



Caracterización del medio supergénico en el yacimiento Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca, SW Iberia. Redistribución de metales base y PGE.

*Characterization of the supergene zone in the Aguablanca Ni-Cu-(PGE) deposit, SW Iberia.
Redistribution of base-metals and PGE.*



eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DPTO. DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA

TESIS DOCTORAL

Caracterización del medio supergénico en el yacimiento Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca, SW Iberia. Redistribución de metales base y PGE.

Characterization of the supergene zone in the Aguablanca Ni-Cu-(PGE) deposit, SW Iberia. Redistribution of base-metals and PGE.

Memoria presentada por

SAIOA SUÁREZ BILBAO

para optar al Grado de Doctor en Geología con Mención Europea

Director:

Prof. FRANCISCO VELASCO ROLDÁN

CARACTERIZACIÓN DEL MEDIO SUPERGÉNICO EN EL YACIMIENTO Ni-Cu-(PGE) DE AGUABLANCA, SW IBERIA. REDISTRIBUCIÓN DE METALES BASE Y PGE.

Memoria presentada por Saioa Suárez Bilbao para optar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas con Mención Europea. Universidad del País Vasco (Lejona, 2011).

RESUMEN

Se presenta el estudio mineralógico y geoquímico del medio supergénico desarrollado en el yacimiento ortomagmático de sulfuros Ni-Cu-(PGE, elementos del grupo del platino) de Aguablanca, SW España. Se trata de un depósito de edad Viseense asociado a una brecha magmática verticalizada que encaja en gabros y gabronoritas de la zona norte del Complejo Plutónico de Santa Olalla (Zona de Ossa-Morena). Los recursos totales de este depósito son inferiores a las 20 Mt, con una concentración aproximada de 0.66% Ni, 0.46% Cu, 0.47 g/t PGE y 0.13 g/t Au. Sin embargo, representa un yacimiento único en su categoría en todo el SW de Europa. Además, tanto su posición geotectónica, como el modo de emplazamiento de la mineralización, hacen de Aguablanca un depósito excepcional a nivel mundial.

En superficie, tanto las rocas encajantes como la mineralización de sulfuros, han sufrido los efectos del proceso de meteorización. Por un lado, las litologías gabroicas del Stock de Aguablanca han desarrollado extensas cubiertas de suelo ferruginoso, resultado de la alteración diferencial que exhiben en profundidad. Esta alteración es variable a través del depósito según la litología y el tipo de mineralización asociada a las rocas. Por el contrario, los afloramientos de gossan derivados de la alteración supergénica de los sulfuros, se limitan a las zonas centrales de la brecha magmática donde la mineralización más masiva se encuentra parcialmente expuesta.

Se ha examinado, desde un punto de vista edafológico y de exploración, el proceso de meteorización que sufren las rocas gabroicas del Stock de Aguablanca en torno a los cuerpos mineralizados. Los perfiles de suelo lítico formados en las zonas de alta ley del depósito han desarrollado un horizonte medio que representa una barrera geoquímica natural para el Ni, Cu y en menor medida para los PGE. Las propiedades fisicoquímicas únicas de este horizonte en la vertical del regolito, como son su carácter arcilloso, hidromorfía temporal y grado de retención de metales, han permitido catalogar este nivel como un indicador de la presencia de la mineralización.

El estudio de la química mineral en estos perfiles de suelo, incluyendo el uso del HRTEM, ha revelado que la fracción filosilicatada juega un papel muy importante en la retención de los metales incorporados a las soluciones superficiales tras la alteración de los sulfuros. La clorita (clinocloro niquelífero) y la serpentina (nepouita) son las principales fases portadoras de Ni y Cu (hasta 9 wt.% CuO y 44 wt.% NiO). Sin embargo, se ha observado una distribución desigual de los metales entre las

distintas fases filosilicatadas de Ni-Cu, así como diferencias en el proceso de captura de los metales. Estas irregularidades parecen ser dependientes tanto de las condiciones locales del medio de alteración, como de las propias fases receptoras. Su estudio ha permitido distinguir dos mecanismos para la retención de metales base: (i) incorporación de Ni²⁺ y Cu²⁺ en posiciones octaédricas de la estructura, y (ii) formación de nanopartículas de Cu nativo y de compuestos intermetálicos de Ni-(Fe-Cu), vía reducción, y a la escala de grano. Destaca la importancia de la detección de estos compuestos metálicos, ya que suponen una proporción muy importante de los metales retenidos en los regolitos del área de Aguablanca.

Por otro lado se han examinado las características de la alteración de los sulfuros semimasivos en las zonas más superficiales de los cuerpos mineralizados. Este proceso ha permitido la formación de un gossan con signatura de Ni-Cu-PGE en afloramientos de escasa potencia y a favor de fracturas. El gossan está dominado por fases estables de Fe (goethita, hematites y *limonita*), pero a nivel textural es complejo y evidencia una formación en distintas etapas. Presenta una evolución variable, con una parte superficial de máxima oxidación que se ha denominado *Upper Gossan*, y una parte basal donde se preservan mejor las texturas y mineralogía originales de la roca (*Lower Gossan*). La geoquímica revela contenidos altos en Fe₂O₃ (hasta 81 wt.%), Ni+Cu (hasta 2.4 wt.%) y una concentración media de PGE muy significativa (~ 5000 ppb). Ésta última procede en parte de los abundantes relictos de minerales del grupo del platino (PGM) preservados en el gossan, además de los óxidos e hidróxidos de PGE neoformados, que han sido objeto de un análisis pormenorizado en este trabajo.

El estudio de la evolución de los PGM mediante el uso combinado de SEM-EDS y LA-ICP-MS ha permitido documentar por primera vez la distribución completa de los PGE en un ambiente de oxidación tipo gossan. Se ha observado una secuencia de fracturación y alteración *in situ* de los PGM, con la formación de compuestos de PGE variablemente oxidados y PGE-hidróxidos, así como la incorporación y dispersión progresiva de los PGE a través de las fases que constituyen el gossan. Se ha corroborado la mayor movilidad del Pd (junto con Cu, Bi y Te) respecto al Pt (y el resto de PGE: Rh, Ir, Ru, Os), especialmente en el *Upper Gossan*. El balance entre los procesos de erosión y oxidación en el gossan, parece favorecer la formación de PGE-óxidos en vez de aleaciones de PGE, típicas en otros depósitos superficiales como son los de tipo placer.

Esta investigación contribuye al conocimiento de los procesos que afectan a la movilidad, distribución y retención del Ni, Cu y PGE durante el ciclo exogénico en depósitos de sulfuros magmáticos. Aporta criterios diagnósticos para la exploración e identificación de indicios mineros en litologías similares a las del yacimiento de Aguablanca.

Palabras Clave: Zona de Ossa-Morena • Aguablanca • sulfuros Ni-Cu-(PGE) • meteorización • suelos • horizonte diagnóstico B • clorita niquelífera • nepouita • Cu nativo • compuestos intermetálicos Ni-(Fe-Cu) • oxidación de sulfuros • gossan • PGM • PGE-óxidos

CHARACTERIZATION OF THE SUPERGENE ZONE IN THE AGUABLANCA Ni-Cu-(PGE) DEPOSIT, SW IBERIA. REDISTRIBUTION OF BASE-METALS AND PGE.

A thesis submitted by Saïoa Suárez in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Earth Science with European Mention to the University of The Basque Country (Lejona, 2011).

ABSTRACT

The present dissertation reports on the mineralogical and geochemical key features of the supergene zone at the Aguablanca orthomagmatic Ni-Cu-(PGE, platinum-group elements) sulphide deposit, SW Iberia. This is a Visean deposit related to an ore breccia zone hosted by gabbros and gabbronorites at the northeastern area of the Santa Olalla Plutonic Complex (Ossa-Morena Zone, Iberian Massif). The measured mineral resources of the Aguablanca project were reported in 2003 as < 20 Mt at an average grade of 0.66% Ni, 0.48% Cu, 0.50 g/t PGE (combined), 0.13 g/t Au and 0.02% Co. Although a relative small deposit, Aguablanca is the only significant example of Ni-Cu mineralization in SW Europe. Besides, the unusual geodynamic context for this type of ore (within the more mafic rocks in an active continental margin, and as an exotic, magmatic subvertical breccia) reveals an exceptional deposit related to a polyphase and syntectonic magmatic activity.

At surface, both the host rocks and the sulphide mineralization have undergone an intense weathering process. On the one hand, the gabbroic lithologies of the Aguablanca Stock have developed extensive ferruginous soil covers. These result from the differential alteration of the rocks, which cause the formation of several soil horizons at depth. This horizonation varies throughout the minesite depending on both the parent gabbroic rocks and the related type of mineralization. Conversely, true gossan outcrops resulted from the subaerial alteration of the Ni-Cu ores are restricted to the central breccia zone, where the poorly exposed, massive mineralization occurs.

This study has examined the gabbroic rocks affected by weathering in the surroundings of the orebodies from an edaphological and mining exploration point of view. The lithic soils profiles formed throughout the ore-grade areas have developed a subsurficial horizon that acts as an effective, natural geochemical barrier for Ni and Cu (\pm PGE). The unique physicochemical features of this horizon downprofiles, such as the clay texture, temporary hydromorphy, and the degree of base-metals retained, allow considering this layer as a guide to mineralization.

The mineral chemistry of the soil profiles has been reviewed, including the use of high-resolution transmission electron microscope among other techniques. This study has revealed that the phyllosilicate fraction plays an important role in retaining the base-metals incorporated into surficial solutions after the dissolution of the Ni-Cu-ores. Chlorite (nickeliferous clinocllore) and serpentine (nepouite) arise as the main Ni- and Cu-bearing silicates within soils (up to 9 wt.% CuO and 44 wt.%

NiO), whereas other sheet silicates (e.g. smectite, vermiculite, corrensite, phlogopite, talc) play a subordinate role in this retention (< 4 wt.% NiO or CuO). However, these sheet-silicates have undergone variable metal-retention processes, which seem to depend not only on the low-temperature conditions at the deposit, but also on the state of structural stability of the host phases. At least two different mechanisms were involved in this metal-retention: (i) Structural replacement. Ni²⁺ and Cu²⁺ ions from groundwater solutions have variably occupied octahedral sites in the structure of the weathered, inherited sheet silicates, and the newly formed clay minerals; and (ii) Wide formation of submicroscopic native Cu particles and Ni-(Cu±Fe)-intermetallic compounds. These particles occur as inclusions that may have formed at the grain scale and most likely via metal reduction processes. This part of the study emphasizes the importance of the Cu-, but also Ni-rich metallic compounds when evaluating the base-metals distribution in sheet silicate-rich levels, as they may represent an important fraction of the metals captured.

In addition, this work goes through the supergene alteration of semimassive sulphides at the shallowest parts of the Aguablanca orebodies. This process has formed an *in situ* Ni-Cu-PGE-enriched true gossan that occurs as irregular and relatively thin outcrops. Besides, leakage gossanous material locally appears filling fractures that crosscut the rocks. The Aguablanca gossan mostly comprises stable Fe-phases (goethite, hematite, and *limonite*), which reflect complex textural relationships and evidence the gossan formation in several distinct stages. The gossan maturity is variable at depth, and has been divided into: (i) *the Upper Gossan*, strongly leached and mainly composed of massive goethite and rare inherited phases; and (ii) the immature *Lower Gossan*, in which original textures and mineralogy are better preserved (including relic sulphides). The geochemistry of the gossan reveals high contents in Fe₂O₃ (up to 81 wt.%) and Ni+Cu (up to 2.4 wt.%), together with an outstanding concentration of total PGE (up to ~5000 ppb). These PGE come to some extent from the relic platinum-group minerals (PGM) preserved within the gossan, but also from the newly formed PGE-bearing oxides and hydroxides, which have been a major object of study.

A combination of the characterization of PGE in host PGM, using scanning electron microscopy, and measurement of PGE at lower concentrations in host iron oxides, using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), has allowed the total distribution of the PGE within a gossan to be documented. This study has revealed: (i) a complete *in situ* alteration of the PGM, including the breakdown of the more stable PGM and the subsequent formation of a wide range of PGE-oxides and hydroxides, and (ii) incorporation and dispersion of PGE into the ferruginous supergene products that constitute the gossan. The balance of weathering to erosion in this gossan seems to have favored the formation of PGE-oxides instead of PGE-alloys, as typically occurs in soils or placer deposits.

This research adds to the understanding of the processes that affect the mobility and distribution of Ni, Cu and PGE during the exogenic cycle in magmatic sulphide deposits. It provides diagnostic criteria for the exploration and identification of potential mineral resources similar to Aguablanca, thus supporting future mine exploration surveys.

Keywords: Ossa-Morena Zone • Aguablanca • Ni-Cu-(PGE) sulphides • weathering • soils • argic B diagnosis horizon • nickeliferous chlorite • nepouite • native Cu • intermetallic Ni-(Fe-Cu) • oxidation • gossan • PGM • PGE-oxides

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Francisco Velasco, director de esta tesis, y de toda mi trayectoria en Geología en realidad. Él me ha soportado hasta el infinito (y más allá...); y yo, he tenido el lujo de contar con todo su conocimiento, su motivación y su apoyo en la elección de algunos derroteros de esta tesis. Mis más sinceros agradecimientos.

A toda la gente del Dpto. de Mineralogía y Petrología de la UPV/EHU, siempre ahí para echar una mano. Gracias en especial a José Miguel Herrero e Iñaki Yusta (responsable de gran parte de la XRF de este trabajo). También a Javier Arostegi por su ayuda con la mineralogía de arcillas, y a Manu Carracedo, Luis Eguíluz, José Luis Gálvez, Idoia Landea y Raquel García. De los "SGIker", muchas gracias a Javi Sangüesa, Gabriel López y Sergio Fernández; parece que los tres siguen cuerdos...

Aprovecho para agradecer el apoyo técnico de los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (MICINN, GV/EJ, FSE). Gracias también a la gente de Río Narcea Recursos S.A. en la mina de Aguablanca. Siempre han puesto todas las facilidades y el material necesario a nuestra disposición. Muchas gracias en especial a Manuel Mesa, César Martínez y Enrique Martínez.

Una parte muy importante de este trabajo se ha realizado entre las Universidades de Granada y Cardiff (UK). Así que hay mucha gente con la que estoy en deuda y a la que quiero dar un gigante "Gracias":

Al Profesor Fernando Nieto, del Dpto. de Mineralogía y Petrología de la UGR y CSIC, por su participación en este trabajo, paciencia, y continuada ayuda en estos años. El trabajo con él en Granada no hubiese sido posible sin la colaboración de D. Agustín Rueda Torres, Isabel Nieto, José Damián Montes, Juan de Dios Bueno y por supuesto, María del Mar Abad e Isabel Guerra, que se involucraron al cien por cien con la parte de microscopía electrónica. Gracias también a Blanca Bauluz (UNIZAR) por su cercanía, y por su ayuda en la preparación de algunas muestras.

A todo el Dpto. de Edafología y Química Agrícola de la Facultad de Ciencias de la UGR, por acogerme como uno más en esa gran familia que es. La puerta me la abrieron el Profesor Carlos F. Dorronsoro y Francisco J. Martín, partes implicadas en este trabajo. No es un secreto que la estancia en Granada ha sido una de las etapas más bonitas de la tesis; aprendí muchísimo y además me llevé dos regalos que se llaman Olga Nieto y María Díez.

I am extremely grateful to Hazel M. Prichard for her collaboration, supervision, and hard work on the study of PGM and "UPGM" during and much after my stay at the Cardiff University. It has been a privilege to work with her (thanks to Lorena Ortega for allowing me to contact her). The other basic pillars of this part of the thesis were Peter C. Fisher and Iain McDonald, essential for the SEM and LA-ICP-MS studies. In addition, I would like to thank Thomas Oberthür (BGR) and Fernando Tornos (IGME) for the motivation and their numerous contributions to this work. Many thanks to the postgraduate students I met at the School of Earth and Ocean Sciences, especially Sarah, Jwad and Luca. Grazie à Giovanna della Porta per la sua ospitalità e per tutti i momenti condivisi a Cardiff.

Tengo que agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión de la Beca de Postgrado para la Formación de Profesorado Universitario, así como las Ayudas para Estancias Breves que han hecho posible estas colaboraciones.

A nivel más personal, quiero agradecer a todos los compañeros de la UPV/EHU con los que he compartido el día a día en estos años; con mención especial a mi grupo del tupper-room (Aratz, Blanca, Lidia y Ruth). Gracias también a Sergio por estar siempre ahí, y a Javi, Rubén, Iñaki, Cris y Amaia, compañeros de despacho en algunas temporadas. Y por supuesto, gracias a Ana, Egoitz y a Xabi...además de mis amigos, habéis sido "mi escala" y "mis instrucciones en Castellano"; con eso creo que digo todo. Mil gracias.

Fuera del ambiente universitario cuento con el mejor equipo. Gracias a mis amigas de siempre: Ane, Eider, Eva, Gentza, Ille, Irune y María, y respectivas parejas/familias. Han sido mi apoyo y compañía incondicional, incluso en las "vueltas rapiditas". Gracias también a Miguel, Teresa, Peio, Irati, Fran e outros familiares, Néstor & family, Eva, Carlos, Germán y Adelaida por su cariño, interés y comprensión; y a Hugo, Alex y Martina por su inmensa alegría.

Mis máximos agradecimientos no pueden ser sino para mi familia: mis padres José y Elena, mi hermano Ignacio y mi amoma Angelines. Ellos son mi fuerza y les debo todo. También son para Javi, mi compañero de viaje, y quien se ha encargado de caminar por mí en muchísimos momentos (lo intentaré, pero tanto aguante no se paga con nada). Gracias a todos por sufrirme y aún así quererme tanto; esta tesis es vuestra. Y con vuestro permiso, se la dedico de todo corazón a José Suárez Alberdi, mi Norte... No pude conseguir el "tiempo sin tiempo"; pero sigo silbando, fuerte fuerte...

Gracias.



ÍNDICE

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

1. PRESENTACIÓN	1
2. YACIMIENTOS MAGMÁTICOS Ni-Cu ± PGE	2
3. ALTERACIÓN SUPERGÉNICA EN DEPÓSITOS Ni-Cu-(PGE)	9
3.1. Alteración de los Sulfuros Metálicos. Zonación y Procesos	9
3.2. Evaluación de Gossans Ni-Cu-(PGE)	19
3.3. Dispersión de la Alteración	25
4. OBJETIVOS	27

CAPÍTULO II. EL YACIMIENTO DE SULFUROS MAGMÁTICOS Ni-Cu-(PGE) DE AGUABLANCA.

1. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA	29
2. DESCUBRIMIENTO Y ANTECEDENTES	29
3. ENCUADRE GEOLÓGICO	32
3.1. La Cadena Varisca	32
3.2. El Macizo Ibérico	34
3.3. Zona de Ossa-Morena	34
- Sucesión Estratigráfica	
- Estructura y Deformación	
- Metamorfismo	
- Magmatismo	

3.4. El Complejo Ígneo de Santa Olalla.....	43
- Cuerpos Plutónicos	
- Geoquímica del Complejo	
- Edad y Emplazamiento	
4. MINERALIZACIÓN DE AGUABLANCA.....	49
4.1. Magmática.....	49
4.2. Post-magmática.....	54
5. METALOGENIA.....	55
6. ALTERACIÓN SUPERGÉNICA DEL DEPÓSITO.....	62

CAPÍTULO III. EL PROCESO DE METEORIZACIÓN EN EL STOCK DE AGUABLANCA.

RESUMEN/ ABSTRACT.....	63
1. INTRODUCCIÓN.....	65
2. CONTEXTO EDAFOLÓGICO.....	66
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	71
3.1. Muestreo.....	71
3.2. Descripción de los perfiles en campo.....	72
3.3. Preparación de muestras para análisis.....	73
3.4. Determinaciones analíticas de los horizontes.....	74
3.5. Estudio mineralógico de los perfiles.....	77
- Muestra total (< 2mm)	
- Fracción filosilicatada (< 2mm y > 2µm)	
- Arcillas (< 2µm)	
3.6. Micromorfología.....	84
3.7. Química Mineral y Análisis Geoquímico.....	84
4. PERFILES DE SUELO. ESTUDIO EDAFOLÓGICO.....	85
4.1. Características Generales.....	85
4.2. Descripción del Perfil de Suelo.....	88
- Horizonación	
- Propiedades Físicoquímicas del Suelo	

5. DESCRIPCIÓN MINERALÓGICA DE LOS PERFILES DE SUELO. QUÍMICA MINERAL.....	95
5.1. Mineralogía Residual.....	95
5.2. Mineralogía Secundaria.....	102
5.3. Contenido en Metales Base.....	104
6. MICROMORFOGRAFÍA Y MICROMORFOLOGÍA.....	106
7. GEOQUÍMICA.....	113
8. DISCUSIÓN.....	119
8.1. Formación del horizonte diagnóstico B _{tg}	
8.2. Barrera geoquímica: retención de Ni y Cu	
9. CONSIDERACIONES FINALES/ CONCLUDING REMARKS.....	126

CAPÍTULO IV. FASES PORTADORAS DE Ni-Cu EN LOS PERFILES REGOLÍTICOS DE AGUABLANCA.

RESUMEN/ABSTRACT.....	129
1. INTRODUCCIÓN.....	131
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	132
3. ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES FILOSILICATOS DE Ni-Cu.....	136
3.1. Clorita.....	136
3.2. Serpentina.....	148
3.2. Esmeclita.....	157
3.3. Vermiculita.....	164
3.4. Corrensitita.....	165
3.5. Otras Fases Asociadas.....	170
3.5.1. Flogopita	
3.5.1. Talco	
4. DISCUSIÓN.....	174
4.1. Incorporación de Metales Base.....	175
4.2. Secuencia de Sorción de Metales Base.....	178
4.3. Formación de Partículas de Cobre y Níquel.....	180
- Inclusiones de Cu nativo	

- Partículas de Ni-(Fe-Cu)

5. CONSIDERACIONES FINALES / CONCLUDING REMARKS	182
---	-----

CAPÍTULO V. EL GOSSAN Ni-Cu-(PGE) DE AGUABLANCA. MINERALES DEL GRUPO DEL PLATINO.

RESUMEN/ ABSTRACT	185
1. INTRODUCCIÓN.....	187
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	188
3. EL GOSSAN DE AGUABLANCA	190
3.1. Mineralogía y Petrografía	191
- Relictos de sulfuros y productos de alteración	
- Fases ferruginosas principales	
- Mineralogía accesorio	
3.2. Geoquímica del Gossan	209
- Distribución de los PGE en el gossan	
4. MINERALES DE PGE EN EL GOSSAN.....	217
4.1. PGM Poco Alterados: Arseniuros y Telururos de PGE	226
4.2. PGM Parcialmente Oxidados.....	228
4.3. Óxidos e Hidróxidos de PGE	229
4.4. Óxidos de Fe o Cu portadores de Pt-Pd	231
5. ANÁLISIS CON LA-ICP-MS.....	236
6. BALANCE DE MASAS DE Pt y Pd: Estimación de su distribución en el gossan	241
7. CONTROLES GEOQUÍMICOS PARA LA DISTRIBUCIÓN DE Pt-Pd y LA FORMACIÓN DE ÓXIDOS DE PGE EN EL GOSSAN	245
7.1. Diagramas Pourbaix	245
7.2. Comportamiento del Pt y Pd durante la alteración progresiva en Aguablanca	248
8. DISCUSIÓN	250
8.1. PGM en el gossan de Aguablanca.....	250
8.2. Dispersión de los PGE en el gossan de Aguablanca	252

- Movilidad de los PGE y del Cu	
8.3. Aleaciones de PGE vs. Óxidos de PGE. Estado de la cuestión.....	253
- Aleaciones tempranas: magmáticas e hidrotermales	
- Aleaciones asociadas a procesos de serpentinización	
- Aleaciones en lateritas y depósitos aluviales	
- Óxidos de PGE en gossans–Aguablanca	
9. CONSIDERACIONES FINALES/ CONCLUDING REMARKS.....	257
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	259
REFERENCIAS	267
APÉNDICES	CD adjunto

Capítulo III

III.1. Estimación semicuantitativa de la mineralogía en los perfiles de suelo de Aguablanca.

