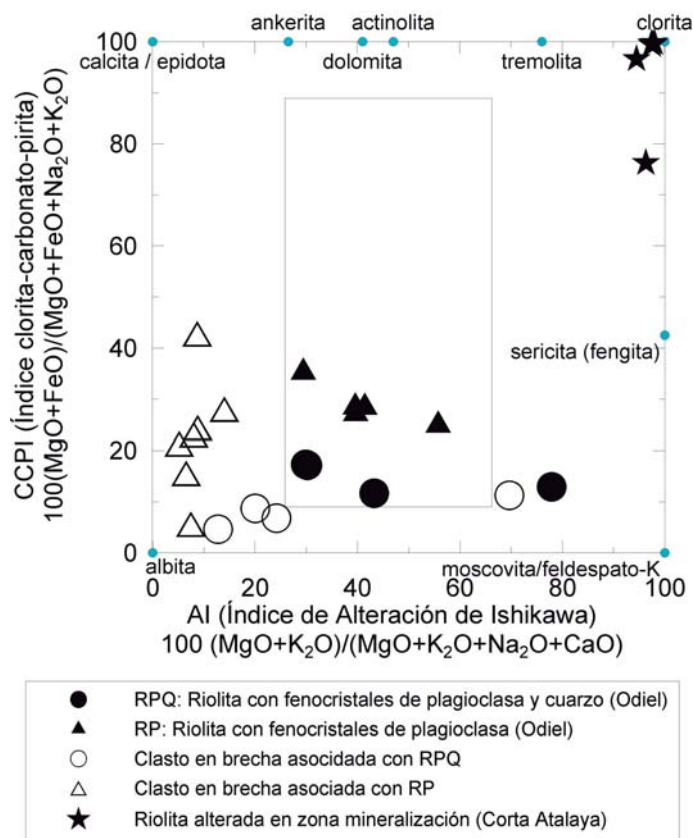


Fig. 3.- Diagrama de alteración AI-CCPI (de Large *et al.*, 2001).

Fig. 3.- AI-CCPI alteration box plot (after Large *et al.*, 2001).

tos y epidota en cantidades variables, en tanto que la clorita aparece en pseudomorfos, probablemente procedentes de biotita, y localmente como parte de la matriz de las rocas. Dicha matriz es comúnmente rica en sílice, con cantidades variables de sericita, albita, carbonatos, epidota y opacos. La albitización sistemática de la plagioclasa es un rasgo general de todo el vulcanismo de la FPI, en la cual las muestras con plagioclasa cálcica son extremadamente raras (Thiéblemont *et al.*, 1998).

### Geoquímica de la alteración regional

En el área estudiada, como en otras de la FPI, la mayor parte de los datos químicos muestran un alto grado de dispersión relacionada con los procesos de alteración ligados a circulación hidrotermal. Así sucede con elementos móviles tales como CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Rb, Sr y Ba. Sin embargo, la representación de los datos de rocas coherentes y de fragmentos de rocas vulcanoclásticas en el diagrama Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y de Winchester y Floyd (1977), basado en elementos inmóviles, confirma la composición riolítica de las rocas estudiadas, así como la equivalencia composicional de las rocas coherentes y de los fragmentos de las rocas vulcanoclásticas (Fig. 2).

En consecuencia, esta semejanza geoquímica puede ser utilizada para eva-

luar los diferentes efectos que produce la alteración regional en rocas coherentes y vulcanoclásticas de composición semejante, puesto que dichos efectos no pueden derivar de una distinta composición de partida de las rocas. Para evaluar estas diferencias se ha utilizado en primer lugar el diagrama bivalente AI-CCPI de Large *et al.* (2001), que se basa en la representación de los parámetros AI y CCPI, que permiten estimar el tipo de alteración y sugerir sus posibles causas.

El índice AI (Ishikawa *et al.*, 1976) es útil en procesos de alteración con destrucción de plagioclasa, y valores altos del índice son consistentes con la proximidad a zonas mineralizadas. Sin embargo, no distingue la alteración carbonatada. Además, no siempre distingue entre alteración sericítica y clorítica. Por esta razón, el diagrama bivalente utilizado introduce además el parámetro CCPI, cuyos altos valores implican altas concentraciones de Fe y Mg, propias de zonas de alteración clorítica ligadas a *stockwork* en depósitos VHMS. El uso combinado de los dos parámetros define además un área de mínima alteración (*Alteration box plot*, Large *et al.*, 2001). La figura 3 muestra la posición de rocas vulcanoclásticas y coherentes del área del río Odiel en el diagrama AI-CCPI, junto con muestras del halo de alteración clorítica de Riotinto (zona de *stockwork* de corta Atalaya).