III.2. Descripción de perfiles de suelo representativos del depósito de Aguablanca (según la "Guía para la Descripción de Suelos", FAO 1977).

III.3. Análisis de difracción de rayos-X (muestra total y fracción < 2 µm) representativos de los horizontes de suelo desarrollados en el depósito de Aguablanca.

III.4. Análisis químico de la mineralogía en los horizontes de suelo de Aguablanca mediante EMPA y SEM-EDS.

III.5. Geoquímica de los perfiles de suelo en el depósito de Aguablanca.

Capítulo IV

IV.1. Resumen del Capítulo IV como artículo publicado en la revista European Journal of Mineralogy.



En esta publicación se presenta sólo la primera página del manuscrito. El artículo completo se puede obtener en: <http://www.schweizerbart.de/journals/ejm>

Referencia: Suárez S, Nieto F, Velasco F, Martín FJ (2011). Serpentine and chlorite as effective Ni-Cu sinks during weathering of the Aguablanca sulphide deposit (SW Spain). TEM evidence for metal-retention mechanisms in sheet silicates. *European Journal of Mineralogy* 23(2): 179–196.

IV.2. Microanálisis AEM de filosilicatos en los perfiles regolíticos del depósito de Aguablanca.

Capítulo V

V.1. Resumen del Capítulo V como artículo publicado en la revista Mineralium Deposita.



En esta publicación se presenta sólo la primera página del manuscrito. El artículo completo se puede obtener en: <http://www.springerlink.com/content/100445/>

Referencia: Suárez S, Prichard HM, Velasco F, Fisher PC, McDonald I (2010). Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni–Cu deposit, SW Spain. *Mineralium Deposita* **45(4)**: 331–350.

- V.2. Análisis EMPA de los relictos de sulfuros preservados en el dominio de alteración del depósito de Aguablanca.
- V.3. Análisis EMPA de la mineralogía principal en el gossan.
- V.4. Análisis SEM-EDS de la mineralogía accesoria en el gossan.
- V.5. Geoquímica del gossan de Aguablanca.
- V.6. Análisis LA-ICP-MS en las muestras de gossan.
- V.7. Balance de masas para el Pt y Pd en las muestras de gossan. Estimación de la dispersión de Pt y Pd.



CAPÍTULO I

Introducción

INTRODUCCIÓN

1. PRESENTACIÓN

Existe un gran número de yacimientos minerales a escala global que contienen cantidades variables de níquel, cobre y elementos del grupo del platino (PGE). Sin embargo, la mayoría de los depósitos económicos de Ni se encuentran principalmente en dos ambientes geológicos muy diferentes:

- 1) en concentraciones magmáticas de sulfuros, como depósitos primarios resultado de la segregación de un líquido sulfurado a partir de magmas mantélicos máficos y ultramáficos (Naldrett 2004).
- 2) en lateritas niquelíferas, como depósitos residuales formados por la meteorización intensa de rocas ultramáficas en zonas (sub)-tropicales (Elias 2002).

En total hay 21 países que explotan este tipo de depósitos, con Rusia, Indonesia, Canadá y EE.UU. a la cabeza. España es la incorporación más reciente a esta lista con la producción del depósito magmático de Aguablanca en el Sur de Extremadura (USGS 2010). Desde finales del siglo XIX, el 60% de la producción mundial del Ni y metales base asociados procede de la explotación de los sulfuros, frente al escaso 40% que se extrae de las zonas de enriquecimiento supergénico. Aunque estas zonas secundarias representan el 70% de los recursos terrestres de Ni, el procesamiento de la mena ha sido tradicionalmente mucho más costoso que el de los sulfuros (e.g. BGS 2008; Elias 2002).

Sin embargo las lateritas, gossans, e incluso los suelos adyacentes o depósitos de tipo placer asociados, no sólo son de antiguo medios potencialmente importantes para el aprovechamiento de Ni, Cu o metales nobles. Representan, además, un punto de referencia único para la prospección minera, permitiendo localizar y evaluar la posible mineralización de la que provienen, o bien, discriminar falsos indicios (e.g. Taylor & Eggleton 2001). El progresivo agotamiento de las reservas de sulfuros, la previsión de demanda de metales como Ni, Cu y PGE, y la mejora en la metalurgia de las zonas de alteración, exigen un conocimiento cada vez más exhaustivo del ciclo exogénico en los diferentes depósitos. Los objetivos prioritarios en este caso son el mejor aprovechamiento económico de estas zonas secundarias y una exploración minera más efectiva a partir de ellas.

Desde esta perspectiva se ha realizado el estudio del medio supergénico en el depósito de sulfuros Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca. La finalidad del trabajo que se presenta ha sido obtener nuevos datos sobre la evolución mineralógica y fisicoquímica de los perfiles de alteración, y sobre el comportamiento del Ni, Cu y los PGE con la progresiva alteración en este tipo de depósitos.

El yacimiento de Aguablanca se descubrió en 1993 tras la detección de una anomalía geoquímica de Ni asociada a los afloramientos de gossan, y desde 2005, con el comienzo de la producción de la mina, representa la única fuente de Ni en todo el W de Europa. Se trata de un depósito pequeño en comparación con otros yacimientos Ni-Cu-(PGE) de categoría *world class*. Los recursos totales se evaluaron en 17 Mt @ 0.66% Ni, 0.46% Cu, 0.47 g/t PGE para una ley de corte del 0.2% Ni (RNGM Annual Report 2003). En la actualidad la mina se encuentra en la segunda fase de explotación y cuenta con unas reservas de 7.4Mt @ 0.6% Ni y 0.5% Cu y una producción en el 2010 de 7,500t Ni y 6,500t Cu (Lunding Mining 2010). No obstante, las similitudes de Aguablanca con la mayoría de depósitos económicos de Ni, y más aún sus diferencias (al estar relacionado con un plutonismo calcoalcalino y localizado en zona de margen activo) o el potencial de las áreas vecinas, han hecho de este yacimiento un objeto primordial en la investigación geológico-minera, a la cual, pretende contribuir esta memoria.

2. YACIMIENTOS MAGMÁTICOS Ni-Cu±PGE

GÉNESIS. La formación de depósitos de sulfuros magmáticos Fe-Ni-Cu-PGE comprende cuatro fases críticas (e.g. Arndt et al. 2005; Naldrett 1989 a, b, 2004):

- (1) Formación de un magma parental máfico-ultramáfico por fusión parcial en zonas del manto que se encuentran a elevada temperatura. Este magma debe contener metales suficientes, ser capaz de separarse del residuo sólido y ascender a través de la astenosfera y litosfera.
- (2) Interacción del magma parental con las rocas a favor de las cuales asciende, lo que supone procesos de pérdida de temperatura, cristalización fraccionada e hibridación o contaminación del magma (e.g. Cawthorn 2002; Irvine 1975; Li et al. 2001; Naldrett & Von Gruenewaldt 1989; Wendlandt 1982). Estos mecanismos conducen a la sobresaturación en S del magma y a la formación y posterior segregación de un fundido sulfurado inmiscible que coexistirá en equilibrio con el magma silicatado.
- (3) Interacción dinámica del líquido sulfurado con masas mayores de magma silicatado. Este proceso incrementa el contenido en metales del líquido sulfurado, especialmente el de los elementos fuertemente calcófilos (Ni, Cu, Co, PGE, Au).
- (4) Acumulación del líquido sulfurado rico en metales en cantidades suficientes para formar un depósito económico de Ni-Cu-PGE.

Los magmas parentales máficos-ultramáficos ascienden hacia la corteza gracias a su menor densidad en comparación con las rocas mantélicas que los engloban. Al alcanzar la corteza

pueden quedar retenidos en cámaras magmáticas (niveles de discontinuidad de densidad) y cristalizar como cuerpos intrusivos profundos. También pueden superar la cámara magmática y ascender y solidificar en niveles superiores de la corteza, o bien extruir en superficie como coladas de lava. La mayoría de los magmas parentales contienen pequeñas cantidades de Ni, Cu y PGE, y cantidades variables pero minoritarias de S. Durante el ascenso a la corteza, es frecuente que el magma incorpore S de los materiales adyacentes (Ripley 1981, 1986), lo que permite alcanzar la sobresaturación en S y la segregación posterior de un líquido sulfurado inmisible. En otros casos es posible que la sobresaturación de S se deba a un cambio en la composición del magma sin necesidad de aportes externos de S (Leshner & Campbell 1993).

En el proceso de segregación, el líquido sulfurado incorpora de manera preferente los elementos calcófilos, y el magma silicatado que coexiste en equilibrio queda rápidamente empobrecido en ellos (Campbell & Barnes 1984; Naldrett 1981, 1989c; Rajamani & Naldrett 1978). Debido a los procesos de fraccionamiento interno que sufre el magma sulfurado ya segregado a lo largo de su evolución, los metales se distribuyen según su coeficiente de reparto entre una solución sólida monosulfurada rica en Fe y Ni (*Fe-Ni-mss*, que en la mayoría de los casos suele incluir Ni, Os, Ir, Ru y Rh), y un líquido sulfurado residual (*Cu-Fe-iss*, solución sólida intermedia, enriquecida en Cu, Au, Pd, Pt) (Hawley 1965; Naldrett et al. 1982; Naldrett 2004; Li et al. 1996). Los sulfuros y PGM formados representarán así productos de la recristalización y exsolución de estas fases de mayor temperatura.

Muchos depósitos Ni-Cu-PGE incluyen menas con una concentración de metales muy superior a la esperada para la pequeña cantidad de magma que representan las intrusiones encajantes (Campbell & Naldrett 1979; Naldrett 1989a; Naldrett 1992). Esto sugiere que fundidos sulfurados previamente acumulados interactúan con mayores volúmenes de magma silicatado, de los que captarían más Ni, Cu y PGE. Este proceso parece tener lugar por la inyección de nuevos pulsos de magma a favor de los túneles de lava y conductos magmáticos que solidifican para formar las coladas o intrusiones en las que encaja la mineralización (Arndt et al. 2005; Hawkerworth et al. 1995; Leshner & Campbell 1993; Lightfoot et al. 1997; Naldrett 1999; Naldrett et al. 1992, 1995 1996; Ripley et al. 2003).

Para que un magma sulfurado constituya un depósito económico es preciso que se concentre de forma abundante en zonas restringidas del sistema magmático (Naldrett & Duke 1980). En el caso de intrusiones máficas-ultramáficas estratificadas es habitual la acumulación gravitatoria del líquido sulfurado en la base de la cámara magmática siguiendo el modelo de "bolas de billar" (Naldrett 1973). En el caso de sistemas más dinámicos, como en conductos de alimentación de magmas, la acumulación de sulfuros más importante suele darse en las zonas de entrada o zonas más anchas de los conductos, donde se ralentiza la velocidad de flujo (Li & Naldrett 1999; Leshner & Groves 1986; de Bremond d'Ars et al. 2001). Otros trabajos en depósitos como Jinchuan (China; Tang 1995), Aguablanca (España; Tornos et al. 2001), Vammala (Finlandia; Papunen & Vormo 1985), Noril'sk (Rusia; Kunilov 1994, Stekhin 1994) y Voisey's Bay (Canadá; Li & Naldrett 1999), han mostrado que las menas masivas o brechificadas en estos depósitos transgreden localmente a sus rocas encajantes. Las menas serían inyectadas como pulsos separados de líquido sulfurado o brechas ricas en sulfuros a su posición actual, cerca o en la base de las intrusiones encajantes, y a favor de deformaciones a lo largo de grandes fallas o por el

colapso del techo de cuerpo magmático diferenciado en profundidad. De forma alternativa, estas relaciones transgresivas también se explican por la movilización de magmas sulfurados aún fundidos, durante reajustes estructurales alrededor de las intrusiones encajantes (Arndt et al. 2005). La forma en la que los sulfuros son transportados desde donde se originan hasta donde se emplazan es un aspecto crítico en los depósitos Ni-Cu-PGE. Todo apunta a que la mayor capacidad de un magma para formar un depósito económico Ni-Cu-PGE depende más de su habilidad para interactuar con las rocas corticales durante el transporte, que de su contenido original en Ni, Cu o PGE.

La asociación final de sulfuros típica en estos depósitos puede incluir: pirrotita (Fe_{1-x}S), pentlandita [$(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$] y calcopirita (FeCuS_2), con menores proporciones de magnetita (Fe_3O_4), pirita (FeS_2), millerita (NiS), haezlewoodita (Ni_3S_2), violarita (FeNi_2S_4), bornita (Cu_3FeS_4), cubanita (CuFe_2S_3), arseniuros y sulfarseniuros de Ni como niquelina (NiAs), maucherita ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$) y miembros de la solución sólida cobaltita-gersdorffita (CoAsS-NiAsS), así como una asociación variable de minerales del grupo del platino (PGM).

CLASIFICACIÓN E INTERÉS ECONÓMICO. Los depósitos Ni-Cu±PGE están presentes en todos los continentes (Fig. 1), pero sólo hay 142 depósitos o distritos mineros con más de 100,000 t de Ni. El 42% de los recursos globales provienen de dos de ellos: Noril'sk (Siberia, Rusia; Kunilov 1994) y Sudbury (Ontario, Canadá; Lesher & Thurston 2002, Szentpeteri et al. 2002) (Fig. 2). La tipología de estos depósitos es muy variada por la diversidad de contextos geotectónicos de los cuerpos máficos-ultramáficos a los que se asocian, y por el amplio rango de edades de formación (e.g. Eckstrand & Hulbert 2007; Eckstrand 1995; Hoatson et al. 2006; Lesher 2004; Naldrett 1997, 2004, y referencias). La mayoría están relacionados con dos eventos metalogénicos globales, en el Neocarcaico (~2705–2690 Ma) y Paleoproterozoico (~1920–1840 Ma). Otros eventos importantes representados por depósitos de menor tonelaje están datados en ~3000–2875 Ma y durante el Pérmico-Triásico (~270–230 Ma), aunque no es el caso del depósito de Aguablanca (~335-338 Ma Tornos et al. 2006; ~341 Ma, Romeo et al. 2006) (Fig. 3).

Los depósitos Ni-Cu±PGE se pueden dividir en dos grandes grupos:

(1) DEPÓSITOS Ni-Cu-(PGE). Son las formaciones más características de la segregación magmática y son ricas en sulfuros (20-90% de la mena), con el Ni como principal producto económico (entre 0.2–2% y 8% Ni en sulfuros, Naldrett 2004). El Cu puede aparecer como producto económico o como sub-producto con Co, PGE y Au. Los depósitos de sulfuros Ni-Cu-(PGE) se pueden dividir de forma esquemática en base a su contexto geológico en los siguientes subtipos (e.g. Hoatson et al. 2006 y referencias) (Fig. 3):

➤ **Asociados a cráteres de impacto.** Constituyen depósitos únicos, derivados del magma producido por impacto meteorítico. El único ejemplo conocido es el distrito de **Sudbury**. El impacto tuvo lugar hace 1850 ± 1 Ma (Krogh et al. 1984) y produjo un cráter de ~200 Km de diámetro. El espesor total del complejo ígneo formado es de unos 2.5 Km y encaja la segunda reserva mundial más importante de Ni.

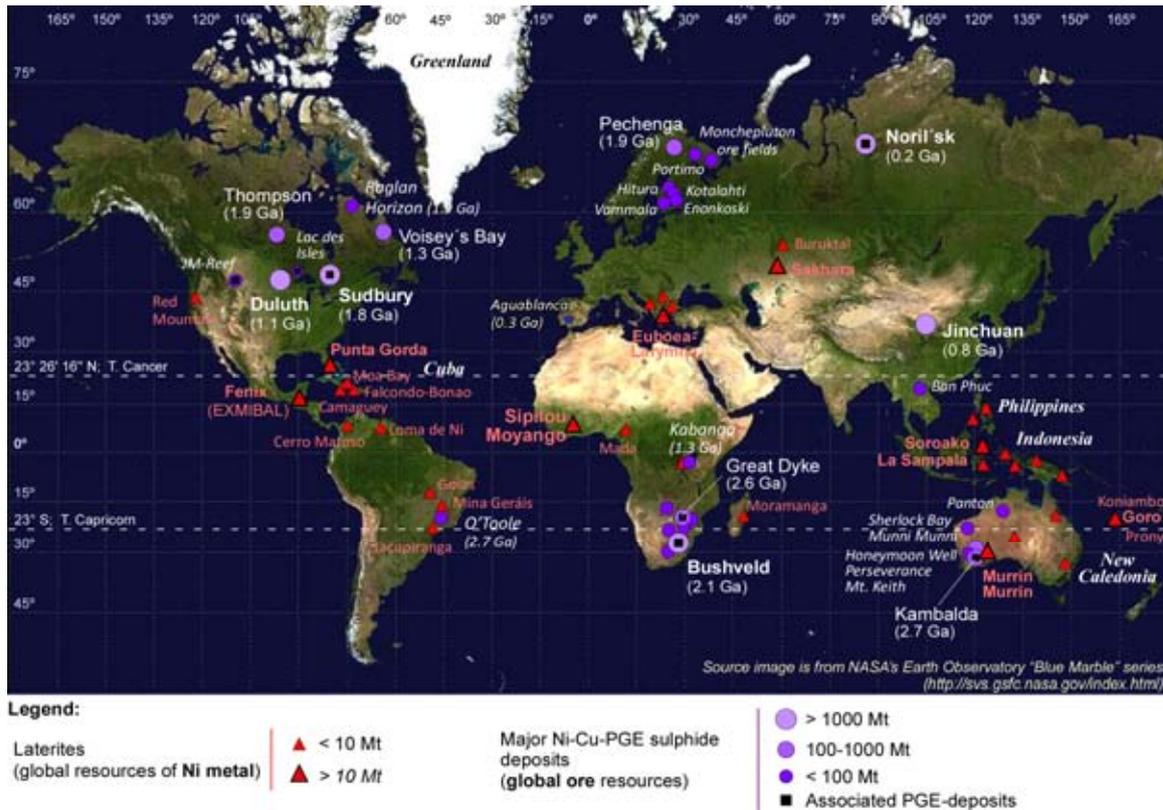


Figura 1. Distribución mundial de los principales depósitos de sulfuros y lateritas de Ni. Se han señalado aquellos depósitos con importantes sub-productos de PGE o con depósitos PGE-Ni asociados. Datos de Eckstrand & Hulbert (2007), Hoatson et al. (2006), Elias (2002) y Naldrett (2004).

Figure 1. World distribution of significant sulphide and laterite nickel deposits. Sulphide deposits containing important by-products of PGE or those with PGE-Ni deposits associated are also shown. Data are from Eckstrand & Hulbert (2007), Hoatson et al. (2006), Elias (2002) and Naldrett (2004).

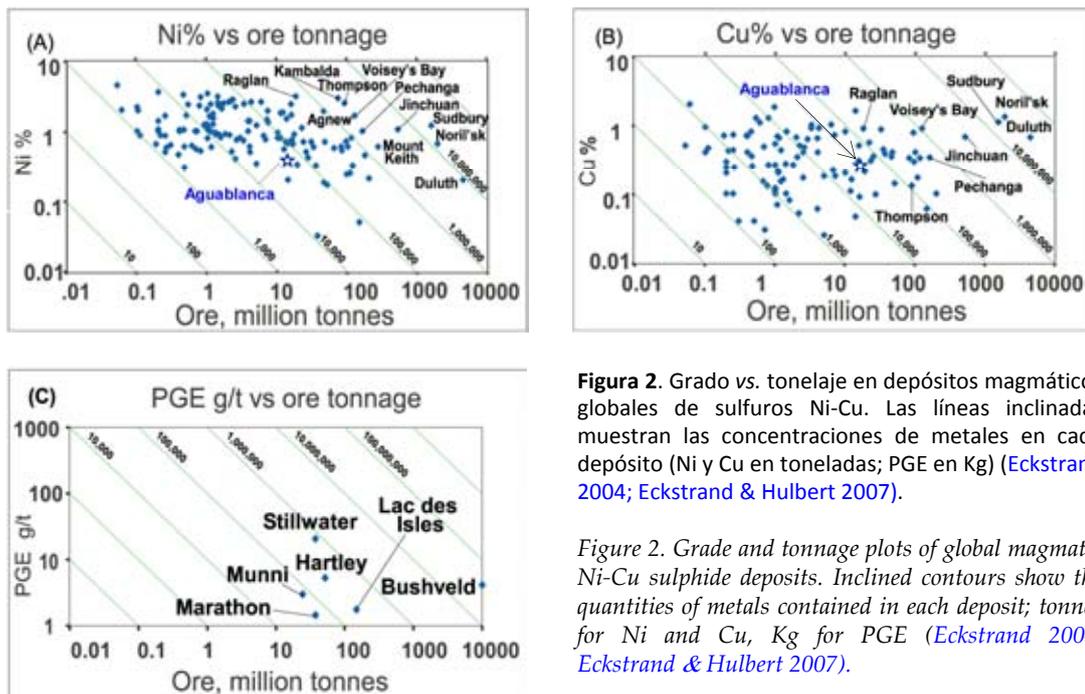


Figura 2. Grado vs. tonelaje en depósitos magmáticos globales de sulfuros Ni-Cu. Las líneas inclinadas muestran las concentraciones de metales en cada depósito (Ni y Cu en toneladas; PGE en Kg) (Eckstrand 2004; Eckstrand & Hulbert 2007).

Figure 2. Grade and tonnage plots of global magmatic Ni-Cu sulphide deposits. Inclined contours show the quantities of metals contained in each deposit; tonnes for Ni and Cu, Kg for PGE (Eckstrand 2004; Eckstrand & Hulbert 2007).

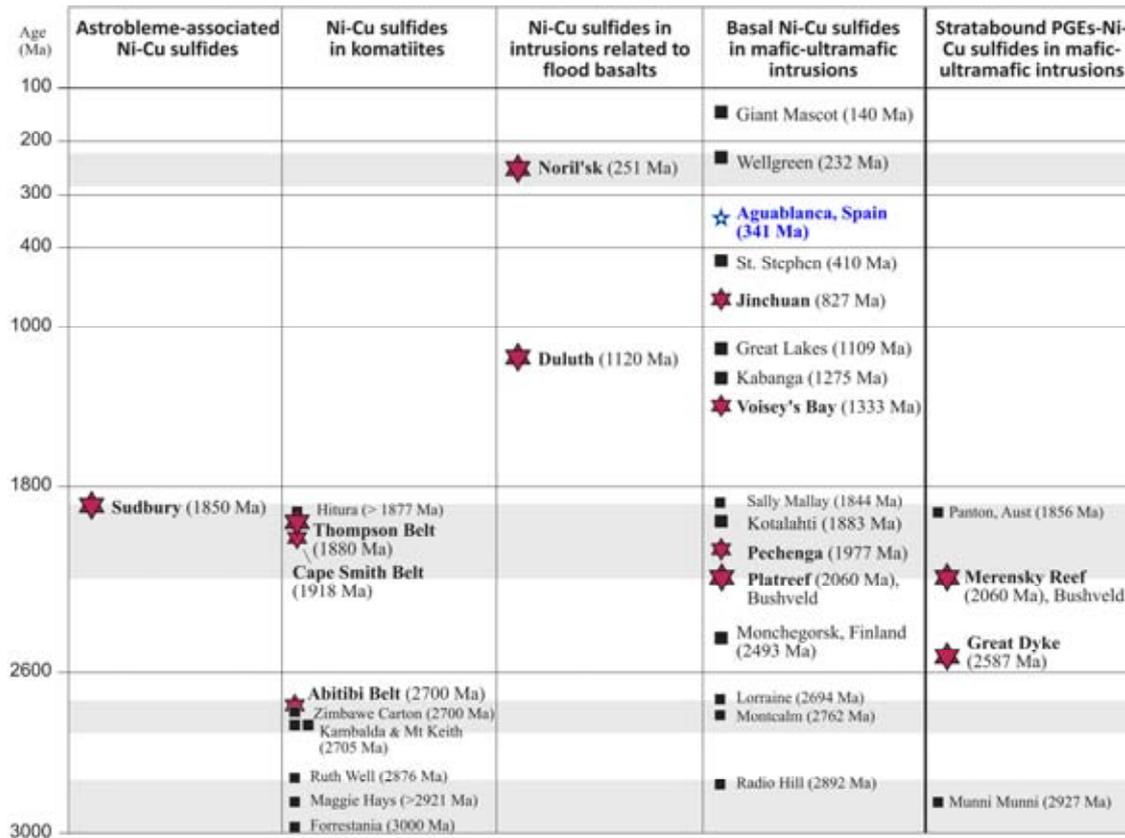


Figura 3. Tiempo vs. evento metalogénico (bandas grises) con las edades aproximadas y tamaños relativos de las principales provincias de sulfuros de Ni a escala global (Hoatson et al. 2006), incluyendo el depósito de Aguablanca.

Figure 3. Time–nickel sulfide metallogenetic event (grey bands) plot showing approximate ages and relative sizes of Ni-sulfide camps/provinces in the world (Hoatson et al. 2006). The Aguablanca deposit is also included.

➤ **Asociados a coladas de lava y sills komatiíticos.** Estos depósitos son frecuentes a escala global y aparecen en dos contextos:

(i) En cinturones de rocas verdes de cratones arcaicos (*greenstone belts*), que pueden representar zonas de rift intracratónico. Suelen incluir rocas volcánicas basálticas/andesíticas y sills asociados, sedimentos siliciclásticos y granitoides que han sido metamorfizados en las facies de esquistos verdes y anfibolitas. Las komatiitas pueden formar parte integral de los cinturones, como es el caso del distrito de **Kambalda** y el depósito **Mount Keith**, en Australia (*Eastern Goldfield Province*).

(ii) En sills komatiíticos paleoproterozoicos asociados a procesos de rift en márgenes cratónicos. Los principales ejemplos son: **Raglan Horizon**, en el cinturón *Cape Smith-Wakeham Bay* del cratón de Ungava, N Quebec (Leshner et al. 1999), y el distrito minero de **Thompson**, N Manitoba (Canadá).

➤ **Asociados a procesos de rift y coladas de basaltos continentales.** Son producto del magmatismo que acompaña a procesos de rift intracortical. Incluyen el mayor distrito terrestre de

Ni-Cu-(PGE): *Noril'sk-Talnakh*, y otros gigantes cercanos como *Jinchuan* (China), *Voisey's Bay* (Canadá), y *Duluth* (EE.UU.). La característica común entre estos depósitos es su asociación con grandes sistemas magmáticos en los que los sulfuros suelen estar conectados mediante conductos de alimentación.

➤ **Asociados a intrusiones máficas/ultramáficas.** Los depósitos Ni-Cu más importantes a nivel mundial asociados a intrusiones son *Voisey's Bay*, *Jinchuan* y *Pechenga* en Rusia. Las intrusiones máficas/ultramáficas asociadas incluyen muchos tipos: (i) stocks multi-fase, como el depósito proterozoico de *Lynn Lake* (Canadá) o el silúrico de *Ranå* (Noruega); (ii) conolitos multi-fase, como *Kotalahti* (Finlandia) o *Kabanga* (Tanzania); (iii) sills multi-fase, como los arcaicos *Kanichee* y *Carr Boyd Rocks* (Australia); (iv) sills muy deformados, como en el depósito arcaico de *Selebi-Phikwe* (Botsuana). El estilo de la mineralización también es muy variada e incluye sulfuros masivos, disseminados, en venas, lentes y en brechas. El depósito de Aguablanca entra dentro de este gran grupo de depósitos asociados a intrusiones máficas-ultramáficas (Fig. 3). Sin embargo, como se detalla en el **Capítulo II** de esta memoria, algunas características del yacimiento de Aguablanca difieren de las de la mayoría de depósitos Ni-Cu-(PGE).

El estilo habitual de mineralización de los depósitos magmáticos Ni-Cu presenta varias características comunes: (i) localización en la base de complejos magmáticos estratiformes, sills o coladas (e.g. Noril' sk) o bien, dentro de las zonas de alimentación infrayacentes, formando cuerpos irregulares (e.g. Jinchuan, Voisey's Bay); (ii) asociación con rocas ricas en olivino (en general dunitas y troctolitas); (iii) relación espacial con grandes fallas transcrustales en áreas de rift intraplaca (Naldrett 1981, 1989).

Sin embargo, la mineralización en Aguablanca (Tornos et al. 2001, Piña et al. 2010): (i) se aloja en una brecha magmática subvertical, exótica, que se habría formado por la inyección episódica de magmas tras la ruptura del complejo magmático estratiforme profundo (no expuesto). Esto implica un contexto magmático dinámico, con una actividad polifásica; (ii) está asociada a rocas calcoalcalinas potásicas, encajando la mineralización en las rocas más máficas del stock gabronorítico de Aguablanca (gabros, noritas y gabronoritas) de edad muy similar a la mineralización; (iii) se localiza en un margen continental activo, en un ambiente orogénico compresivo. El depósito está relacionado temporalmente con el desarrollo de un arco magmático de tipo andino (debido a la subducción del océano Réico bajo la Zona de Ossa-Morena durante la Orogenia Varisca). En definitiva, la mineralización tiene un fuerte control estructural y se cree que está directamente relacionada con la tectónica traspresiva varisca del SW de Iberia. Es decir, serían las fallas sinplutónicas variscas las que habrían favorecido la intrusión episódica de magmas primitivos máficos desde el manto a la corteza superior. El emplazamiento final de la mineralización también parece estar controlado por sucesivas etapas de apertura de las fracturas extensionales relacionadas con zonas de desgarre dúctil (zona de desgarre de Cherneca).

Las características del depósito de Aguablanca son similares a las de otros depósitos económicos menores descubiertos en los últimos años (e.g. Sally Mallay en Australia; Hoatson & Blake 2000, Baimazhai en el SW de China; Wang et al. 2006, Tati y Selebi-Phikwe en Botsuana; Maier et al. 2008). Esto explica que en las últimas décadas se haya impulsado la exploración

minera en ambientes geodinámicos transpresionales-transtensionales hasta ahora no considerados de interés en la búsqueda de depósitos Ni-Cu.

(2) **DEPÓSITOS PGE-(Ni-Cu)**. El otro gran grupo de depósitos Ni-Cu±PGE lo constituyen los depósitos económicos de PGE, que son mucho menos frecuentes. *Bushveld* en Sudáfrica (5.67 g/t PGE totales; Cawthorn et al. 2002a, Eales & Cawthorn 1996, Lee 1996), *Noril'sk-Talnakh* en Rusia (9.50 g/t) y en menor medida *J-M Reef* en el Complejo de Stillwater de EE.UU. (24.91 g/t), suplen la mayoría de los PGE mundiales. Los depósitos económicos de PGE tienen dos características comunes: (i) el gran tamaño de las intrusiones que los encajan, necesarias para la concentración adecuada de PGE y, (ii) el bajo contenido en sulfuros (< 5%), ya que el azufre involucrado es el original del manto, con un aporte mínimo o nulo de las rocas de muro intruidas. Se pueden diferenciar dos subtipos de depósitos ricos en PGE (Eckstrand & Hulbert 2007):

➤ Estratiformes o tipo horizonte (*reef*). Los más importantes incluyen el *Merensky Reef* y el horizonte cromítico *UG-2* del Complejo Bushveld, el *J-M Reef* del Complejo Stillwater, y la zona principal de sulfuros del *Gran Dique*, Zimbabue (5.42 g/t PGE totales). Los horizontes de PGE consisten en capas delgadas, de uno a pocos metros de espesor y concordantes con la secuencia de estratificación de las intrusiones.

➤ Brechas magmáticas (*magmatic breccia*). Este tipo de depósito está caracterizado por grandes zonas de sulfuros finamente diseminados en un encajante máfico que presenta una elevada proporción de fragmentos de brecha autóctonos o exóticos. El ejemplo más importante es el distrito de *Platreef* al N del Complejo Bushveld.

Las rocas máficas/ultramáficas que encajan depósitos magmáticos de Ni-Cu±PGE pueden tener otro tipo de mineralizaciones asociadas que incluyen los **gossan** (e.g. Aguablanca, España, Suárez et al. 2010; Kambalda, Mt. Windarra, Perseverance en el W de Australia; Pikwe, Botswana, *revisión en Andrew 2000 y referencias*), **depósitos lateríticos** (e.g. Soroako y Pomalaa East, Indonesia; proyecto Fénix (Exnibal), N de Guatemala; Koniambo, Nueva Caledonia; Cerro Matoso, Colombia; *revisión en Elías 2002 y referencias*; **Fig. 1**), **depósitos de Pt de tipo placer** (e.g. E de Bushveld; río Makiwiro, cerca del Gran Dique; Serro placer, Minas Gerais; Goodnews Bay, Alaska; *revisión en Weiser 2002 y referencias*), **depósitos de cromita** (e.g. Bushveld; Thedford Mines, Canadá; Shetland, Escocia; Vourinos, Grecia; Mayarí-Baracoa, Cuba; Loma-Peguera, República Dominicana; *revisión en González-Jiménez 2009 y referencias*) y **depósitos de magnetita titanífera** (e.g. depósitos de Volkovsky y Baronskoye, Montes Urales, Rusia, Naldrett 2004; Bushveld, Kruger 2005; área de Pan-Xi, SW China, Hong et al. 2006). Los afloramientos ricos en Fe resultado de la exposición de estas rocas y objeto del presente estudio, se describen a continuación.

3. ALTERACIÓN SUPERGÉNICA EN DEPÓSITOS Ni-Cu (PGE). GOSSANS vs. IRONSTONES

Los afloramientos de gossan, o monteras de Fe derivadas de la alteración de rocas que contienen sulfuros, han estado en el punto de mira por su valor intrínseco desde hace siglos. Hay evidencias del procesamiento de minerales secundarios de Au, Ag, Fe y Cu en las minas de Río Tinto (España) desde el IV milenio AC (Dutrizac et al. 1983). También en el Escudo Arábigo hay vestigios de la extracción de Au y Cu de los gossans hacia el 570 DC, algunos de los cuales contienen hasta 33 g/t Au y 7 g/t PGE (Nehlig et al. 1999). De hecho, algunos grandes yacimientos comenzaron su explotación en el gossan y especialmente en las zonas de enriquecimiento supergénico infrayacentes. Los ejemplos más conocidos asociados a depósitos Ni-Cu±PGE se encuentran en el Yilgarn Craton (Moeskops 1977) en Australia y en el depósito O' Toole, Minas Gerais (Brasil) (Taufen & Marchetto 1989).

Los sulfuros, como fuente directa de metales base, comenzaron a tomar importancia con la mejora de los tratamientos metalúrgicos, mientras que los gossan pasaron a ser indicadores de la existencia de la mineralización. Así, la evaluación textural y geoquímica de los gossan, y su correlación con otras partes del perfil de alteración, pasaron a ser objetivos prioritarios durante las campañas de prospección minera (e.g. Blanchard 1939, 1944, 1968; Emmons 1917; Locke 1926). En la actualidad, esta evaluación es universalmente aceptada como una técnica efectiva y de bajo coste en la exploración de los afloramientos y mineralizaciones subsuperficiales, especialmente en terrenos intensamente meteorizados donde pueden coexistir varios tipos de depósitos de Fe (Taylor & Thornber 1992).

Los gossans de metales base son la manifestación supergénica de un depósito mineral de sulfuros. Pero el reconocimiento de un gossan s.s. (*true gossan*) frente a otros afloramientos de Fe de menor o nulo potencial económico (*ironstone*) requiere conocer la litología original de la que derivan los afloramientos y sus mecanismos de formación.

3.1. ALTERACIÓN DE LOS SULFUROS METÁLICOS. ZONACIÓN Y PROCESOS INVOLUCRADOS

El proceso de alteración supergénica de los sulfuros comienza cuando el oxígeno (y CO₂) atmosférico o proveniente de las aguas superficiales se une a los elementos que componen las menas metálicas. La alteración avanza definiendo una serie de "frentes de alteración" (Fig. 4) que son el resultado del progresivo equilibrio electroquímico de los sulfuros primarios con la profundidad (Taylor & Eggleton 2001). Un perfil evolucionado de alteración de sulfuros masivos presenta idealmente tres zonas, que de techo a muro son (Bateman 1951):

Zona de oxidación. Está comprendida entre la superficie y el nivel freático. En la parte más superficial incluye la zona de *gossan* y hacia abajo presenta una zona de lavado (*leached zone*) en la que se produce una fuerte lixiviación de la mayoría de los elementos. Esta zona de lavado se

extiende hasta donde alcance el proceso de oxidación por encima del nivel freático. En este punto, parte del contenido metálico de las soluciones puede precipitar formando depósitos de fases oxidadas (*oxidized ores*) si éstas son neutralizadas por las rocas encajantes o minerales de la ganga. La mineralogía formada en la zona de oxidación es variada y puede incluir óxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos enriquecidos en metales y también metales nativos. Las fases más habituales en las zonas de alteración de los depósitos Ni-Cu-(PGE) se presentan en la **Tabla 1**.

Zona de enriquecimiento secundario (o de sulfuros supergénicos). Se desarrolla cuando las soluciones cargadas de metales penetran bajo el nivel freático. Es una zona en la que normalmente el oxígeno está ausente, por lo que el contenido metálico de las soluciones puede precipitar en forma de sulfuros metálicos secundarios y compuestos relacionados (**Tabla 1**). El grado de enriquecimiento en este punto puede condicionar la viabilidad económica de un depósito.

Zona primaria. Corresponde a la mineralización primaria inalterada infrayacente.

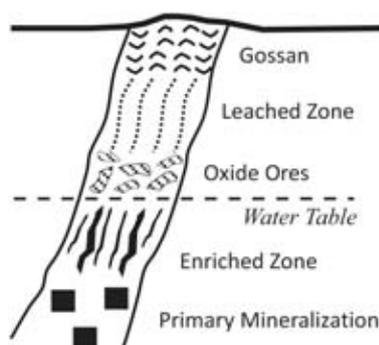


Figura 4. Sección general de una vena de sulfuros mostrando los distintos frentes de alteración (Bateman 1951).

Figure 4. General section through an altered sulphide-bearing vein showing the ideal weathering fronts (Bateman 1951).

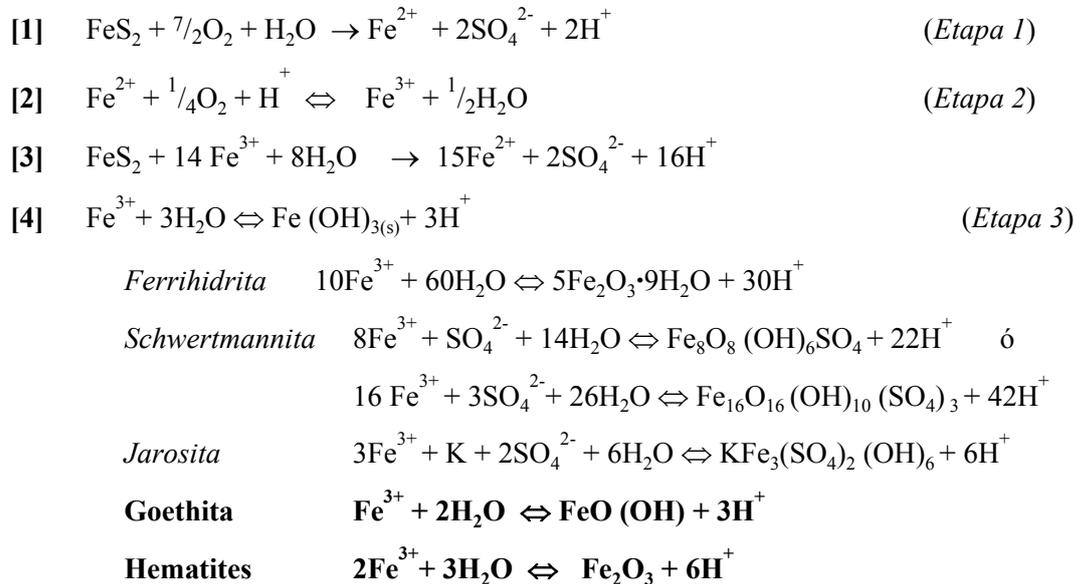
Tabla 1. Mineralogía habitual en las zonas de alteración de depósitos Ni-Cu-(PGE). A partir de Blain & Andrew (1977).

Table 1. Common mineralogy in the weathering domain of Ni-Cu-(PGE) deposits. Modified from Blain & Andrew (1977).

Metal	Oxide	Sulphate	Carbonate	Silicate	2° Sulphides
Fe	Goethite FeOOH	Jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Siderite $FeCO_3$		Marcasite FeS_2
	Lepidocrocite FeOOH	Melanterite $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Ankerite $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$		
	Hematite Fe_2O_3				
	Magnetite Fe_3O_4				
Ni	Bunsenite NiO	Morenosite $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Gaspeite $(Ni, Mg, Fe)CO_3$	Garnierite; Ni-hydrous silicates: nepouite, nimite	Violarite $Fe^{2+}Ni_2S_4$
		Retgersite $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Reevesite $Ni_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$		
Cu⁰	Cuprite Cu_2O	Chalcanthite $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$	Chrysocolla $CuSiO_4 \cdot 2H_2O$	Chalcocite Cu_2S
	Tenorite CuO	Antlerite $Cu_3SO_4(OH)_4$	Azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	Diopside $CuSiO_3 \cdot H_2O$	Covellite CuS
		Brochantite $Cu_4(SO_4)(OH)_6$			
Co	Heterogenite $CoO(OH)$	Bieberite $CoSO_4 \cdot 7(H_2O)$	Spherochalcite $CoCO_3$		Jaipurite $Co_{1-x}S?$
Others	Quartz SiO_2	Alunite $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$		Sericite, Kaolinite	
		Barite $BaSO_4$		Allophane	
	Cassiterite SnO_2	Gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$		Phyllosilicates	

En la **ZONA DE OXIDACIÓN** se producen por tanto dos cambios químicos importantes: 1) oxidación de las fases, puesta en solución de metales y eliminación de algunos minerales y, 2) transformación *in situ* de determinadas fases a compuestos oxidados. Uno de los principales desencadenantes de las reacciones es la pirita (FeS₂), presente en la mayoría de depósitos. La oxidación de la pirita u otros sulfuros de Fe equivalentes (marcasita FeS₂, pirrotita Fe_{1-x}S o calcopirita CuFeS₂) aporta rápidamente sulfato y protones al sistema, los cuales generan acidez y son potentes solventes de otros constituyentes (Lamey 1966).

El proceso de oxidación de la **pirita** tiene lugar en tres etapas: *Etapa 1*) oxidación del S; *Etapa 2*) oxidación del Fe; *Etapa 3*) hidrólisis y precipitación de complejos férricos y minerales. Se trata de un proceso electroquímico complejo (Rimstidt & Vaughan 2003), pero las reacciones generales que intervienen se pueden resumir en las siguientes (a partir de Brunner et al. 2008; Dold 1999; Garrels & Thompson 1960; Guilbert & Park 1986; Park & MacDiarmid 1970):



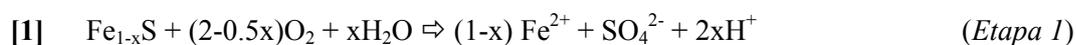
El azufre de la pirita es cedido al sistema para formar iones sulfato (vía formación de tiosulfatos) y generar acidez, mientras que el Fe es disuelto como Fe²⁺ [1]. En presencia de oxígeno tiene lugar la oxidación del Fe, que pasa de ferroso a férrico [2]. El papel que juega este Fe³⁺ es crítico en la evolución del proceso de oxidación. Esto se debe a que el Fe³⁺ es un enérgico oxidante y es capaz de reaccionar con los sulfuros regenerándose así mismo de forma continua (mediante la producción de Fe²⁺ que en presencia de oxígeno pasará de nuevo a Fe³⁺) [3]. En condiciones abióticas, el ratio de oxidación de la pirita por Fe³⁺ está controlado por el ratio de oxidación del Fe²⁺, el cual decrece rápidamente si baja el pH (a pH < 3 la velocidad de oxidación de la pirita por Fe³⁺ es de 10 a 100 veces más rápida que por oxígeno; Ritchie 1994). La actividad bacteriana también juega un papel muy importante. Determinadas bacterias quimioautótrofas acidófilas, comúnmente del género *Thiobacillus* (e.g. *Thiobacillus ferrooxidans*, activas a pH < 4 y *Ferrobacillus ferrooxidans*, activas a pH ~ 6; Bryner et al. 1967; Sutton & Corrick 1963), son capaces de oxidar el Fe²⁺ y el S elemental incrementando hasta 5 o 6 veces el ratio de oxidación alcanzado en condiciones abióticas (Nordstrom 1982).

La hidrólisis del Fe^{3+} dará lugar a la formación de hidróxidos de Fe [4] que irán evolucionando a fases secundarias como goethita y óxidos de Fe estables (hematites y *limonita*). Éstos permanecerán como tal constituyendo el gossan en la parte alta de la zona de oxidación. Si las soluciones son ácidas o deficientes en oxígeno, el Fe también podría migrar como Fe^{2+} o Fe^{3+} según el potencial redox (Fig. 5a). En el caso de soluciones sulfatadas muy ácidas y con gran carga de metales, se pueden formar productos intermedios metaestables como ferrihidrita y schwertmannita, o más estables como jarosita según la disponibilidad de K (Bigham 1994; Bigham et al. 1994; Dold 1999; Nordstrom et al. 1979, 1982; Sato 1992; Schwertmann et al. 1999) (Fig. 5b). Son los denominados *minerales de drenaje ácido* (Murad et al. 1994), y su formación supone una importante liberación de protones al medio (Stumm & Morgan 1996).

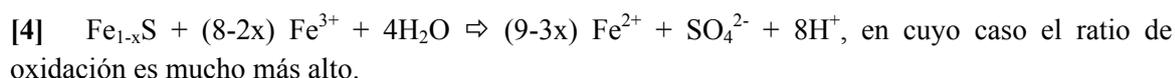
La oxidación de la *marcasita*, dimorfo de la pirita (y producto secundario de la alteración de la pirrotita en depósitos Ni-Cu), tiene la misma composición y genera la misma acidez que la pirita. La cinética de la oxidación en la marcasita puede ser más rápida que en la pirita, debido a su morfología, la habitual presencia de maclas y el tamaño de grano en general más fino, que ofrecerían una mayor superficie de oxidación (e.g. Jambor 1994).

El papel que juega la *pirrotita* en la zona de oxidación también es similar al de la pirita. Sin embargo, la pirrotita es un mineral muy reactivo y su presencia es especialmente importante en los estadios iniciales del proceso de oxidación. El ratio de oxidación de la pirrotita es entre 20 y 100 veces mayor que el de la pirita en presencia de O_2 atmosférico y a 22°C de temperatura (Jambor 1986; Nicholson & Scharer 1994; Steger 1982). La pirrotita hexagonal es incluso más reactiva que la monoclinica (Orlova et al. 1988), aunque en este tipo de asociaciones minerales de Ni-Cu no suele aparecer como una fase pura, sino como una mezcla de las fases hexagonal y monoclinica (Arnold 1966, 1967). Janzen et al. (2000) y Belzile et al. (2004) han estudiado en detalle la cinética del proceso oxidación de la pirrotita en base a la influencia del oxígeno y del Fe^{3+} , teniendo en cuenta la no-estequiometría de la propia pirrotita (Fe_{1-x}S , donde $x=0$ (FeS) – 0.125 (Fe_7S_8); Ward 1970).

Cuando el oxígeno es el principal agente oxidante, las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



y cuando el agente oxidante es el ión Fe^{3+} :



La oxidación de la pirrotita también puede incluir la formación de S nativo y de pirrotita con altos contenidos de S (estas reacciones están recogidas p. ej. en Janzen et al. 2000).