El examen de dicho diagrama muestra, en primer lugar, que los parámetros AI-CCPI correspondientes a los clastos de las rocas vulcanoclásticas y a las facies volcánicas coherentes contrastan netamente: estas últimas se representan dentro del cuadrado de mínima alteración, mientras que los clastos caen fuera del sector de alteración mínima, con bajos valores de AI y CCPI. Esta diferencia indica que la alteración hidrotermal regional es más intensa en las rocas vulcanoclásticas debido a su mayor permeabilidad y porosidad, en tanto que la dispersión de los elementos móviles es más limitada en rocas coherentes.

El patrón geoquímico de las rocas regionales, tanto coherentes como vulcanoclásticas, es además completamente distinto del de las rocas riolíticas de los halos de *stockwork* del área de Riotinto: estos últimos se caracterizan por valores próximos a 100, tanto de AI (Ribeiro da Costa, 1996) como de CCPI. Se trata, por lo tanto, de alteraciones cloríticas típicas. En cambio, la alteración regional, especialmente reflejada en los fragmentos de las rocas vulcanoclásticas, corresponde a un patrón de albitización-cloritización, probablemente relacionado con interacción de roca volcánica y agua marina a temperaturas bajas (*sensu* Large *et al.*, 2001).

Para confirmar el carácter de la alteración hidrotermal deducido a partir de los parámetros AI-CCPI se ha utilizado también el diagrama álcalis/alumina propuesto por Davies y Whitehead (2006). Usando una aproximación numérica diferente, este diagrama (Fig. 4) muestra en primer lugar, que las rocas riolíticas coherentes del área del Odiel tienen composiciones similares a las de rocas riolíticas no alteradas generadas en entornos geodinámicos diversos (Davies y Whitehead, 2006), resultado consistente con la proyección de esas mismas rocas dentro del cuadrado de menor alteración de Large *et al.* (2001). Los fragmentos de rocas vulcanoclásticas se sitúan de nuevo fuera del campo composicional de las riolitas no alteradas, con muy altas razones Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se confirma así el mayor grado de alteración de las rocas vulcanoclásticas, consistente esencialmente en albitización. En este diagrama destaca también el diferente tipo y grado de alteración de las muestras de la zona de *stockwork* de Riotinto, todas ellas con muy bajos contenidos Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, consistentes con su alteración clorítica.

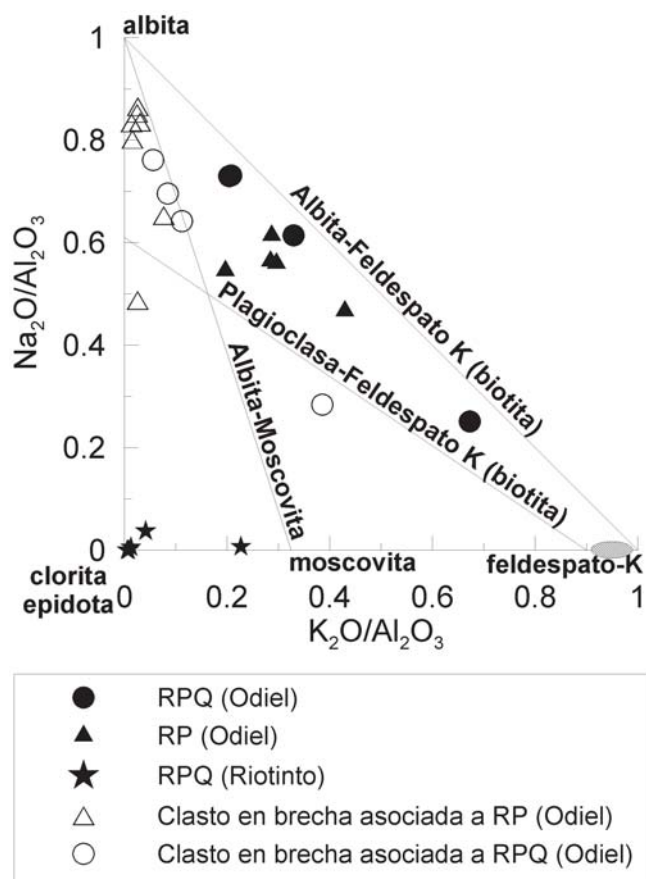


Fig. 4.- Diagrama de razones molares  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (de Davies y Whitehead, 2006)

Fig. 4.  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio plots (after Davies and Whitehead, 2006)

## Conclusiones

De acuerdo con los datos presentados, la intensidad de la alteración regional en las rocas riolíticas del área del río Odiel varía según su litofacies. Así, pese a su aparente uniformidad petrográfica (todas las litofacies volcánicas contienen plagioclasa albitizada), las facies vulcanoclásticas muestran parámetros químicos de alteración que indican un mayor efecto de la actividad hidrotermal regional, en tanto que las litofacies coherentes han preservado en mayor grado su quimismo. La mayor permeabilidad de las formaciones vulcanoclásticas puede explicar esta diferencia: los depósitos vulcanoclásticos mostrarían mayor grado de alteración hidrotermal regional que las facies coherentes asociadas debido a una mayor relación agua/roca, consecuencia de su mayor permeabilidad y porosidad primaria. Los diagramas utilizados distinguen además netamente esta alteración regional de la relacionada con yacimientos de tipo VHMS.