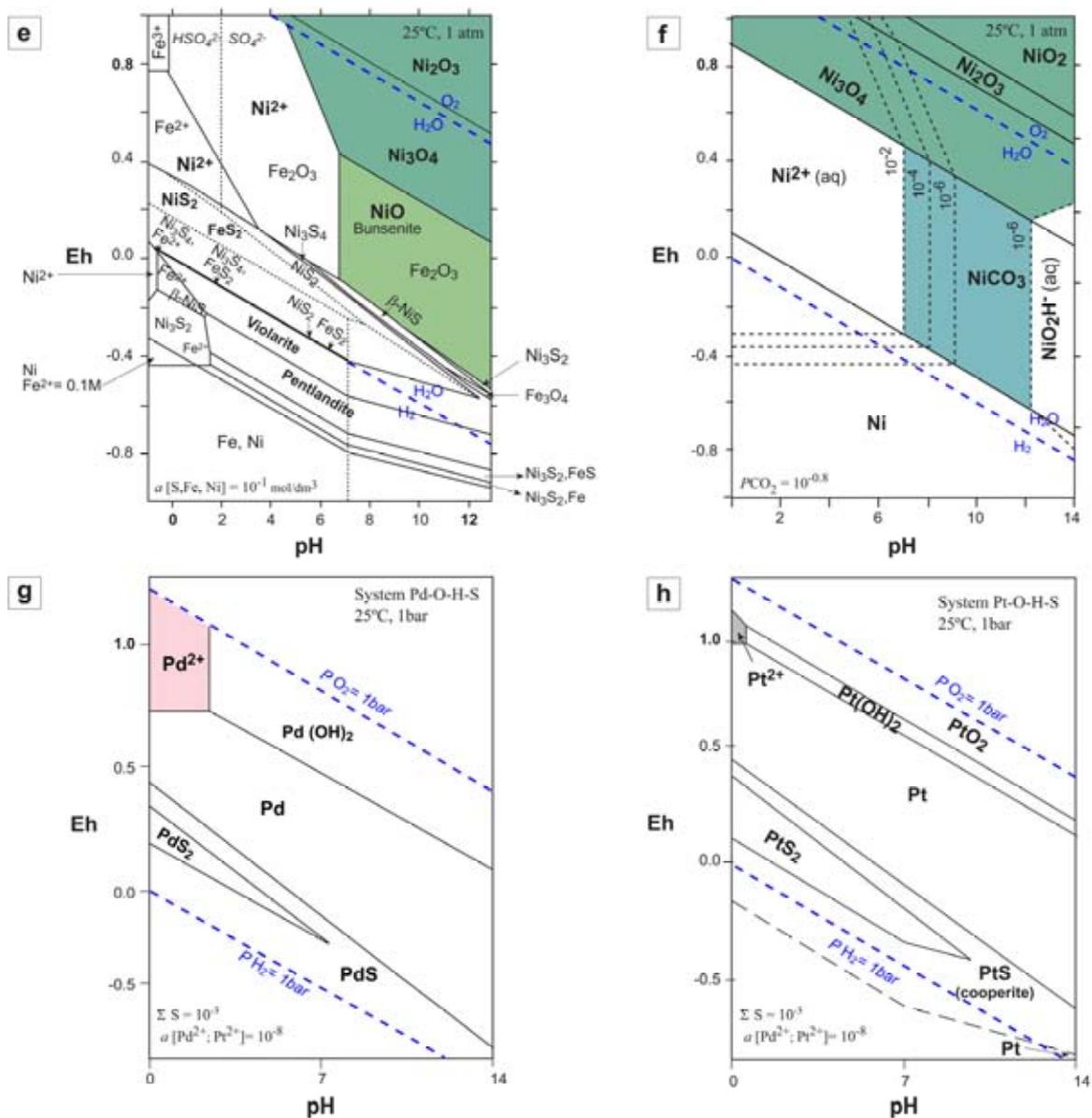
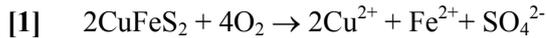


Figura 5 (cont.). (e) Sistema Fe-Ni-S a 25 °C y 1 bar cuando la actividad de las especies de Fe, Ni y S es de 0.1 mol/dm³. Todas las reacciones reversibles (Warner et al. 1996). (f) Relaciones de estabilidad entre algunos compuestos de Ni representativos a 25 °C y 1 atm cuando la $PCO_2 = 10^{-0.8}$ (Garrels & Christ 1965). (g-h) Sistemas Pd-S-O-H y Pt-S-O-H a 25 °C y 1 bar. La actividad del Pt^{2+} y Pd^{2+} es de 10^{-8} , y para las especies de S disueltas es de 10^{-3} (no incluidas en el diagrama) (Brookins 1987).

Figure 5 (cont.). (e) The aqueous system Fe-Ni-S at 25 °C and 1 bar when aqueous Fe, Ni and S species activities are 0.1 mol/dm³. All reactions reversible (Warner et al. 1996). (f) Stability relations among some nickel compounds in water at 25 °C and 1 atm when $PCO_2 = 10^{-0.8}$ (Garrels & Christ 1965). (g-h) Pd-S-O-H and Pt-S-O-H systems at 25 °C and 1 bar pressure. Activity of Pt^{2+} and Pd^{2+} is assumed to be 10^{-8} and of dissolved S species is 10^{-3} (note that fields of dissolved S species are not shown) (Brookins 1987).

La **calcopirita** es un sulfuro más resistente a la oxidación en comparación con la pirrotita, y algo menos que la pirita. Rimstidt et al. (1994) documentaron que el ratio de oxidación de la calcopirita aumentaba con la concentración de Fe^{3+} , pero en uno o dos órdenes de magnitud menos que la pirita. Las reacciones generales que explican la oxidación de la calcopirita son:



[2] $2\text{CuFeS}_2 + \frac{17}{2}\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ (oxidación del Fe^{2+} y la hidrólisis como ferrihidratos).

Así, la calcopirita puede descomponerse en óxidos de Fe estables junto con una solución ácida de sulfato cúprico que evolucionará según las condiciones de Eh-pH del medio (**Fig. 5c-d**). Un comportamiento similar se da en la oxidación de la bornita (Cu_5FeS_4) (**Guilbert & Park 1986**). La evolución de otro tipo de sulfuros de Cu y Ni hipogénicos que no contienen Fe (e.g. calcocita Cu_2S , covellita CuS , millerita NiS , vaesita NiS_2 , haezlewoodite Ni_3S_2) y que pueden reaccionar con Fe^{3+} , O_2 y CO_2 , dará lugar a la formación de distintas fases oxidadas en la zona de oxidación como las que se muestran en la **Tabla 1** y **Figs. 5c-f**. Las reacciones que intervienen en la formación de estas fases están detalladas por ejemplo en **Guilbert & Park (1986)**, **Park & MacDiamird (1970)** y **Vink (1986)**.

La oxidación de estos sulfuros para formar óxidos e hidróxidos de Fe estables en superficie es la causa principal de la formación de los *gossans* en la parte alta de los cuerpos de sulfuros. Pero este proceso es también capaz de lixiviar elementos como Cu, Ni e incluso los PGE (Pt, Pd) siempre que se mantenga la acidez de las soluciones percolantes (ver **Fig. 5c-h**).

La formación de la **ZONA DE ENRIQUECIMIENTO SUPERGÉNICO**, controlada en gran medida por las fluctuaciones del nivel freático, exige una serie de requisitos como son:

(1) minerales primarios adecuados para generar solventes, siendo indispensables los sulfuros de Fe; (2) aporte de metales a la solución a través del proceso de oxidación; (3) permeabilidad del depósito bajo la zona de oxidación para permitir el paso de las soluciones sulfatadas; (4) ausencia de agentes precipitantes en la zona de oxidación que eviten la retención de metales en este punto; (5) desarrollo de una zona anóxica, y; (6) disponibilidad de agentes precipitantes en la zona no oxidada; es decir, sulfuros primarios precursores de los supergénicos (**Bateman 1951; Evans 1993; Guilbert & Park 1986**). Un proceso importante que tiene lugar en esta zona consiste en que un metal en solución reacciona con un sulfuro más soluble que es disuelto. El metal menos soluble, precipitará así como un sulfuro más enriquecido que reemplaza al anterior. El orden de solubilidad esperable para estos metales sería: $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Bi} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Hg}$. Su movilidad relativa según las condiciones del medio se muestra en la **Tabla 2**. Se trata por tanto de un reemplazamiento volumen por volumen en el que los sulfuros resultantes presentan un grado de enriquecimiento variable: incipiente en la base de la zona de sulfuros supergénicos, y más notable en la parte alta, donde quizá resistan pequeños relictos de los sulfuros precursores.

Los principales cambios químicos y mineralógicos que presentan los perfiles de alteración en depósitos Ni-Cu-PGE están relacionados con la transformación de pirrotita-pentlandita primarias en la zona de enriquecimiento supergénico. En esta zona, se diferencia la "zona de transición" (por encima de la primaria), que hacia arriba desarrolla una "zona de violarita-pirita" (y/o marcasita) (**Ewers & Hudson 1972; Nickel 1973; Nickel & Thornber 1977; Nickel et al. 1974; Sato 1960a, b; Watmuff 1974**). El perfil ideal de alteración en depósitos Ni-Cu se presenta en la **Fig. 6**.

Tabla 2. Movilidad de algunos elementos en función del pH y Eh (Levinson 1980).

Table 2. Mobility of some elements as related to pH and Eh (Levinson 1980).

MOBILITY	ENVIRONMENTAL CONDITIONS			
	Oxidizing	Acid	Neutral-alkaline	Reducing
Very Strong	S	S	Mo, V, S	
Strong	Mo, V, Zn	Mo, V, Cu, Zn, Ni		
Medium	Cu, As, Ni	As	As	
Low	Pb	Pb, Fe	Pb, Fe	Fe
Very Low	Fe		Cu, Zn, Ni	Mo, V, S, As, Cu, Zn, Pb, Ni

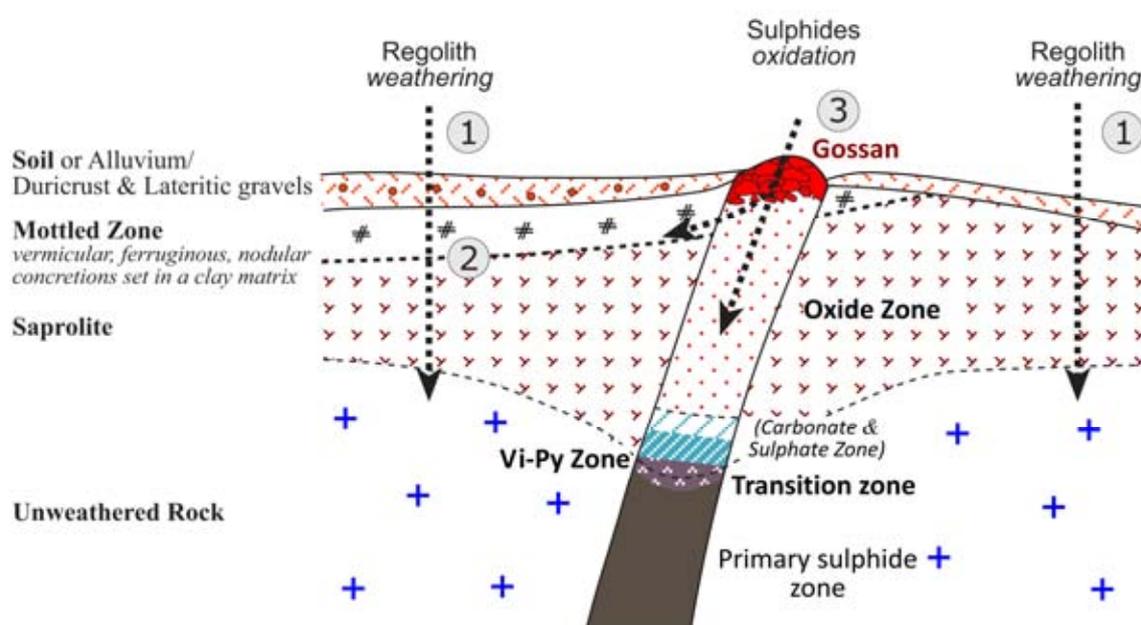


Figura 6. Perfil ideal de oxidación en zonas con mineralización de sulfuros masivos de Ni-Cu (según Taylor et al. 1980). Los números (1, 2 y 3) se corresponderían con las zonas estudiadas en el medio supergénico de Aguablanca (ver la sección de Objetivos). Py pirita, Vi violarita.

Figure 6. Ideal mature oxidation profile for Ni-Cu-massive sulphides (Taylor et al. 1980). Numbered labels (1, 2 and 3) mark those areas studied within the Aguablanca weathered domain (see "Objectives" section). Py pyrite, Vi violarite.

En la parte más baja de la zona de transición, la pentlandita $[(Fe,Ni)_9S_8]$ es progresivamente reemplazada por una primera generación de violarita ($FeNi_2S_4$; V_1), produciéndose una liberación de Fe y en mayor medida Ni. Este Ni reacciona con la pirrotita presente y da lugar a una segunda generación de violarita (V_2). Cuando la pentlandita ha sido completamente reemplazada, la pirrotita suele quedar disuelta. Así, el Fe y S liberados pueden reaccionar con Ni^{2+} y otras especies de S que hayan percolado de la zona de oxidación suprayacente, y ser redepositados como pirita y marcasita ricas en Ni. Esta nueva asociación violarita-pirita/marcasita puede mantenerse estable en una cierta profundidad en el perfil, por lo que es posible distinguir una zona discreta de "violarita-pirita". En ocasiones la violarita puede enriquecerse progresivamente en Ni hacia arriba

en el perfil si hay un aporte suficiente de Ni desde la zona de oxidación. En la base de la zona de oxidación, con el aporte de oxígeno, la violarita se vuelve inestable y suele aparecer reemplazada por carbonatos (de Ni±Fe) y óxidos de Fe (Tabla 1). La pirita, marcasita y calcopirita son oxidadas a goethita rica en Ni y Cu, o pueden quedar como relictos aislados en la Zona de Oxidación. Las principales transformaciones minerales teóricas que tienen lugar bajo la zona de oxidación en los depósitos Ni-Cu-(PGE) se presentan en la Fig. 7.

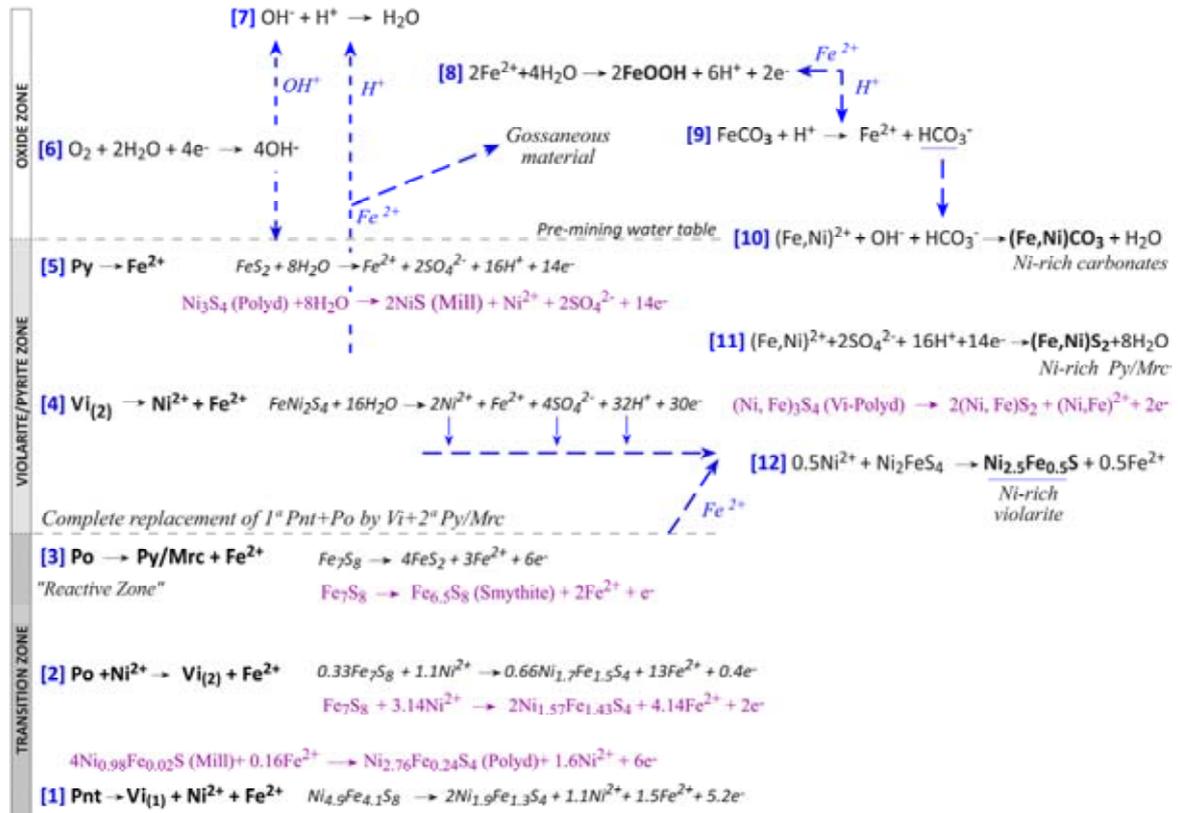
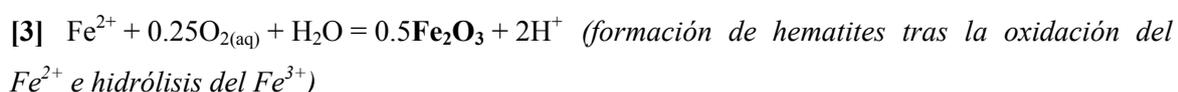


Figura 7. Principales reacciones que tienen lugar durante la alteración supergénica en depósitos de sulfuros Ni-Cu-(PGE) según el modelo original de Nickel & Thornber (1974) para el depósito de Kambalda (W Australia). Las flechas discontinuas marcan el sentido de las reacciones pero no tienen un significado espacial estricto. Las reacciones en color morado describen algunos procesos importantes de oxidación anódica sugeridos con posterioridad a este modelo y que se recogen en Williams (1990). Mill millerita, Mrc marcasita, Pnt pentlandita, Po pirrotita, Polyd polydimita, Py pirita, Vi violarita.

Figure 7. Diagrammatic representation of the main reactions that may occur during supergene alteration in Ni-Cu-(PGE) sulphide deposits based on the original model proposed by Nickel & Thornber (1974) for the Kambalda deposit (W Australia). The dotted arrows indicate the reaction paths of the various components and do not necessarily have a strict spatial significance. Reactions in purple are a number of key new anodic oxidation processes identified in nickel-rich massive sulphide ores (in Williams 1990). Mill millerite, Mrc marcasite, Pnt pentlandite, Po pyrrhotite, Polyd polydimitite, Py pyrite, Vi violarite.

Los procesos que intervienen en estas transformaciones minerales son complejos y motivo de debate. Tradicionalmente se ha considerado que el reemplazamiento de los sulfuros de Ni-Fe tiene lugar en estado sólido, mediante procesos electroquímicos de difusión metálica (Nickel et al. 1974;

Sato & Mooney 1960; Sato 1960a, b; Thornber 1975a, b). Esto es, considerando el cuerpo mineralizado como una celda electroquímica redox gigante, con reacciones anódicas liberando iones metálicos y electrones en profundidad, y reacciones catódicas consumiéndolos cerca de la superficie, lo que implicaría un flujo de electrones entre ambas regiones (Fig. 7). Los estudios recientes sobre los mecanismos y la cinética de las reacciones que intervienen en los procesos de reemplazamiento pseudomórfico de sulfuros (e.g. Tenailleau et al. 2006; Xia et al. 2009 y referencias), son en cambio consistentes con mecanismos de disolución-precipitación (por ejemplo, en el caso de la formación de violarita secundaria a partir de pentlandita). Las reacciones que se proponen usando el O₂ (aq) como agente oxidante y teniendo en cuenta variables como pH, T, grado de oxidación, concentración de las especies acuosas en Fe, Ni y S, o la composición de la pentlandita de partida, son las siguientes:



Los factores que controlan y limitan las zonas de oxidación y enriquecimiento secundario en un depósito son muy variados. Entre otros incluyen la edad, clima, topografía, paragénesis original de sulfuros, morfología de los cuerpos mineralizados, litología encajante, presencia zonas de falla o ratio de erosión. Pero quizás los factores más importantes son la posición y fluctuación del nivel freático. Un nivel freático profundo, especialmente si desciende lentamente gracias a una erosión activa, favorecerá una zona de oxidación potente. Ésta será así capaz de liberar abundantes metales, permitiendo la formación de una zona de sulfuros supergénicos con un espesor y un grado de enriquecimiento en metales significativos. Por el contrario, si el nivel freático es poco profundo y se mantiene estacionario, ambas zonas tendrán un escaso desarrollo. Esto mismo también puede ocurrir si la topografía es muy inclinada y las rocas encajantes están muy meteorizadas y falladas, ya que las soluciones metálicas pueden migrar lateralmente y ser traspasadas a las rocas estériles adyacentes (Bateman 1951) (Fig. 6).

Así, el espesor total del perfil de alteración y el de los frentes desarrollados podrá ser muy variado (de pocos metros a cientos). Entre los depósitos Ni-Cu-(PGE), el perfil de alteración en Kambalda (Australia) tiene unos 100 m de potencia (Nickel et al. 1974) mientras que en Kennecott (Alaska) y Tintic (Utah) supera los 600 m de espesor. En otros depósitos, como el de Tsumeb (Namibia), el perfil de alteración puede tener hasta 1000 m de potencia (Ollier & Pain 1996). Por el contrario, en perfiles menos evolucionados, es frecuente el escaso desarrollo o ausencia de alguno de los frentes de alteración. Por ejemplo, en la zona de cementación de depósitos como O'Toole (Brasil), los sulfuros Ni-Cu-Pt son reemplazados por sulfuros secundarios y la oxidación resulta de la transición directa a los hidróxidos de Fe, sin la formación intermedia de sulfatos o carbonatos. Igualmente, las zonas de alteración de muchas estructuras filonianas en la Zona de Ossa-Morena y depósitos VMS de la Faja Pirítica Ibérica carecen de zonas de cementación o su desarrollo es mínimo (Pérez 2008; Tornos 2008 y referencias).

3.2. EVALUACIÓN DE GOSSANS Ni-Cu-(PGE)

Además de los depósitos de sulfuros, las principales litologías que pueden desarrollar afloramientos de óxidos de Fe en superficie comprenden, entre otros: diversos depósitos sedimentarios producidos por precipitación química (e.g. facies sedimentarias exhalativas o *exhalitas*, formaciones de Fe bandeado-BIF, depósitos masivos de Fe oolítico); y diversos tipos de rocas silicatadas ricas en Fe susceptibles de ser meteorizadas y concentrar Fe detrítico, residual o por precipitación en zonas de fluctuación del nivel freático (Andrew 2000, Fig. 8).

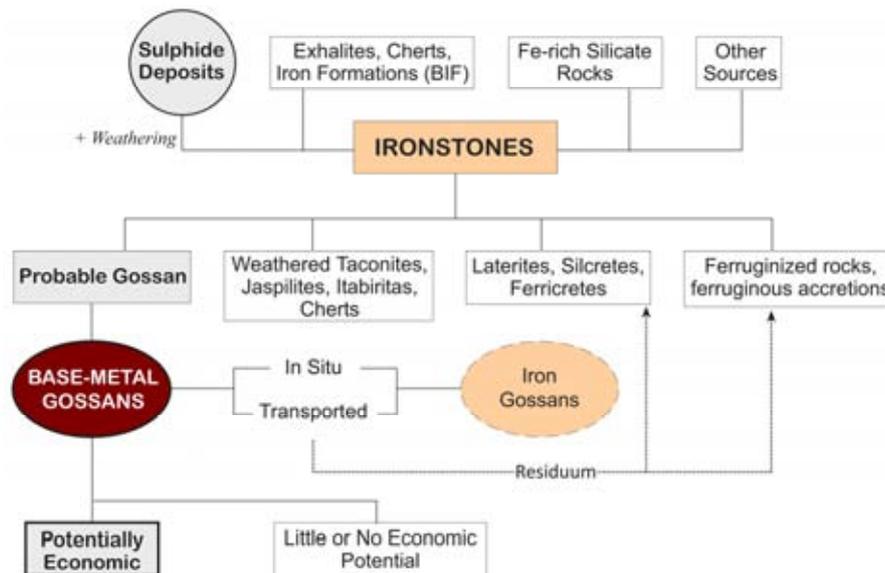


Figura 8. Clasificación de *ironstones* (Andrew 2000). BIF formaciones de Fe bandeado.

Figure 8. The classification of *ironstones* (Andrew 2000). BIF banded iron formations.

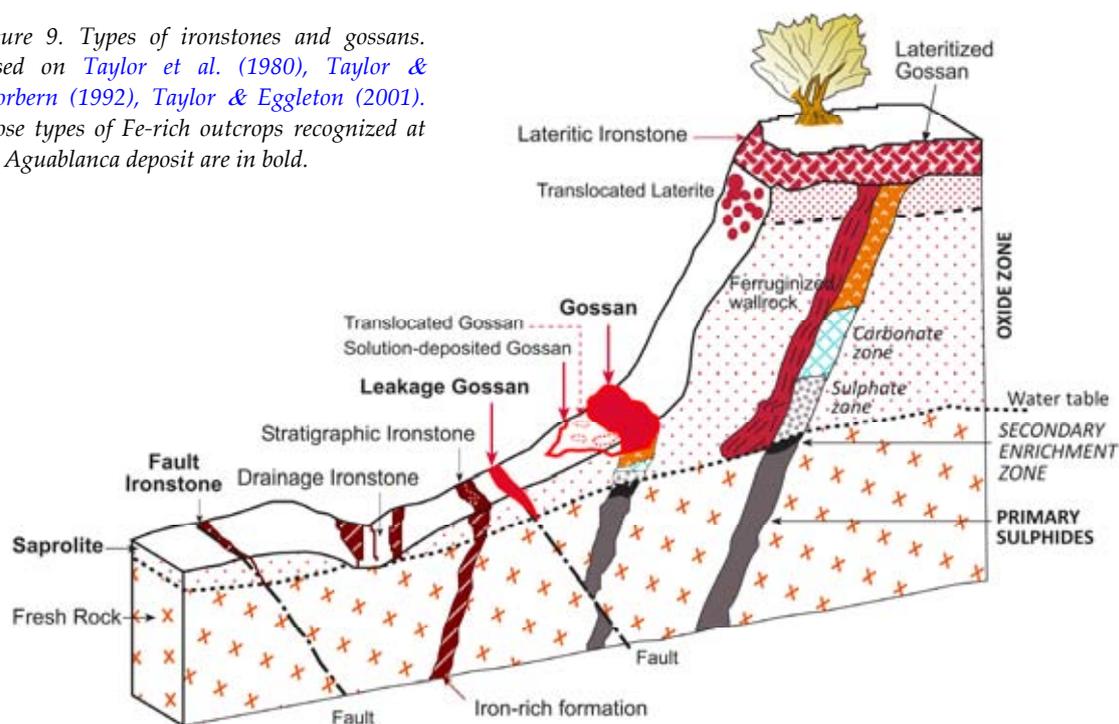
La discriminación entre *gossans* s.s. (asociados a una mineralización) y otros *ironstones* sin potencial económico requiere un estudio previo de la textura, mineralogía y geoquímica del afloramiento, así como de las propiedades fisicoquímicas del terreno o perfil regolítico que ocupa. Más aún cuando algunos tipos de *ironstones* pueden concentrar elementos traza en cantidades elevadas, bien en el propio regolito¹ o por debajo de éste, pero que no son necesariamente indicativas de la presencia de una mineralización (Taylor & Eggleton 2001). Así, es importante diferenciar por ejemplo: la formación de *gossans* subeconómicos; rocas ferríferas bandeadas con jaspe o chert ferruginoso derivadas de depósitos estratiformes de Fe (denominadas *taconitas* en

¹ **Regolito:** Es la parte del perfil de suelo que incluye todo el material rocoso original que ha sido meteorizado física y químicamente. Incluye dos partes: **Solum** y **Saprolito**. El **Solum** o "true soil" incluye los horizontes de suelo más superficiales y alterados que están influenciados por raíces de plantas y que han perdido la estructura del material original. El **Saprolito** infrayacente es la parte menos alterada y descansa sobre la roca original. Incluye el material resultante de la transformación in situ de la roca, con poco o ningún cambio de volumen y manteniendo la estructura del material parental (e.g. Brady & Weil 1996).

Norteamérica, *jaspilitas* en Australia e *Itabiritas* en Brasil); los distintos tipos de *duricrust*² (*lateritas* y *ferricretas* principalmente, pero también *calcretas* o *silcretas*, según la composición del suelo y del tipo de clastos que englobe); u otros tipos de acreciones ferruginosas superficiales (Andrew 2000, Fig. 8). Los tipos de *ironstones* y gossans más comunes se han esquematizado en la Fig. 9 y se describen a continuación (a partir de Taylor & Thornber 1992):

Figura 9. Tipos de *ironstones* y gossans según Taylor et al. (1980), Taylor & Thornber (1992), Taylor & Eggleton (2001). Los distintos tipos identificados en Aguablanca están en negrita.

Figure 9. Types of ironstones and gossans. Based on Taylor et al. (1980), Taylor & Thornber (1992), Taylor & Eggleton (2001). Those types of Fe-rich outcrops recognized at the Aguablanca deposit are in bold.



➤ **Gossans Estériles** (*barren gossans*), desarrollados por la alteración de las rocas piríticas sin menas económicas.

➤ **Falsos gossans** (*false gossans*), desarrollados en zonas de cizalla u otros conductos accesibles para las aguas subterráneas o en estratos alterados ricos en Fe. Pueden presentar acumulaciones de minerales de Fe y Si y formar afloramientos lineales resistentes (e.g. *fault ironstone*, *drainage ironstone* o *stratigraphic ironstone*, Fig. 9). Las rocas pueden contener cantidades anómalas de Ni o Cu por la absorción de metales propios de las aguas subterráneas regionales.

² **Duricrust:** Horizontes superficiales o subsuperficiales muy resistentes que cubren la roca parental y típicos de climas tropicales o sub-tropicales. Los principales tipos de duricrust son: calcretas, ferricretas/lateritas y silcretas. Otros tipos menos comunes son: cal-silcretas, alcretas, magnesicretas y phoscretas (Andrew et al. 2000).

➤ **Gossans Transportados** (Relocated/Translocated Gossans). La movilidad física o química del Fe de un gossan respecto a su posición original puede dar lugar a masas de *ironstones* pendiente abajo (*solution-deposited or relocated material*). Éstas pueden presentar aún elementos asociados a la mineralización primaria, pero en menor proporción que los *gossan s.s.*, y por tanto no serán guías directos de la mineralización.

➤ **Ferricretas—Lateritas**. *Ferricreta* es un término general para designar las concreciones ferruginosas (acumulaciones de óxidos de Fe y material detrítico) formadas en la superficie o cerca de ella. El término deriva de los anglosajones "ferruginous"+"concretion" (*ferricrete*). Las ferricretas son el tipo más común de *duricrust* y pueden llegar a imitar a los gossans y desarrollar cuerpos lineales. Sin embargo, estos *ironstones* no desarrollan la típica textura *boxwork* de los gossan, son ricos bien en goethita o en hematites, y no suelen presentar elementos *pathfinders*. Los principales tipos de ferricretas son las lateritas (Figs. 9-10).

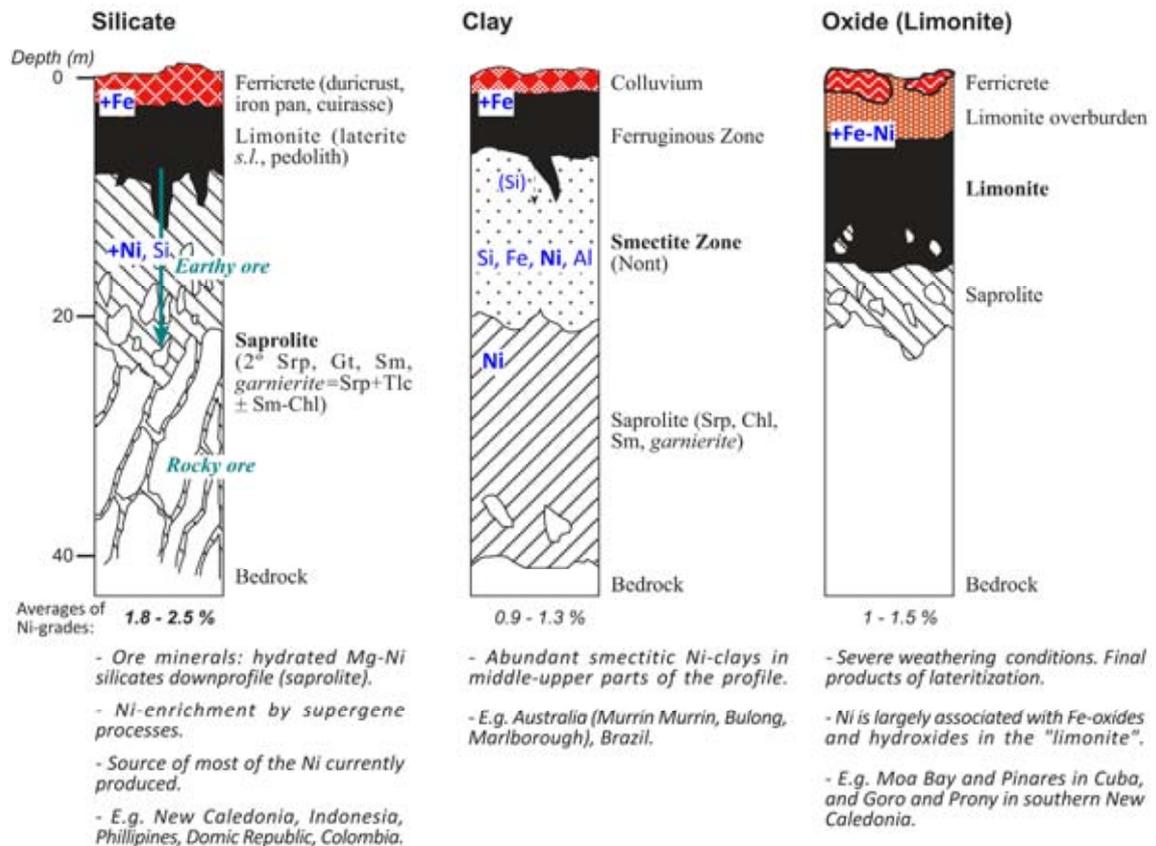


Figura 10. Principales tipos de perfiles lateríticos sobre rocas ultramáficas según su mineralogía dominante. Se incluye la diversa terminología empleada en la bibliografía para cada parte del perfil. A partir de Trescases (1986), Elias (2002), Gleeson et al. (2003), Brand et al. (1998). Gt goethita, Nnt nontronita, Sm esmectita, Srp serpentina, Tlc talco.

Figure 10. Main categories of lateritic profiles formed over ultramafic rocks and based on their dominant mineralogy. The terminology used in literature for each zone is also included for clarification. After Trescases (1986), Elias (2002), Gleeson et al. (2003), Brand et al. (1998). Gt goethite, Nnt nontronite, Sm smectite, Srp serpentine, Tlc talc.

Las lateritas son horizontes de suelo superficiales con abundantes sesquióxidos de Fe-Al y contenidos muy bajos de Si combinado. Se desarrollan por una intensa meteorización de los regolitos en climas tropicales (Eggleton 2001). Las silcretas son formas de *duricrust* complementarias a las lateritas, ya que también implican una fuerte descalcificación y lixiviación de bases del medio. Las lateritas *s.l.* se consideran en general acumulaciones de tipo residual y se clasifican en dos tipos genéticos según la localización de los precipitados ferruginosos formados (McFarlane 1976): (i) *Groundwater laterite*, cuando los precipitados se forman en zonas de fluctuación del nivel freático, y (ii) *Pedogenetic laterite*, cuando los precipitados se forman en el suelo, con el desarrollo de varios horizontes por encima del saprolito. Las *lateritas s.l.* no relacionadas con gossans económicos se distinguen claramente de estos últimos por su espesor, tipo de perfil de alteración, posición en el terreno y textura (Figs. 9-10).

Sin embargo, como se verá en este trabajo, algunos de los procesos en la evolución de las *lateritas de Ni s.s.*³ (Fig. 10) son extensibles al proceso de meteorización de los regolitos encajantes de sulfuros Ni-Cu±PGE. En ambos casos puede darse un enriquecimiento de metales base mediante procesos supergénicos en zonas de acumulación de silicatos hidratados (*mottled clay horizons*). Además, ambos tipos de perfiles de alteración pueden ser potencialmente aptos para el aprovechamiento de PGE (e.g. Bowles 1986, Brotherton 1977, Cochrane 1973, Proenza et al. 1998, Salpéteur et al. 1995, Traoré et al. 1998, Travis et al. 1976).

A pesar de la gran variabilidad de afloramientos de óxidos de Fe y de los factores que determinan sus características, se puede establecer una serie de criterios de campo, útiles en la evaluación preliminar de un gossan (Tabla 3).

Tabla 3. Criterios generales para la discriminación entre *ironcrusts* y gossans (Blot 2004).

Table 3. Some general criteria for discrimination between *ironcrusts* and gossans (Blot 2004).

	Lateritic Ironcrust	Gossan
Morphology	Mapable Surface	Thin and elongate bodies
Facies	Relatively homogeneous on a unique site	Various on a unique site
Microtexture	Erosion of mineral textures	Intense replica textures of primary minerals in the pseudomorphs Fe-oxides
Mineralogy	Most frequently ternary: Gt, Kln, Qtz	Most frequently binary: Gt, Hm, Qtz
Composition and	Fe, Al, and Si predominant	Predominance of Fe, Si, O
Geochemistry	Trace elements: V, Cr, Ti	Important trace elements (sulphide Ni-Cu mineralization: Ni, Cu, Ir, Pt, Pd)
Goethite Composition	Frequent Al substitution	Fixation of trace elements (e.g. Ni-Cu-Co) inside and outside the lattice
Non-outcropping alteration sequence	Silicated oxy-hydroxized zonation	Cementation, supergene enrichment and oxide zones

Gt goethite, Hm hematite, Kln kaolinite, Qtz quartz

La característica más evidente es el variado e intenso **color** de los afloramientos de gossan (*live appearance*) frente al uniforme color marrón oscuro que presentan muchos *ironstones*. Las **características texturales y estructurales** a gran escala pueden ser indicativas de un gossan *s.s.*, como son los bandeados con distinta coloración, *layering*, colapsos o deslizamientos. Pueden presentar brechificación o acumulación de fragmentos con matriz limonítica, aunque esto es más típico de gossan transportados y *ferricretas*. Las texturas *boxwork* a la escala de facies son más

³ **Laterita de Ni s.s.:** regolito que contiene una concentración de Ni económicamente explotable, pero no necesariamente en un horizonte o unidad específicos (Glesson et al. 2003).

típicas de la ganga silicatada. Dada la naturaleza resistente de la mineralogía dominante en los gossan (hidróxidos y óxidos de Fe), los afloramientos suelen presentar un **relieve** positivo respecto a las rocas encajantes, en forma de crestas.

El **tamaño de los afloramientos** es más variable. Los gossan sobre sulfuros masivos en cinturones volcanosedimentarios (e.g. NW Queensland, [Scott & Taylor 1987](#); NE Sudán, [Aye et al. 1985](#)) pueden generar afloramientos discontinuos a lo largo de varios Km y tener decenas de metros de espesor. Por el contrario, las mineralizaciones en venas o *pipes* pueden estar representadas por delgadas capas de gossan dentro de los encajantes ferruginosos, y por tanto, ser difíciles de identificar. En terrenos tropicales explanados y enterrados, los afloramientos de gossan son mínimos y aparecen como escombros en la superficie, canales de drenaje o incorporados a los horizontes superficiales. Otro aspecto característico de los gossan frente a los *ironstones* son las anomalías geobotánicas, ya que la **vegetación** responde a las anomalías geoquímicas del terreno y en ocasiones revela la presencia de una mineralización infrayacente ([Brooks 1972](#); [Cole 1980](#); [Lottermoser et al. 2008](#)).

Sin embargo, las principales características diagnósticas de los gossans recaen en: (i) la mineralogía formada, (ii) las microfacies preservadas, (iii) la geoquímica de los afloramientos y (iv) la zonación de la alteración desarrollada. Las zonas de alteración de los depósitos Ni-Cu-PGE suelen presentar una serie de pautas comunes que se describen a continuación.

MINERALOGÍA Y TEXTURA. Los minerales secundarios estables que dominan los afloramientos de gossan son la goethita y el hematites, productos de la oxidación de los sulfuros y responsables de las altas concentraciones de Fe que caracterizan a los gossans. La alteración de los silicatos durante la oxidación provoca una rápida liberación de Si, que es precipitado con los óxidos-hidróxidos de Fe (a menudo a modo de cuarzo residual o cuarzo secundario de grano muy fino) completando la típica mineralización de los gossan ([Taylor & Thornber 1992](#), [Williams 1990](#)). Los compuestos de Fe, y en menor medida los óxidos de Mn, alofana y filosilicatos residuales son objeto habitual de estudio en los gossans, ya que presentan elementos *pathfinder* como Cu, Ni o Co co-precipitados o adsorbidos ([Thornber & Wildman 1984](#); [Thornber 1985](#)).

Los minerales accesorios residuales en un gossan también son representativos de la mineralización precursora y su asociación litológica. Es de particular importancia la presencia de relictos de la mineralización primaria (e.g. sulfuros o PGM) que puedan quedar protegidos de la oxidación por los minerales de la ganga adyacentes, a menudo cuarzo. Otros minerales residuales frecuentes son magnetita, barita, rutilo o ilmenita.

La presencia de relictos de PGM resulta un indicador directo de una mineralización de sulfuros Ni-Cu precursora, aunque su localización en el gossan es difícil y la evolución de los PGE en este medio no se conoce en detalle. Como sucede en el caso del Au y Ag, hay evidencias de la movilidad, transporte y reconcentración de PGE en los gossan (e.g. [Hudson 1986](#), [Cowden et al. 1986](#)). Como se discutirá en el **Capítulo V**, las hipótesis propuestas para la movilización de los PGE sugieren la formación de complejos clorurados y se apoyan sobre todo en datos termodinámicos (e.g. [Travis et al. 1976](#); [Bowles 1995](#)).

Las microfacies preservadas también resultan criterios diagnósticos para la identificación de un *gossan s.s.* (Blanchard 1968). Tras la oxidación, los minerales primarios generan réplicas características en los óxidos de Fe que los pseudomorfizan. Destacan dos morfologías: celular o *boxwork*, las más común en los sulfuros y caracterizada por cavidades angulares; y esponjosas (*spongy*), con cavidades redondeadas de tamaño variable. La condición ideal para estos reemplazamientos pseudomórficos es la presencia de grandes cristales de sulfuros con planos de debilidad y un pH relativamente alto en las etapas tempranas del proceso de oxidación. Esto favorecerá la precipitación *in situ* de los óxidos e hidróxidos de Fe y la co-precipitación de otros cationes a lo largo de planos y límites de grano antes de la completa oxidación del sulfuro. Las distintas "texturas réplica" de los sulfuros (Tabla 4) y de los minerales de la ganga, se detallan en Blanchard (1968), Blain & Andrew (1977), Andrew (1980) y Nickel & Daniels (1985), entre otros. Es posible que estas texturas réplica estén ausentes u obliteradas si la mena primaria es de grano fino y se desintegra fácilmente durante la oxidación, o bien, por la intensidad de los procesos de alteración en el propio gossan (lixiviación, alteración mecánica, deshidratación, ferruginización o silicificación). Así, en el caso de gossans muy maduros, la geoquímica multielemental resulta la técnica más adecuada para su identificación.

Tabla 4. Texturas *boxwork* observadas en gossans Ni-Cu-(PGE) (Blain & Andrew 1977; Ryall & Taylor 1981).

Table 4. Diagnostic *boxwork* textures usually observed in Ni-Cu-(PGE)-gossans (Blain & Andrew 1977; Ryall & Taylor 1981).

Mineral	Symmetry	Controlling Symmetry	Common Replicate Textures
Pentlandite	Isometric	{111}	Straightforward blocky octahedral (111) cleavage boxworks, pseudomorphs of feathery <i>Vi</i> margins replacing the basal plane of <i>Po</i> . Pseudomorphs of flame lamellae in <i>Po</i> .
Pyrrhotite	Hexagonal or	{0001}	Imperfect hexagonal boxworks with hieroglyphic or hexagonal cells Parallel, thin-walled boxwoks
	Monoclinic	{001}	
Chalcopyrite	Tetragonal	{111}, {201}	Rectangular boxworks with closely spaced, parallel cell walls and cross walls at 95° to 110°
Pyrite	Isometric	{100}	Cubic pseudomorphs or cavities. Concentric or zoned boxworks
Sphalerite	Isometric	{110}, {111}	Angular boxwork, well connected oblique (45°) cross walls and continuous paralell long walls giving characteristic triangular sub-cells
Galena	Isometric	{100}	Rectangular, cubic, thin-walled boxworks

Po pyrrhotite, *Vi* violarite

GEOQUÍMICA. Los gossan, al igual que el resto de *ironstones*, están principalmente compuestos por Fe, Si, O, cantidades menores y variables de Al, Ca, Mg, Mn, Ti y P derivados de los minerales de la ganga y la roca de caja, y trazas de elementos *pathfinders*. La relación entre estos elementos y sus concentraciones relativas son las que permiten catalogar a un *gossan s.s.*

Las mineralizaciones masivas y diseminadas de Ni-Cu±PGE presentan una menor variabilidad en la asociación de elementos traza frente a otros tipos de menas (Tabla 5). La presencia de Ni, Cu, Ag, As, Au, Co, Mg, PGE, Se, Te y Ti, es indicativa tanto de la mineralización como de las rocas encajantes de máficas a ultrabásicas. Además, estas mineralizaciones pueden presentar cantidades menores de Bi, Hg y Sb. La aplicación de la estadística para la interpretación de la geoquímica en gossans aparece resumida en Davis (1973) y Howarth (1984). Su aplicación específica para la evaluación de gossans y *ironstones* se describe por ejemplo en Clema &

Stevens-Hoare (1973), Joyce & Cierna (1974), Bull & Mazzuchelli (1975), Moeskops (1977), Ryall & Taylor (1981), Taylor & Scott (1982), Smith et al. (1982) y Andrew (1984).

En general, los *gossan s.s.* asociados a mineralizaciones Ni-Cu-(PGE) se caracterizan por unos contenidos relativamente altos de Ni y Cu, bajos en Mn y Cr, y muy bajos en Zn y Pb. Por el contrario, los *ironstones* lateríticos se caracterizan por elevados contenidos en Ni y Cr, contenidos medios o bajos de Mn y bajos de Cu, Zn y Pb. Tras un exhaustivo estudio de los gossans de Ni-Cu y *ironstones* en el Yilgarn Craton (W Australia), Moeskops (1977) concluyó que la discriminación de un gossan Ni-Cu se puede realizar en gran parte evaluando los contenidos de Cu y Ni, y los de Cr, Mn, Zn y Pb como posibles indicadores negativos (Tabla 5). Moeskops (1977) y Travis (1976) sugirieron además que los PGE, especialmente Ir, Pt y Pd, y posiblemente el Se y Te asociados, suponían una información valiosa para corroborar el tipo de mineralización precursora. Los PGE están habitualmente asociados a mineralizaciones de sulfuros, y a pesar de la movilidad relativa sobre todo del Pd y Pt, suelen quedar concentrados en cantidades importantes en los gossans. Su relevancia como *pathfinders* ha sido corroborada en otros muchos depósitos como por ejemplo en los depósitos de Kambalda (Keays 1974, Keays & Davison 1976) y Mt. Keith (Butt & Sheppy 1975) en el W de Australia, o en la mina O'Toole en Brasil (Taufen & Marchetto 1989).