Por último, el reconocimiento del distinto grado de alteración de rocas coherentes y vulcanoclásticas permite concluir que, en futuros estudios geoquímicos en la FPI, el muestreo geoquímico deberá centrarse en las facies volcánicas coherentes al menos en

dos casos: uno, para estudio geoquímico de detalle del vulcanismo; otro, en estudios de balance de masas relacionados con la alteración clorítica ligada a depósitos de sulfuros masivos. Este aspecto es especialmente relevante porque el problema mayor de este tipo de análisis no es tanto el sistema de cálculo elegido cuanto la selección de los precursores o muestras menos alteradas (Davies y Whitehead, 2006). En el caso de la FPI, parece claro que en la selección de dichas muestras, y a pesar de la similitud petrográfica entre rocas vulcanoclásticas y coherentes, deben preferirse estas últimas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a los revisores Eric Marcoux e Isabel S. Ribeiro da Costa sus comentarios y sugerencias. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación BTE2003-04354, así como por la Junta de Andalucía (Grupo de Investigación RNM-198 del P.A.I.). Este trabajo es una contribución al proyecto IGCP-UNESCO 502.

## Referencias

Almodóvar, G.R., Saéz R., Pons J., Maestre, A., Toscano, M. y Pascual, E. (1998). *Mineralium Deposita*, 33, 111-136.

- Barriga, F.J.A.S. (1983). *Hydrothermal metamorphism and ore genesis at Aljustrel, Portugal*. Doctoral Thesis, Univ. of Western Ontario, Canada, 386 p.
- Davies, J.F. y Whitehead, R.E. (2006). *Exploration and Mining Geology*, 15, 75-88.
- IGME (1982) *Síntesis geológica de la Faja Piritica del SO de España*. Serv. Publ. Ministerio de Industria y Energía, España, 98,105 p.
- IGME (1999). *Mapa Geológico de España 1:25000, hoja 938-IV*.
- Ishikawa, Y., Sawaguchi, T., Iwaya, S. y Horiuchi, M. (1976). *Mining Geology*, 26, 105-117.
- Large, R.R., Gemmel, J.C., Paulick, H. y Huston, D.L. (2001). *Economic Geology*, 96, 957-971.
- Lécolle, M. (1977). *La ceinture sud-ibéro-Africaine: un exemple de province à amas sulfures volcano-sédimentaires*. Thesis Univ. of Paris, 613 p.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thieblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G.R., Pascual, E. y Sáez, R. (1998). *Mineralium Deposita*, 22, 2-30.
- Munhá, J. (1983). En: *The Carboniferous of Portugal* (M.J. Lemos de Sousa y J.T. Oliveira, Eds). Mem. Serv. Geol. Portugal, 29, 39-81.
- Onézime, J., Charvet, M., Faure, J.-L., Bourdier y Chauvet, A. (2003). *Tectonics*, 22(4), doi:10.1029/2002TC001387.
- Ribeiro da Costa, I. M. S. (1996). *Efeitos mineralógicos e geoquímicos da alteração mineralizante em rochas vulcánicas de Rio Tinto, Faixa Piritosa Ibérica, Espanha*. Tese de Mestrado, Univ. de Lisboa, Portugal, 200 p.
- Ribeiro, A. y Silva J.B. (1983). En: *The Carboniferous of Portugal* (M.J. Lemos de Sousa y J.T. Oliveira, Eds). Mem. Serv. Geol. Portugal, 29, 83-89.
- Routhier, P., Aye, F., Boyer, C., Lécolle, M., Molière, P., Picot, P. y Roger, G. (1980). *Mémoire du BRGM*, 94, 265 p.
- Sáez, R., Almodóvar, G.R. y Pascual, E. (1996). *Ore Geology Reviews*, 11, 429-451.
- Schermerhorn, L.J.G. (1971). *Boletín Geológico y Minero de España*, 82, 238-268.
- Simancas, J.F. (1983). *Geología de la extremidad oriental de la Zona Sud-portuguesa*. Tesis Doctoral, Univ. de Granada, 439 p.
- Thieblemont, D., Pascual, E. y Stein, G. (1998). *Mineralium Deposita*, 33, 98-110.
- Valenzuela, A., Donaire, T. y Pascual, E. (2001). *Geogaceta*, 32, 131-134.
- Winchester, J.A. y Floyd, P.A. (1977). *Chemical Geology*, 20, 325-343.