Tabla 5. Elementos trazadores y litófilos susceptibles de ser analizados durante las campañas de reconocimiento de gossans. Los elementos entre paréntesis se consideran indicadores negativos (Blot, <http://www.gossans.com>; Ryall & Taylor 1981; Taylor & Thornber 1992).

Table 5. Suggested suites of target pathfinder and lithophile elements to be analyzed during reconnaissance surveys of gossans. Elements in parentheses are negative indicators (Blot 2010, <http://www.gossans.com>; Ryall & Taylor 1981; Taylor & Thornber 1992).

Host Rock	Expected Mineralization	Pathfinder Elements
Mafic-Ultramafic	Ni-Cu	Ni, Cu, Co, Pt, Pd, Ir, Te, (Cr), (Mn), (Zn)
Volcanics	Au	Au, Pb, As, Sb, Se, Te, Bi, W
Lateritic Ironstones	—	Al, S, Cr, V, Ti, Mn, P
Fault Ironstones	—	Cu, Zn, As
Felsic Volcanics	Volcanic Massive Sulphides	Cu, Pb, Ag, Au, As, Sb, Bi, Se, Hg, Sn, Ba
	Cu-Mo-Au	Cu, Mo, Au, Re
Sediments	Pb-Zn-Ag	Pb, Zn, Ag, Cu, As, Hg, Sb, (Mn), (Ba), (Co), (Ni)
	Cu	Cu, As, Pb, Sb, Ag, Hg, (Mn), (Zn), (Co), (Ni)
Carbonates	Pb-Zn	Pb, Zn, Cd
Skarns	Cu-Zn, Pb-Zn, Sn, W, Au-Ag	Cu, Pb, Zn, Sn, W, Au, Ag, Mn, Ca

3.3. DISPERSIÓN DE LA ALTERACIÓN

La dispersión geoquímica alrededor de la mineralización puede llegar a ser un importante indicador de la presencia de una mineralización económica y también es un blanco habitual en las campañas de exploración. Su estudio se enfoca tanto a la escala del afloramiento de gossan, como en los saprolitos o perfiles de suelo circundantes formados tras la meteorización del encajante.

4. OBJETIVOS

Todo lo expuesto anteriormente refleja la extrema heterogeneidad en las zonas de alteración de los depósitos de sulfuros y la complejidad de los procesos involucrados. Para la investigación de estos procesos en el yacimiento Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca, se plantearon una serie de trabajos en puntos específicos del medio supergénico desarrollado. En concreto, se han abordado diferentes cuestiones relativas a la formación de los perfiles de alteración y a la distribución y fijación de metales base y PGE a través de éstos. Son aspectos que no han sido tratados previamente en detalle, pero trascendentes desde el punto de vista de la exploración minera y el potencial aprovechamiento del medio supergénico en este tipo de depósitos.

Así, los **objetivos** de este trabajo han sido los siguientes:

- 1) Revisión de los antecedentes del yacimiento de sulfuros magmáticos Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca.
- 2) Caracterización de las zonas afectadas por la dispersión de metales en la reserva minera y evaluación de criterios diagnósticos que indiquen la presencia de una mineralización de sulfuros Ni-Cu-(PGE) en profundidad.
- 3) Estudio de los procesos secundarios de redistribución y retención de metales base \pm PGE en el ambiente de meteorización del depósito.
- 4) Estudio de la alteración supergénica de los sulfuros Ni-Cu-(PGE) *in situ*. Descripción de la zonación de la alteración y estudio en detalle de los afloramientos de gossan.
- 5) Estudio de los minerales del grupo del platino en el gossan de Aguablanca. Evolución de los PGM con la oxidación progresiva de los sulfuros encajantes y distribución de los PGE a través de los compuestos de Fe que constituyen el gossan.

Los principales resultados obtenidos y las conclusiones de este trabajo se han distribuido de la siguiente manera:

El **Capítulo II** encuadra al depósito de Aguablanca desde un punto de vista geográfico, geológico y metalogénico. Además, resume las características de la mineralización primaria y la petrología de las rocas encajantes que permiten comprender el medio supergénico resultante tras su alteración.

El **Capítulo III** presenta el estudio del proceso de meteorización que afecta a las rocas del Stock de Aguablanca alrededor a los cuerpos mineralizados. Aquí se presenta la caracterización edafológica, mineralógica y geoquímica de los perfiles regolíticos desarrollados y se discute la formación de barreras geoquímicas naturales en el ambiente supergénico.

El **Capítulo IV** incluye un estudio detallado de las principales fases portadoras de Ni y Cu en los perfiles regolíticos una vez que los sulfuros han sido alterados y los metales base lixiviados. Se examinan los distintos procesos involucrados en la retención de metales en condiciones de baja temperatura.

La primera parte del **Capítulo V** contiene el estudio mineralógico, textural y geoquímico del gossan Ni-Cu-PGE de Aguablanca. Se presentan los procesos supergénicos que determinan su formación, así como las características que lo convierten en un testigo directo de la mineralización. La segunda parte del Capítulo V recoge los resultados de la investigación de los PGM en el gossan de Aguablanca. Además, en esta parte se compara el comportamiento observado de los PGE en el gossan de Aguablanca, con el descrito en otros ambientes superficiales como son las lateritas y los depósitos aluviales.

Por último, el **Capítulo VI** de esta memoria recoge un resumen con las conclusiones generales de la investigación realizada.



CAPÍTULO II

*El Yacimiento de Sulfuros
Magmáticos Ni-Cu-(PGE) de
Aguablanca*

EL YACIMIENTO DE SULFUROS MAGMÁTICOS Ni-Cu-(PGE) DE AGUABLANCA

1. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA

El depósito de Aguablanca se localiza al sur de la provincia de Badajoz (Extremadura), dentro del término municipal de Monesterio y muy cerca de los límites provinciales de Huelva y Sevilla (Andalucía). Las coordenadas geográficas de la mina son latitud 37°57'40" N y longitud 6°11' 7" W, y se encuentra a una altura de 450–500 m sobre el nivel del mar. El área comprende parcialmente las hojas topográficas 1:25000 918-II y 919-I, editadas por el Instituto Geográfico Nacional.

Los pueblos más cercanos son El Real de la Jara a 2 km al SE, y Santa Olalla de la Cala a 10 km al SW. El acceso a la mina se realiza desde El Real de la Jara, donde comienza una carretera asfaltada (Camino de Aguablanca), que en 3 km conduce directamente a las instalaciones mineras ([Fig. 1](#)).

2. DESCUBRIMIENTO Y ANTECEDENTES

El yacimiento de Aguablanca representa el único ejemplo en la Península Ibérica de una mineralización económica de sulfuros magmáticos Ni-Cu con elementos del grupo del platino (PGE) asociada a rocas máficas-ultramáficas. Su descubrimiento en 1993 supuso un hito en la exploración minera española al no conocerse equivalentes de esta mineralización en todo el SW de Europa.

A excepción de los gigantes rusos Noril'sk ([Naldrett et al. 1996](#)) y Pechenga ([Barnes et al. 2001](#)), la mineralización del tipo de Aguablanca es muy poco común en Europa. Los ejemplos conocidos se limitan a indicios menores (en algunos casos subeconómicos) como son las mineralizaciones de los complejos máficos de Portino, Hitura, Penikat, Keivitsa y Koillismaa en Finlandia ([Isohanni et al. 1985](#); [Gervilla et al. 1998](#); [Alapieti & Lahtinen 2002](#); [Gervilla & Kojonen 2002](#)); Ivrea-Verbano en Italia ([Garuti et al. 1986](#)); el macizo de Ransko en la República Checa ([Pasava et al. 2003](#)), y la mineralización de Råna en Noruega ([Boyd & Mathiesen 1979](#)).

La única mineralización de Finlandia en explotación es Hitura (desde 1970, con una producción total a finales de 2005 de 13.6 Mt @ 0.60% Ni y 0.22% Cu *Geological Survey of Finland* <http://en.gtk.fi>), mientras que la de Ivrea-Verbano tan sólo fue explotada en dos periodos, el último entre 1934 y 1943. Aunque presenten un escaso tonelaje, las mineralizaciones Ni-Cu-(PGE) son muy preciadas, ya que suponen casi el 60% de la producción mundial de Ni y prácticamente la totalidad de la producción de los PGE. En el caso del depósito de Aguablanca, se puede decir que presenta un potencial económico excepcional, con una producción de Ni que podría suponer el 50% de la producción total europea (Lunar et al. 2008).



Figura 1. Localización geográfica del depósito de Aguablanca y vista general de la reserva minera, mostrando la corta y la planta de procesamiento al comienzo de las operaciones mineras en 2005 (www.lundinmining.com).

Figure 1. Geographical setting of the Aguablanca deposit and general views of the mine site showing the open pit and the processing plant at the beginning of the mining operations in 2005 (www.lundinmining.com).

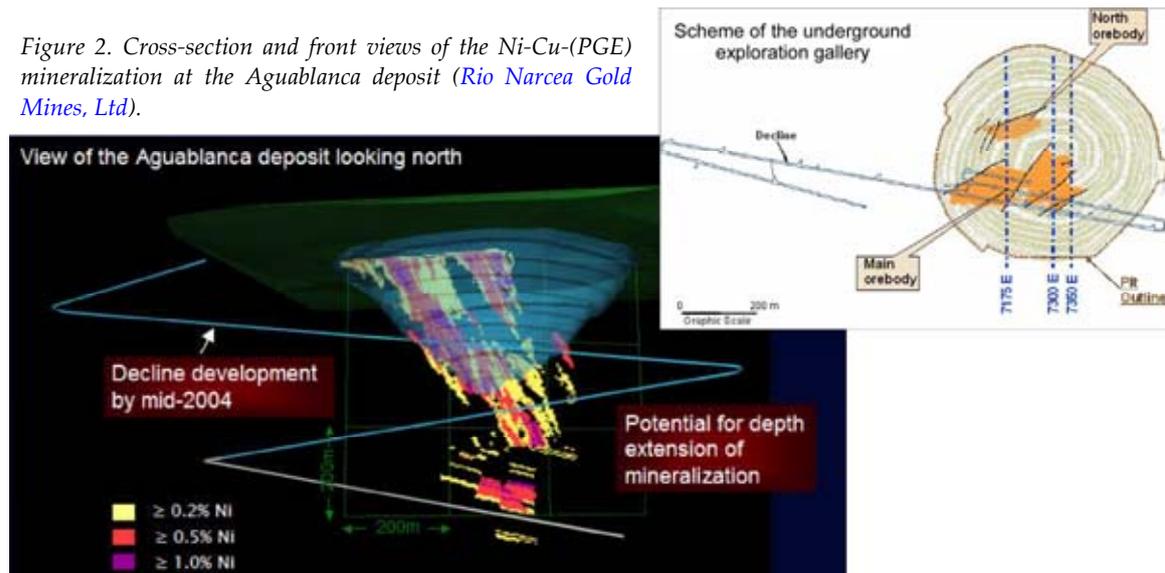
El indicio de Aguablanca fue detectado por el consorcio minero *Presur/Río Tinto Minera* durante una campaña de prospección geoquímica de oro en suelos y sedimentos fluviales en la Zona de Ossa-Morena. Durante la exploración se identificó una anomalía geoquímica de Ni

asociada a un gossan. La evaluación de la zona, incluyendo trabajos geofísicos y campañas de sondeos superficiales (5 m) y profundos (500 m), permitió delimitar la extensión del gossan e identificar la mineralización de sulfuros de Ni-Cu-Fe en 1994. La geometría y extensión de los cuerpos mineralizados se establecieron posteriormente (1996–1997, *Presur/Atlantic Copper S.A.*), tras la realización de más de 33.000 m de sondeos y una primera galería de exploración de 65 m de longitud.

La compañía minera canadiense *Río Narcea Gold Mines, Ltd.* adquirió el 100% de los derechos de la mineralización en 2001, y su filial, *Río Narcea Recursos S.A.* (en activo desde 1995 con la explotación de minas asturianas de oro como El Valle o Carlés), pasó a encargarse de los trabajos de exploración y explotación del depósito. Se realizaron nuevas campañas de sondeos, con más de 45.000 m de testigos recuperados, entre otros trabajos geológicos adicionales, que apoyaron la viabilidad económica del yacimiento mediante minería a cielo abierto. En 2002, *Río Narcea Recursos S.A.* y la consultoría de ingeniería *Metallurgical Design & Management (Pty), Ltd.*, establecieron las reservas de Aguablanca en 15.7 Mt@0.66% Ni, 0.46% Cu, 0.47 g/t PGE y 0.13 g/t Au. En 2003, se obtiene la licencia de explotación y en 2004 finaliza la construcción de la planta de procesamiento en la propiedad minera. La producción comercial comienza en 2005 con la venta de los primeros concentrados de Ni-Cu. Toda la producción hasta el año 2010 fue vendida a la compañía *Glencore International AG*. En 2007, la firma minera sueca *Lundin Mining* adquiere la compañía Río Narcea Gold Mines al comprar el 71.2% de sus acciones mediante una oferta pública de adquisición. La compañía ha conservado la mina de Aguablanca para acceder al mercado del Ni, aunque algunas minas como la de oro de Tasiast (Mauritania), fueron vendidas a su filial *Red Back Mining Inc.*

Figura 2. Secciones transversal y frontal de la mineralización Ni-Cu-(PGE) del depósito de Aguablanca (*Río Narcea Gold Mines, Ltd.*).

Figure 2. Cross-section and front views of the Ni-Cu-(PGE) mineralization at the Aguablanca deposit (*Río Narcea Gold Mines, Ltd.*).



La vida estimada de la mina de Aguablanca según las reservas de la explotación a cielo abierto se estableció en 10.5 años, con una producción anual de *ca.* 8000 t de Ni, 5000 t de Cu y 0.57 t de PGE (Pd+Pt). Se podría esperar un incremento significativo de la producción con la explotación subterránea del depósito, ya que bajo las zonas principales de mineralización se detectó mena adicional con altas leyes de Ni-Cu-PGE (**Fig. 2**). Sin embargo, con la caída del precio de los metales base hace tres años, especialmente del Ni (de ~ 24,000 US\$/lb en 2007 a < 5,000 US\$/lb en 2009), las labores de interior quedaron temporalmente congeladas. Quizá esta situación cambie tras el despunte en el precio del Ni y Cu en 2010 propiciado por la fuerte demanda de países como China, Brasil o India.

El hallazgo del depósito de Aguablanca desencadenó un agresivo programa de exploración minera sin precedentes en el SW de la Península Ibérica con objeto de identificar nuevos depósitos magmáticos de sulfuros, y abarcando los más de treinta cuerpos máficos-ultramáficos de posible interés en la zona. Los trabajos de exploración por el momento sólo han detectado indicios menores de sulfuros de Fe-Ni-Cu (e.g. Forrest 2003, Piña et al. 2009). Esta exploración también se centra en la búsqueda de depósitos rentables de Cu-Au, con especial énfasis en aquellos relacionados con los VMS (*volcanogenic massive sulfides*) y con sistemas hidrotermales IOCG (*iron-oxide-copper-gold style*), tanto en la Faja Pirítica Ibérica como en la Zona de Ossa-Morena.

El entorno de Aguablanca ya había sido objeto de estudios geológicos previos, especialmente relacionados con las rocas plutónicas y sedimentarias que encajan a los cuerpos mineralizados (e.g. Velasco 1976; Casquet 1980, 1982; Casquet & Velasco 1978; Eguíluz et al. 1989; Bateman et al. 1992, 1994). Pero el interés económico y científico suscitado por el descubrimiento de Aguablanca ha dado lugar a numerosos estudios del propio depósito en los últimos años. Estos se han centrado en: *(i)* la petrografía y mineralogía de las rocas ígneas encajantes, así como en las principales características estructurales, texturales y mineralógicas de la mena de sulfuros y PGE asociados (e.g. Lunar et al. 1997; Bomati et al. 1999; Ortega et al. 1999, 2000a, 2000b, 2001, 2002, 2004; Martín Estévez et al. 2000; Piña et al. 2005, 2008); *(ii)* la naturaleza de los fragmentos máficos que forman las brechas encajantes de mineralización masiva del depósito (e.g. Piña et al. 2006), y *(iii)* la geología, geoquímica y génesis del depósito (e.g. Casquet et al. 1998a, 1998b, 1999, 2001; Piña 2006; Tornos et al. 1999, 2000, 2001, 2002a, 2002b, 2004, 2006; Romeo 2006). El presente trabajo parte así de un conocimiento detallado de la mineralogía y metalogía del yacimiento de Aguablanca que ayuda a pormenorizar los efectos de la meteorización y conocer los procesos de alteración supergénica en la zona.

3. ENCUADRE GEOLÓGICO

3.1. LA CADENA VARISCA

La Cadena Varisca es el segmento europeo de un orógeno de 8000 km de largo por 1000 km de ancho que se extiende desde los Ouachitas y los Apalaches en Norte América y Los

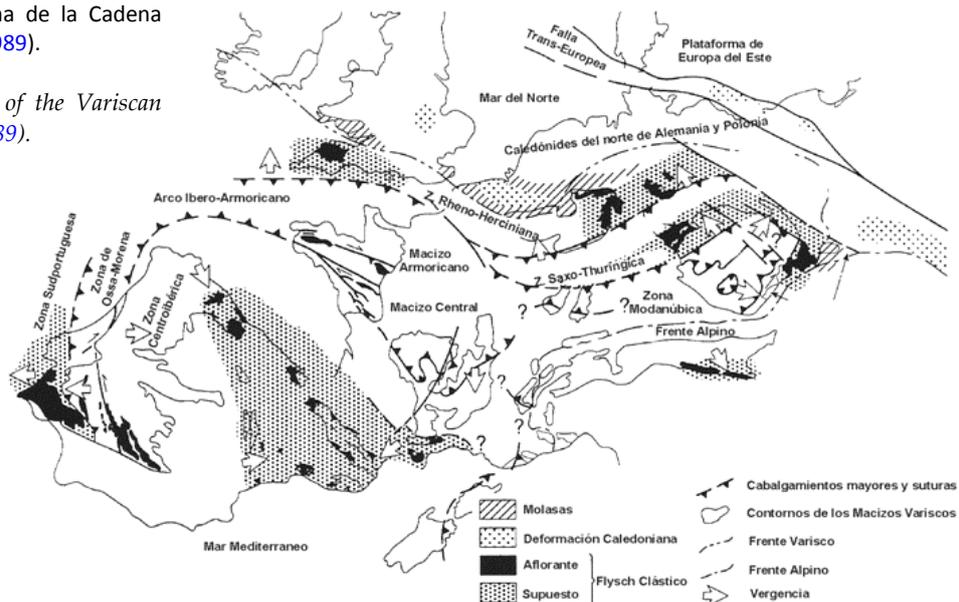
Mauritánides en África, hasta el Macizo de Bohemia, en Polonia y la República Checa (Matte 1986). Este Orógeno Varisco se formó al final del Paleozoico como resultado de la convergencia y colisión de dos continentes mayores, Laurentia-Báltica al NW y Gondwana al SE, y tras el cierre de algunas cuencas oceánicas entre las que existían masas continentales menores (Matte & Ribero 1975; Brun & Burg 1982; Matte 1986, 2001). El orógeno fue posteriormente desmembrado por la apertura del Océano Atlántico, cubierto por sedimentos mesozoicos y cenozoicos, y afectado localmente por la Orogenia Alpina.

La sección europea del orógeno varisco tiene una longitud de 3000 km y una anchura de 700–900 km. Es una gran cordillera de trazado sinuoso, con una fuerte curvatura en el SW de Europa (Fig. 3; Franke 1989; Matte 2001) conocida como arco Ibero-Armoricano (Bard et al. 1970) y cuyo núcleo se sitúa en Asturias. Actualmente, la Cadena Varisca aflora en Europa a modo de macizos aislados entre depósitos mesozoicos-cenozoicos, incluidos a veces en el basamento de orógenos más recientes (e.g. Alpes o Pirineos) o separados por océanos (Golfo de Vizcaya) (Pérez Estaún et al. 2004). Estos afloramientos se localizan en la parte central y suroccidental de Europa, donde forman los Macizos de Bohemia, Renano, Macizo Central, Armoricano, Selva Negra y Vosgos, y en la Península Ibérica, donde constituyen el Macizo Ibérico (Lautensach & Mayer 1961).

La Cadena Varisca presenta una zonación transversal, distinguiéndose una parte interna con rocas muy deformadas, metamorizadas y con abundantes intrusiones graníticas. Esta banda aparece flanqueada a ambos lados por rocas con metamorfismo de grado bajo o inexistente, en general de edad devono-carboníferas, afectadas únicamente por una tectónica de tipo "thin-skinned" y caracterizadas por la presencia de sedimentos sintectónicos (Pérez Estaún et al. 2004).

Figura 3. Esquema de la Cadena Varisca (Franke 1989).

Figure 3. Sketch of the Variscan Chain (Franke 1989).



3.2. EL MACIZO IBÉRICO

El macizo Ibérico es el afloramiento más occidental de la Cadena Varisca y el más extenso del zócalo pre-mesozoico de Europa. Ocupa la parte más occidental de la Península Ibérica, limitando al N, W y SW con áreas oceánicas, al SE con la depresión del Guadalquivir y las Cordilleras Béticas y al NE con la Cordillera Pirenaica, quedando cubierto por depósitos mesozoicos-cenozoicos hacia el E.

La compleja zonación estratigráfica, magmática y estructural del Macizo Ibérico ha conducido a su división por zonas. Se han propuesto varios modelos de división (e.g. Lotze 1945; Julivert et al. 1972, 1974; Farias et al. 1987; Arenas et al. 1988) que de N a S recogen cinco zonas: la zona Cantábrica, Astur occidental-Leonesa, Centro-Ibérica, Ossa-Morena y Sudportuguesa. En algunos casos se incorpora una sexta zona: Galicia-Tras-Os-Montes (Farias et al. 1987; Fig. 4). El depósito Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca se localiza en la **Zona de Ossa-Morena**.

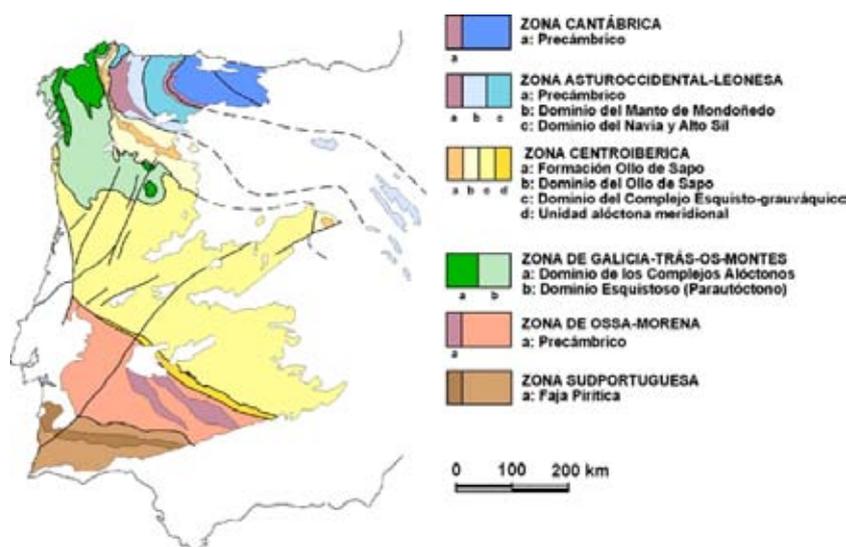


Figura 4. División de la Cadena Varisca en el Macizo Ibérico incluyendo la Zona de Galicia-Tras-Os-Montes (según Farias et al. 1987).

Figure 4. Variscan chain division in the Iberian Massif including the Galicia-Tras-os-Montes Zone (according to Farias et al. 1987).

3.3. ZONA DE OSSA-MORENA

La Zona de Ossa-Morena (ZOM; Lotze 1945) forma la parte más interna de la rama meridional del orógeno varisco en la Península Ibérica. Se trata de un bloque continental caracterizado por un zócalo prevarisco en el que abundan rocas ígneas y metamórficas, y sobre el que se deposita una cobertera sedimentaria paleozoica. Su estructura y rasgos geológicos son el resultado, aparentemente, de la superposición de los ciclos orogénicos cadomiense y varisco (Quesada 1991, 1997; Ábalos et al. 1991; Ábalos & Díaz Cusí 1995; Eguíluz et al. 2000). La Fig. 5 muestra el mapa geológico del área donde se enmarca este estudio dentro de la Zona de Ossa-Morena (a escala 1:40.000, original de Sánchez Jiménez 2003).

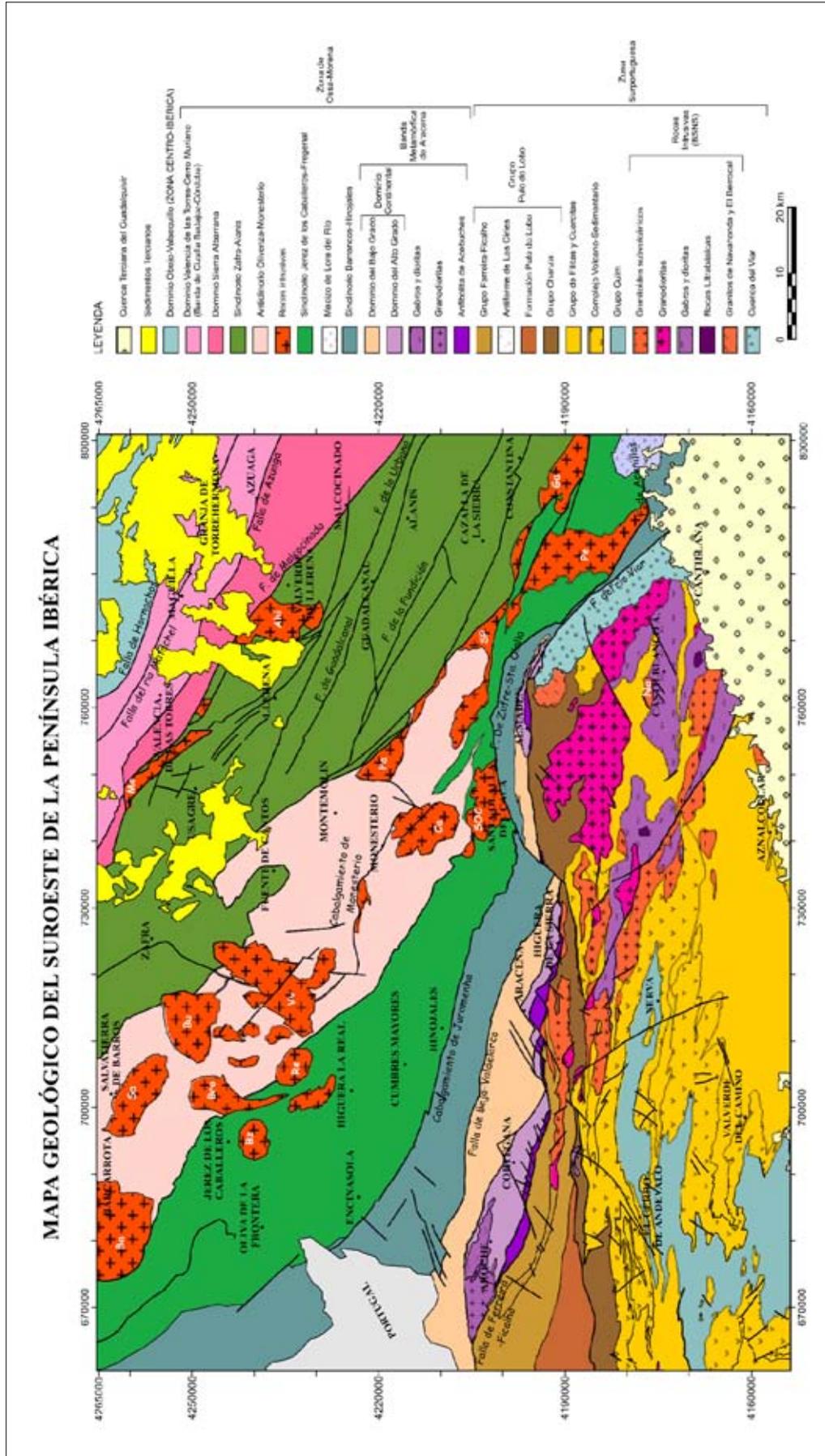


Figura 5. Mapa geológico del SW de España con los dominios estructurales de la Zona de Ossa-Morena y los principales plutones en este área (Sánchez Jiménez 2003).

Figure 5. Geological map of southwestern Spain showing the structural domains of the Ossa-Morena Zone (ZOM) and the major plutons in this area (Sánchez Jiménez 2003). Ba Barcarrota, Sa Salvatierra, Bu Burguillos, Bro Brocales, Bz La Bazana, Re los Remedios, Vv Valencia del Ventoso, Pa Pallares, Ca El Cas-fillo, Cu Culebrín, SOC Santa Olalla del Cala, AGB Aguablanca, SP Sierra Padrona, Pe El Pedroso, Ga El Garrotal, Mo El Mosquil, Ahí Ahillones, Na Navarreda.

➤ SUCESIÓN ESTRATIGRÁFICA

La ZOM consta de dos formaciones **precámbricas** y una serie **paleozoica** completa en la que se diferencian: una sucesión preorogénica hasta el Devónico Inferior, y una sucesión sinorogénica de edad devono-carbonífera. La columna estratigráfica sintética para la Zona de Ossa-Morena se presenta en la **Fig. 6**.

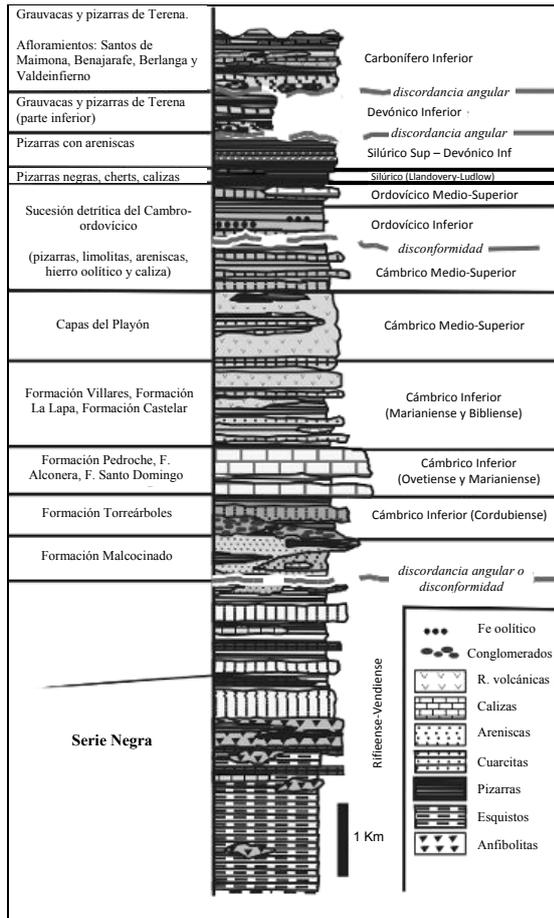


Figura 6. Columna estratigráfica esquemática de la Zona de Ossa-Morena (Azor et al. 2004).

F Formación, *Sup* Superior, *Inf* Inferior.

Figure 6. Summarized stratigraphic column of the Ossa-Morena Zone (Azor et al. 2004).

F Formation, *Sup* Upper, *Inf* Lower.

SERIES PRECÁMBRICAS

Las rocas precámbricas afloran principalmente en el núcleo de los anticlinorios de Portalegre-Badajoz-Córdoba al NE y Olivenza-Monesterio al SW (Herranz 1984).

SUCESIÓN PREOROGÉNICA (Quesada et al. 1990a)

Se compone de:

1) *El supergrupo de Valencia de Las Torres-Cerro Muriano* (Quesada et al. 1987), que se compone a su vez de la Formación Blastomilonítica (Delgado-Quesada 1971) a muro, y la Serie Negra (Carvalhosa 1965) a techo. El contacto entre ambas formaciones ha sido interpretado como una discordancia por Pascual (1981), y como parte de una cuenca por Apalategui & Higuera (1983) y Quesada et al. (1987). La Formación Blastomilonítica presenta anfíbolitas de origen volcánico (Arriola et al. 1983) con carácter de toleítas continentales (Mata & Munhá 1986; García Casquero 1990) que Quesada et al. (1990a) asocian con un proceso de *rifting*. La Serie Negra ha sido descrita por Eguíluz (1987) (Fig. 6) como una sucesión de pelitas ricas en grafito y cuarzovacas, con intercalaciones de anfíbolitas. Su depósito tuvo lugar en un medio marino somero durante el Rifeense Medio-Superior (Chacón 1979; Chacón et al. 1984).

2) *Cuerpos de Serpentinitas*. Afloran en el flanco N del Antiforme Olivenza-Monesterio y han sido interpretados como cuerpos ofiolíticos por Eguíluz (1987).

3) *Grupo Sierra Albarrana*. Está formado principalmente por rocas pelítico-areniscosas. Algunos autores lo consideran de edad precámbrica al estar intruido por plutones del Paleozoico Inferior (e.g. García Casquero et al. 1985; Ábalos et al. 1991), pero otros lo consideran paleozoico (Apalategui et al. 1985a; Marcos et al. 1991; Azor et al. 1991, 1992).

SUCESIÓN SINOROGÉNICA

Se sitúa de forma discordante sobre las anteriores y está afectada por los últimos estadios de la Orogenia Cadomiense (Quesada et al. 1990a). Se estima de edad infracámbrica, probablemente Vendense Medio-Superior (Liñán & Palacios 1983; Liñán & Quesada 1990). Se compone de:

1) Complejo volcanosedimentario (*Formación de Malcocinado*; Fricke 1941; Fig. 6). Se encuentra con frecuencia entre la Serie Negra y las series cámbricas y es una sucesión compuesta por lavas y rocas volcanoclásticas relacionadas con un magmatismo calcoalcalino, probablemente en relación a un arco magmático en una zona de subducción de edad cadomiense (Sánchez Carretero et al. 1989; Pin et al. 2002).

2) Complejo Flyschoides. Compuesto por filitas, arcosas, grauvacas y conglomerados poligénicos que interestratifican el complejo volcanosedimentario.

SERIES PALEOZOICAS

De forma resumida, se presenta la sucesión de los principales materiales en base a su relación con los distintos estadios del ciclo orogénico varisco (según Dallmeyer & Martínez García 1990).

SUCESIÓN PREOROGÉNICA

1) **Fase de rift - (Cámbrico).** Los afloramientos cámbricos más importantes de la ZOM se sitúan a ambos lados del antiforme Olivenza-Monesterio. Se dividen en varias unidades tectono-sedimentarias (Liñán 1984b; Liñán & Quesada 1990) que presentan diferencias importantes en cuanto a la potencia y desarrollo de las facies indicando la existencia de cuencas con diferente subsidencia. Las cubetas de las que más datos se conocen son la “Cubeta de Alconera” al NW y la “Cubeta de Córdoba” al NE (Fig. 7), representativas de los dominios más y menos subsidentes, respectivamente. Permiten establecer la estratigrafía general del Cámbrico de la ZOM.

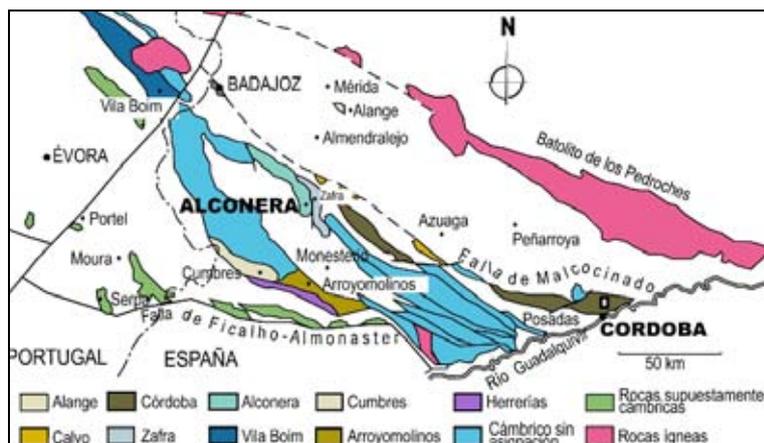


Figura 7. Distribución geográfica de las principales unidades tectono-sedimentarias de edad cámbrica en la Zona de Ossa-Morena (Azor et al. 2004).

Figure 7. Geographical distribution of the main Cambrian tectono-sedimentary units within the Ossa-Morena Zone (Azor et al. 2004).

Se pueden definir tres grandes unidades en las secuencias cámbricas de la ZOM:

a) Formación detrítica inferior. Es una formación siliciclástica granodecreciente de edad Cámbrico Inferior que se sitúa de forma discordante sobre los materiales precámbricos (Liñán & Quesada 1990). Los materiales que la componen sugieren un medio de depósito litoral a sublitoral para todo el Cordubiense. (Formación Torreárboles, Liñán 1978; ver Fig. 6).

b) Secuencia carbonatada intermedia. Se sitúa por encima de forma concordante e intercala material carbonático y siliciclástico, escasas areniscas y dolomías, y material terrígeno. Esta secuencia ha sido datada en asociaciones de fósiles y se le atribuye una edad entre Ovetiense y Marianiense. (Formación Pedroche, Formación Alconera, Formación Santo Domingo, Liñán 1974; ver Fig. 6).

c) Secuencia detrítica superior. Esta serie se deposita al final del Cámbrico Inferior (Marianiense y Bibliense). Está formada por margas en la base y pizarras y areniscas a techo que están acompañadas de importantes aportes volcánicos, especialmente en el Cámbrico Medio-Superior. (Formación Los Villares, Liñán 1974; Formación La Lapa; Formación Castelar, Liñán et al. 1995; Formación Capas del Playón, Sánchez García 2001; ver Fig. 6).

Los procesos transgresivos, acompañados de inestabilidad tectónica y de una importante actividad volcánica bimodal, se interpretan como producto de una fase de *rifting* (Liñán & Quesada 1990; Giese et al. 1994).

2) *Fase de margen pasivo - (Ordovícico-Silúrico-Devónico)*. En este periodo se da una fase de margen pasivo durante la que se generan cuencas con depósitos de sedimentos típicos de aguas someras en condiciones de plataforma (Robardet & Gutiérrez Marco 1990; Giese et al. 1994).

La sucesión postcámbrica, previa a los depósitos del Paleozoico Superior, presenta notables diferencias en los distintos dominios de la ZOM, e incluso dentro de un mismo sector. Unos de los afloramientos más extensos se localizan al S del antiformal Olivenza-Monesterio y lo constituyen sucesiones detríticas formadas por conglomerados alternantes con pizarras y cuarcitas (Julivert & Truyols 1983) discordantes sobre el Cámbrico (*Sucesión Cambro-Ordovícico*, Fig. 6). Sobre los conglomerados aparece una serie formada por pizarras negras, areniscas, chert y calizas, de edad Ordovícico Medio-Superior, probablemente depositados en un ambiente de plataforma somera (e.g. Schneider 1952).

El Silúrico de la ZOM se caracteriza por su notable continuidad, el predominio de facies lutíticas con desarrollo de pizarras negras a muro y areniscas o cuarcitas a techo (Julivert & Truyols 1983, Fig. 6), así como por su carácter condensado (100–150m). La sucesión del Devónico de la ZOM se desarrolla en continuidad con el Silúrico. Las series suelen estar dominadas por limolitas o pizarras verdes a marrones (e.g. *Formación Tamajoso y Unidad inferior del Grupo El Pintado*), pizarras y limonitas (e.g. *Formación El Verdugo*), o bien pizarras gris-verdosas con lentejones de encrinetas (e.g. *Esquistos Rayados*). La parte basal de la *Formación Terena* presenta grauvacas, pizarras y conglomerados (Robardet & Gutiérrez-Marco 2004) (Fig. 6).

SUCESIÓN SINOROGÉNICA

La sedimentación sinorogénica tiene lugar entre el Devónico y el Carbonífero Inferior. Es esencialmente marina y se desarrolló durante un episodio distensivo con abundante volcanismo y plutonismo. Algunos ejemplos de afloramientos sinorogénicos al NE de la Zona de Ossa-Morena son *Los Santos de Maimona*, *Valdeinfierno (continental)*, *Benjarafe*, *Berlanga*, y *Guadalcanal* (Fig. 8).

Sobre la discordancia del Devónico Medio aparecen tres unidades, separadas a su vez por discordancias, que corresponden a distintos estadios de la orogenia (Julivert 1983):

1) Una serie de tipo Culm (Ptefferkorn 1968), de edad Carbonífero Inferior (Henke 1926; Ortuño 1971), carácter turbidítico, y con frecuentes intercalaciones de rocas volcánicas básicas (Julivert 1983) con afinidades de carácter calcoalcalino rico en K (Giese et al. 1994). Dentro de la serie destaca la parte superior de la *Formación Terena* (Fig. 6).

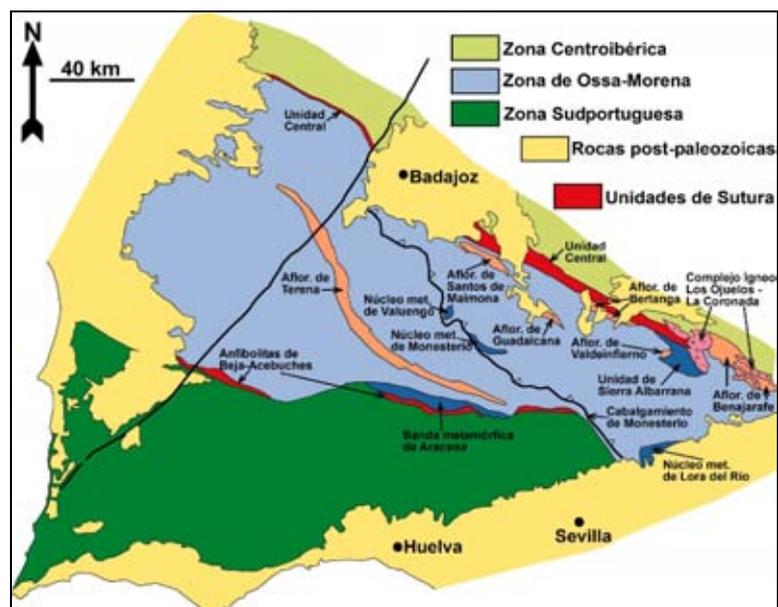
2) Serie de pizarras, areniscas y conglomerados dividida en dos unidades por una disconformidad (Julivert 1983; Ortuño 1971); una de las unidades es de edad Viseense Superior-Namuriense y otra de edad Westfaliense (Jongmans 1951; Dijkstra 1955; Ortuño 1971). Estos

materiales fueron depositados en cuencas intramontañas de tipo *pull-apart* (Quesada et al. 1990b) y generados en un contexto de colisión continental oblicua (Apalategui et al. 1990a).

3) Serie molásica post-tectónica, de edad Estefaniense (Wagner & Utting 1967; Julivert 1983), la cual se depositó en una nueva serie de cuencas intramontañas desarrolladas bajo un régimen extensional durante los últimos estadios de la Orogenia Varisca (Quesada et al. 1990b).

Figura 8. Principales afloramientos carboníferos en la Zona de Ossa-Morena (Azor et al. 2004).

Figure 8. Main Carboniferous outcrops in the Ossa-Morena Zone (Azor et al. 2004).



➤ ESTRUCTURA Y DEFORMACIÓN

La estructura general de la ZOM es compleja por la superposición de varios eventos tectónicos, aunque su compartimentación se dio durante la Orogenia Varisca. Las principales estructuras aparecen en dirección NW-SE con vergencia hacia el SW y un metamorfismo variable.

La nomenclatura para la división de los dominios estructurales es variada, pero teniendo en cuenta la disposición de los afloramientos paleozoicos y su estructuración en grandes anticlinorios y sinclinorios (Bard 1969; García de Figuerola et al. 1975; Chacón et al. 1983; Apalategui et al. 1990a), de N a S se distinguen los siguientes dominios (Fig. 9):

- 1) Dominio Valencia de la Torres-Cerro Muriano (*Banda de Cizalla Badajoz-Córdoba*, Laurent & Bladier 1974)
- 2) Dominio de la Sierra Albarrana (*Unidad de Sierra Albarrana*)
- 3) Sinclinorio de Zafra-Alanís (Gutiérrez Elorza et al. 1971) | (*Unidades de Arroyo Molinos y Zafra-Monesterio*)
- 4) **Anticlinorio Olivenza-Monesterio** (Alfá Medina 1963).

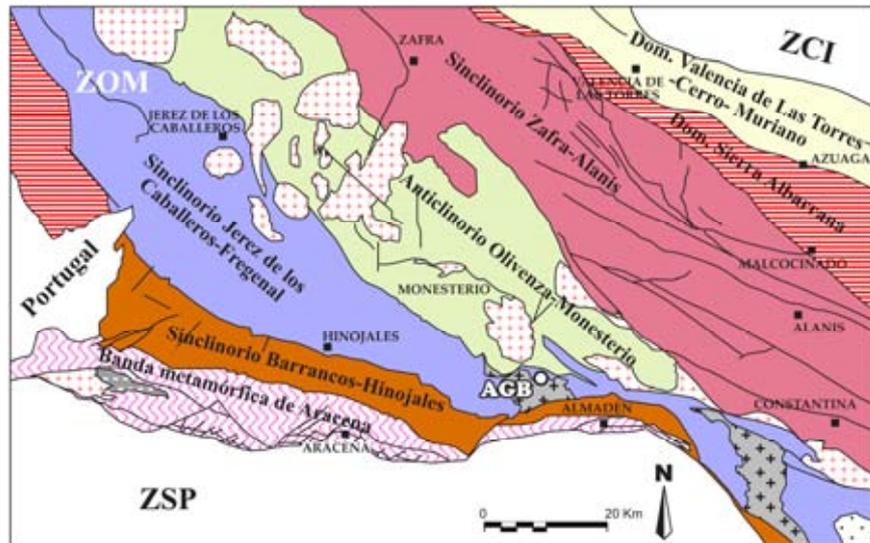
Importante en este estudio, ya que en este dominio se localiza el depósito de **Aguablanca**.

- 5) Sinclinorio de Jerez de los Caballeros-Fregenal (*Unidad Elvas-Cumbres Mayores*)
- 6) Sinclinorio de Barrancos-Hinojales (*Unidad Barrancos-Hinojales*)
- 7) Banda metamórfica de Aracena (*Unidad Beja-Aracena*)

Figura 9. Principales dominios estructurales en la Zona de Ossa-Morena (modificado de Sánchez Jiménez 2003).

Figure 9. Main structural domains of the Ossa-Morena Zone (modified from Sánchez Jiménez 2003).

AGB the Aguablanca deposit, Dom. domain, ZCI Central Iberian Zone, ZOM Ossa-Morena Zone, ZSP South Portuguese Zone.



LA DEFORMACIÓN PREVARISCA cadomiense es sólo evidente en la zona SE del Antiforme Olivenza-Monesterio (*Unidad de Arroyomolinos*), donde se observan interferencias de pliegues cubiertos por rocas discordantes volcanosedimentarias del Proterozoico tardío (Apalategui et al. 1990a). Se registran estructuras penetrativas asociadas al plegamiento y afectadas por aureolas de contacto de plutones del Vendiano (Cueto et al. 1983) y del Cámbrico Superior (Galindo et al. 1986). También aparecen conglomerados de la base del Cámbrico con clastos de la Serie Negra deformados y metamorfizados (Eguíluz et al. 1984).

LA DEFORMACIÓN VARISCA en la Zona de Ossa-Morena se da en varias etapas superpuestas y acompañadas de un metamorfismo de bajo o muy bajo grado. Las primeras estructuras variscas son grandes *pliegues acostados* de orientación NW-SE con trazas axiales complejas debido a un plegamiento posterior. Forman un tren de pliegues kilométricos apretados y vergentes al SW, con desarrollo de una foliación penetrativa. La principal estructura de esta fase es el Anticlinario de Olivenza, formada en condiciones de grado bajo (Expósito et al. 2002). Es probable que la formación de los primeros pliegues se hubiese iniciado en el Devónico Inferior. Los pliegues acostados están cortados por *cabalgamientos con vergencia SW*. El principal es el Cabalgamiento Olivenza-Monesterio (Eguíluz 1987; Expósito 2000; Expósito et al. 2002), una estructura dúctil-frágil que divide diagonalmente a la zona central de la ZOM de NW a SE, donde se escinde y da lugar a un sistema de cabalgamientos. Este sistema desplaza ocasionalmente la traza axial del Anticlinario de Olivenza e incluso forma *horses* en algunas de sus ramas. El edificio estructural formado por los pliegues acostados y los cabalgamientos parece sufrir un colapso posterior generando fallas normales de bajo ángulo que según Azor (1994) están ligadas a la apertura de cuencas carboníferas.

También se ha identificado un episodio de deformación que desarrolla *pliegues rectos de orientación NW-SE* con vergencia variable al SW o NE y que suelen llevar asociada una foliación de plano axial. Este episodio se reconoce en toda la ZOM y se le atribuye una edad Westfaliense (Martínez-Poyatos 1997). Los pliegues rectos suelen aparecer cortados por fallas inversas de alto ángulo tardivariscas, pero que corresponden a la misma etapa de acortamiento. Las estructuras más tardías que se conocen son fallas subverticales de salto en dirección izquierdo y que se concentran en ambos límites de la ZOM (Simancas 1983). Los datos sobre la estructura profunda de la ZOM ponen de manifiesto que podría estar enraizada en niveles medios de la corteza (Simancas et al. 2003).

➤ METAMORFISMO

La ZOM presenta zonas con grados metamórficos muy variables que van desde zonas sin metamorfismo o con anquimetamorfismo, hasta zonas de alto grado resultado de la acción conjunta de las orogénias Cadomiense y Varisca (Quesada & Munhá 1990).

ZONAS METAMÓRFICAS FINIPRECÁMBRICAS

En la zona de cizalla Badajoz-Córdoba afloran gneises con metamorfismo de alto grado y anatexia, así como anfibolitas producto del retrometamorfismo de eclogitas (Mata & Munhá 1986; Ábalos et al. 1991). Este metamorfismo es coetáneo con la primera fase de deformación (Blatrix & Burg 1981; Quesada & Dallmeyer 1994), y es seguido por un metamorfismo de contacto que se cree debido al emplazamiento de granitos durante el evento extensional (Ábalos 1989). Durante la deformación transpresiva sinistral varisca de este dominio tuvo lugar la retrogradación, datada en 370–330 Ma (García-Casquero et al. 1988; Dallmeyer & Quesada 1989; Dallmeyer et al. 1993). El Antiforme Olivenza-Monesterio presenta un metamorfismo con gradación desde facies de esquistos verdes hasta anfibolitas que se ha relacionado con el ciclo metamórfico finiprecámbrico (Quesada 1975; Eguíluz & Quesada 1980; Eguíluz et al. 1984; Quesada & Munhá 1990).

ZONAS METAMÓRFICAS VARISCAS

En el dominio de Sierra Albarrana se observan rocas que llegan a alcanzar facies de anfibolitas de alto grado (Garrote 1976; Quesada 1983; Dallmeyer & Quesada 1989) y también se ha descrito metamorfismo de baja presión con anatexia (Azor & Ballevre 1997). Dentro del metamorfismo varisco cabe destacar el macizo metamórfico de Lora del Río (granulitas de baja presión) (Apraiz et al. 1993a, 1993b; Apraiz 1996), la zona SW del anticlinorio Olivenza-Monesterio, y el complejo metamórfico-anatético de Valungo (Apraiz & Eguíluz 1996). Los grados más altos de metamorfismo se encuentran en el macizo de Évora-Beja-Aracena, donde las rocas presentan desde grado medio a muy alto (e.g. Bard 1969).

➤ MAGMATISMO

Según la abundante bibliografía consultada sobre el magmatismo en la ZOM (e.g. Apalategui et al. 1990a; Azor 1994; Azor et al. 2004; Eguíluz et al. 1983, 1999, 2000; Expósito 2000; Pons

1982; Salman et al. 2002, 2004, Sanchez Carretero 1990, Sanchez Carretero et al. 1989; entre otros), las principales características de este magmatismo son las siguientes: **(i)** formación de alineaciones magmáticas dirección NW-SE con cuerpos plutónicos pequeños (**Fig. 5**), **(ii)** carácter bimodal, con asociación de rocas básicas y ácidas, **(iii)** frecuente magmatismo básico, **(iv)** existencia de rocas hiperalcalinas y **(v)** el lapso temporal que abarcan los fenómenos ígneos: desde el Neoproterozoico hasta el Pérmico.

El magmatismo precámbrico previo a la Orogenia Cadomiense dio lugar a una serie volcanosedimentaria asociada a un volcanismo bimodal. Durante la Orogenia Cadomiense, se produjo un volcanismo calcoalcalino que generó coladas de lava, depósitos volcanoclásticos y plutones graníticos subvolcánicos, probablemente asociados a un margen activo de tipo andino (Sánchez Carretero et al. 1989).

El magmatismo prevarisco durante la *Fase de Rifting*, produce un volcanismo alcalino intraplaca que evoluciona a un magmatismo toleítico de afinidad oceánica (Mata & Munhá 1986). En la zona septentrional de la ZOM afloran plutones alcalinos que intruyeron durante la fase de margen pasivo (Sánchez Carretero et al. 1990). En las zonas más meridionales abundan las rocas básicas, sobre todo dioritas con menos gabros y granitoides (Dupont et al. 1981).

El magmatismo varisco está representado por rocas volcánicas y plutónicas. El plutonismo varisco tiene una composición de intermedia a ácida, es de carácter calcoalcalino, y presenta unas litologías que varían desde tonalitas y granodioritas metaluminosas, hasta granitos y leucogranitos peraluminicos y en menor medida, cuerpos gabroicos. El principal complejo plutónico varisco aflora en el núcleo del Anticlinorio de Olivenza-Monesterio (**Fig. 5**) y está formado por un grupo de plutones con una distribución aproximadamente circular (Brun & Pons 1981; Dupont et al. 1981). Durante el Pérmico tiene lugar un evento extensional que permitió la intrusión de una familia de diques diabásicos de orientación NW-SE presentes en diversas áreas de la ZOM (Galindo et al. 1991). A unos 50 km al SE de la agrupación de plutones dentro del Anticlinorio Olivenza-Monesterio se emplaza el Complejo ígneo de Santa Olalla del Cala, que engloba el Plutón principal de Santa Olalla y el Stock de Aguablanca, donde se localiza el yacimiento Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca.

3.4. EL COMPLEJO ÍGNEO DE SANTA OLALLA

El Complejo ígneo de Santa Olalla (SOPC, *Santa Olalla Plutonic Complex*) se localiza en el flanco S del Anticlinal Olivenza-Monesterio (**Fig. 5**). Está dentro de una cuña limitada por la falla de Cherneca al N, paralela a las estructuras variscas de la zona (N120) y con una cinemática inversa con sentido sinistral; y al S, por la falla de Zufre, desgarre sinistral tardivarisco de dirección N80 que marca el comienzo de la Zona Sudportuguesa (Lotze 1969). El Complejo intruye entre las dos subunidades estratigráficas basales de la *Unidad de Arroyomolinos* (Apalategui et al. 1990a, b; Apalategui & Sánchez Carretero 1991) que de muro a techo son: la Sucesión de Tentudía, perteneciente a la Serie Negra neoproterozoica (Eguíluz 1987) y el complejo volcano-sedimentario de Bodonal-Cala, de edad Cámbrico Inferior (Eguíluz 1988).

Por el N intruye en la Sucesión de Tentudía, una serie monótona en la que alternan metagrauvascas ricas en pirita y pizarras con delgadas intercalaciones de metavolcanitas y cuarcitas negras. Por el E y el W intruye en el Complejo Bodonal-Cala, una serie volcano-sedimentaria que aflora a lo largo del flanco meridional de la Antiforma de Monesterio (Eguíluz et al. 1989). El Complejo Bodonal-Cala en este área está formado por tobas cristalinas y tobas riolítico-dacíticas de grano fino que alternan con pizarras y cineritas. Presenta intercalaciones de pórfidos riolíticos de grano grueso, con grandes fenocristales de feldespato potásico con texturas *rapakivi* (pórfido de Bodonal-Cala; Hernández Enrile 1971), y mármoles, más abundantes hacia el techo de la serie. Hacia el S, el complejo está en contacto con pizarras del Devónico-Carbonífero Inferior a través de la falla de Zufre.

➤ CUERPOS PLUTÓNICOS

El Complejo ígneo de Santa Olalla está formado por dos cuerpos plutónicos principales (Fig. 10):

(1) El Plutón Principal de Santa Olalla (SOMP, *Santa Olalla Main Pluton*), de geometría elíptica (eje ≤ 7 Km) y rango composicional entre gabro y granito.

(2) El Stock de Aguablanca, un pequeño plutón máfico-ultramáfico subcircular (2–3 km²) donde encaja la mineralización Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca.

Además, en distintos puntos del Complejo aparecen **granitoides** con facies desde aplitoides a granitos de grano fino y abundantes enclaves de rocas metapelíticas. Estas masas afloran como cuerpos tabulares dentro del SOMP, o bien como cuerpos graníticos de mayor entidad en el encajante o en los bordes del plutón (e.g. Teuler, Garrote, y Cala, que incluye una mineralización de magnetita; Fig. 10).

EL PLUTÓN PRINCIPAL DE SANTA OLALLA

Es el cuerpo plutónico más grande del Complejo ígneo de Santa Olalla. Su composición es heterogénea y petrográficamente se trata de un cuerpo zonado de forma inversa con monzogranitos y granodioritas en el núcleo del plutón, que pasan gradualmente hacia borde a tonalitas biotítico-anfibólicas y finalmente a cuarzdioritas y dioritas anfibólico-biotíticas (Velasco 1976; Casquet 1980; Casquet et al. 2001). Hacia el N presenta un aumento progresivo de la basicidad, donde aparecen dioritas, e intruye al pequeño plutón máfico de Aguablanca. Hacia el NW, aparece la apófisis de La Sultana (Apalategui et al. 1990b; Tornos & Velasco 2002), con tonalitas y cuarzdioritas hornbléndico-biotíticas.

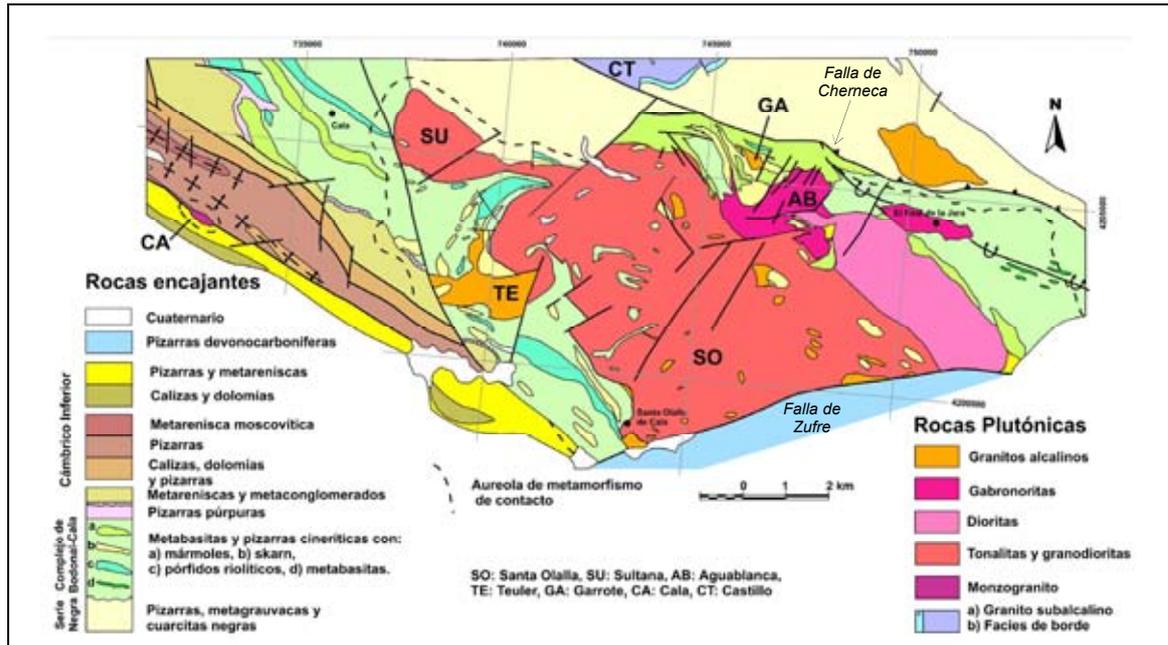


Figura 10. Mapa geológico del Complejo Plutónico de Santa Olalla (Romeo 2006).

Figure 10. Geological map of the Santa Olalla Plutonic Complex (Romeo 2006).

El SOMP presenta una evolución geoquímica de tipo calcoalcalino. Tiene un carácter post-tectónico y da lugar a una extensa aureola de metamorfismo de contacto de hasta 2 km de ancho al S de la Falla de Cherneca. Este metamorfismo de contacto alcanza el alto grado en las zonas más internas (desde las facies de los esquistos verdes hasta las corneanas piroxénicas) y borra completamente las evidencias de la organización previa. Desde el punto de vista estructural, Eguíluz et al. (1989) describen el plutón como la zona de cúpula de un cuerpo con forma de champiñón, extravasado hacia el SW, y con una foliación magmática especialmente bien desarrollada en las facies dioríticas. Salman (2002) resume las características petrológicas y distingue las siguientes facies en el SOMP:

Tonalitas: es la facies mayoritaria y ocupa parte de la zona central y el borde SE del plutón. Son rocas mesocráticas heterogranulares de tamaño medio-grueso y con orientación planar. Están constituidas por plagioclasa (An_{22-58}) a menudo intensamente zonada, cuarzo, biotita, anfíbol (hornblenda), y como accesorios: feldespato potásico, sulfuros, apatito, circón, rutilo y esfena.

Cuarzodioritas: constituyen una banda estrecha, alargada en dirección NW-SE en el borde NE del plutón. Son dioritas y cuarzodioritas con textura holocristalina, heterogranular, tamaño de grano medio, y con una proporción de minerales máficos mayor que las tonalitas. Están formadas por plagioclasa (An_{9-33}), flogopita, anfíbol (Mg-hornblenda), clinopiroxeno y algo de cuarzo. Los minerales accesorios son feldespato potásico, circón, epidota, titanita y óxidos de Fe.

Monzogranitos: con textura holocristalina, heterogranular y tamaño de grano fino a medio. Los minerales mayoritarios son cuarzo, plagioclasa (An_{3-7}), feldespato potásico, cordierita y

escasos minerales melanocráticos (biotita, epidota, piroxeno y anfíbol). Los minerales accesorios son apatito, circón, titanita, epidota, allanita y óxidos de Fe.

El origen del plutón de Santa Olalla es discutido desde un punto de vista petrológico. Se ha sugerido un proceso de asimilación de material cortical coetáneo con una cristalización fraccionada que estaría controlada por el fraccionamiento de ortopiroxeno, anfíbol y plagioclasa (Casquet 1980; Casquet et al. 1998a, 2001; Salman 2002). La presencia de microenclaves indicaría que ambos procesos se dieron cerca del emplazamiento final. Por otro lado, Bateman et al. (1992, 1995) propusieron que la generación del cuerpo principal de tonalitas tuvo lugar por un proceso de hibridación de magmas a gran escala. La tonalita sería el producto de la mezcla de un granitoide con cordierita de origen cortical y un magma de origen mantélico que estaría representado por el gabro piroxénico de Aguablanca.

EL STOCK DE AGUABLANCA

Aflora en la parte N del Complejo ígneo, en contacto con el SOMP. Es una pequeña intrusión muy heterogénea que presenta contactos tanto concordantes como discordantes y una arquitectura interna de tipo *half-bell jar* (Tornos et al. 2001). Está compuesta por gabronoritas y noritas ricas en flogopita que pasan a dioritas hacia el S (Casquet et al. 1998a, 2001). Se pueden diferenciar varias unidades en la intrusión (Fig. 11):

Unidad Diorítica: Es una unidad dominante, formada por dioritas y cuarzodioritas hornblendico-biotíticas de grano medio similares a las dioritas de borde en el plutón de Santa Olalla (Casquet 1980). Estas rocas tienen una textura inequigranular subeuhedral, localmente subofítica, con cristales milimétricos de plagioclasa de composición intermedia (An_{46-51}) débilmente zonada, diópsido-augita, hornblenda-actinolítica, y biotita-flogopita (Tornos et al. 2006). Los minerales accesorios son cuarzo, apatito, pirrotita y circón.

Unidad Gabronorítica: Aflora en el borde N del Stock de Aguablanca y esencialmente consta de gabronoritas masivas de grano medio con menores proporciones de gabros piroxénicos y noritas. Estas rocas tienen un carácter de acumulados piroxénico-plagioclásicos (Eguíluz et al. 1989). Localmente, la unidad presenta venas subhorizontales de gabro pegmatítico y escapolita-hedenbergita. El contacto con la Unidad Diorítica parece gradacional. Esta unidad encaja la parte más importante de la mineralización de Aguablanca.

Unidad Gabrónica de Contacto: En el contacto con las rocas metasedimentarias encajantes, el stock presenta un margen discontinuo de unos 6 m en el que aparecen gabros de tamaño de grano fino y ricos en flogopita (*Contact Gabbro*, Tornos et al. 2006).

Los gabros del Stock de Aguablanca están principalmente constituidos por piroxeno (orto- y clino-piroxeno), anfíbol, biotita, plagioclasa y cantidades pequeñas de cuarzo. Los piroxenos son idiomorfos y suelen mostrar una disposición glomeroporfídica, siendo más abundante el ortopiroxeno (en_{78-92} ; Tornos et al. 2006) que puede estar débilmente transformado a hornblenda.

Los clinopiroxenos tienen una composición más variable (diópsido y Mg-augita). La plagioclasa aparece en cristales idiomórficos de composición muy variada (An_{56-90}), con bordes de oligoclasa-andesina, e incluye numerosos cristales de piroxeno. Los anfíboles (Mg-hornblenda, actinolita) y la flogopita ($X_{phl} = 0.49-0.70$; Tornos et al. 2006) constituyen grandes placas irregulares que incluyen otros constituyentes, como el cuarzo. Los minerales accesorios son ilmenita, rutilo, pirrotita y apatito. Los gabros pegmatíticos en venas de la *Unidad Gabronorítica* incluyen actinolita-hornblenda, diópsido, oligoclasa (An_{16-24}) con menor cuarzo, moscovita, titanita, allanita y apatito.

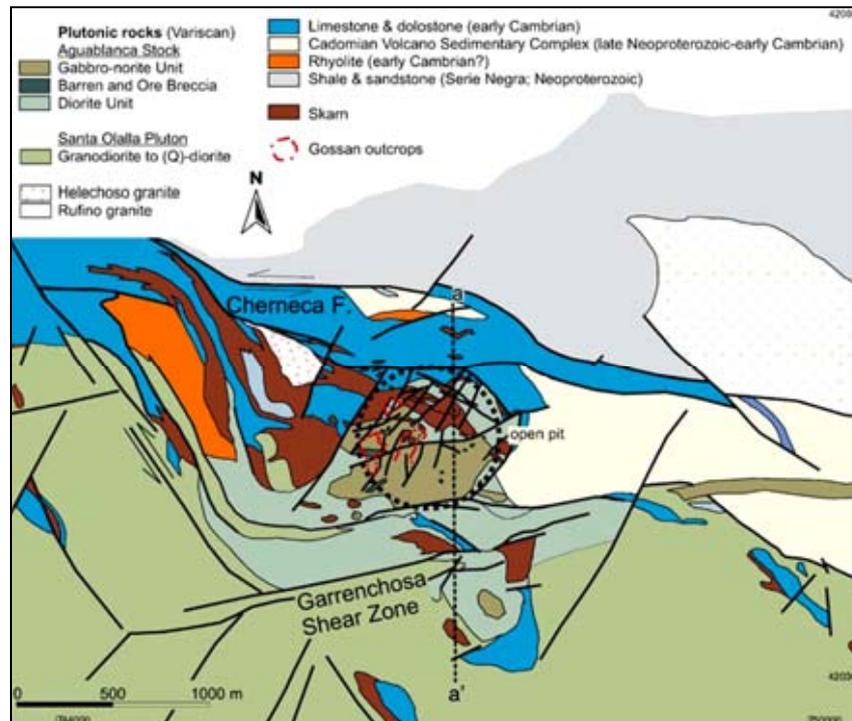


Figura 11. Mapa geológico detallado del Stock de Aguablanca (sistema de coordenadas UTM; Tornos et al. 2001; Spiering et al. 2005).

Figure 11. Detailed geological map of the Aguablanca Stock (UTM coordinate system; Tornos et al. 2001; Spiering et al. 2005).

Enclaves: Una característica de la intrusión de Aguablanca es que ha sufrido importantes procesos de endo-skarnificación a lo largo de su borde N inducidos por el contacto con mármoles del Cámbrico Inferior (Casquet 1980). Así, en el interior del Stock de Aguablanca se pueden encontrar enclaves del skarn cálcico adyacente a las facies ígneas. Este skarn está descrito en Velasco (1976) y Casquet & Velasco (1978).

Además se encuentran enclaves que contienen mármoles, corneanas, así como microenclaves de composición peraluminica. Los enclaves posteriores incluyen plagioclasas, biotita, espinela, corindón y sillimanita. También se han encontrado localmente pequeños cuerpos tardíos

porfíricos de noritas cuarzo-biotíticas de grano fino y cuerpos de microgranitos ortopiroxeno-biotíticos dispuestos transversalmente (Tornos et al. 2002a). La *Unidad Gabronorítica*, y en menor medida la *Unidad Diorítica*, contienen enclaves elipsoidales de piroxenitas con mineralización. Estos enclaves son equivalentes a la brecha magmática que aparece en el borde Norte del Stock de Aguablanca y que lleva asociada la mineralización principal de Ni-Cu-(PGE) (Tornos et al., 2006).

➤ GEOQUÍMICA DEL COMPLEJO

El Complejo ígneo de Santa Olalla tiene un carácter calcoalcalino rico en potasio (Casquet et al. 2001). Este autor, diferencia dos grupos geoquímicos de rocas:

1) Los acumulados noríticos y gabronoríticos del Stock de Aguablanca. Tienen contenidos en SiO₂ de 48–57 wt.%, contenidos bajos de K₂O (< 0.7 wt.%), elementos incompatibles (Ba, Rb, Th, Nb) y REE, y contenidos más elevados de Mg, Ni y Cr.

2) *Secuencia Mágica Principal*, de carácter metaluminoso, que incluye el resto de las rocas del Stock de Aguablanca (las dioritas en la mitad S del Stock de Aguablanca) y todas las facies del SOMP (diorítica, tonalítica y granítica). Esta secuencia tiene valores más altos de SiO₂ (55.6–67.8 wt.%) y valores de K₂O de hasta 4.6 wt.%. Presenta un cierto enriquecimiento en Ba, Rh, Th y menos Ce. Los contenidos totales en REE aumentan desde las dioritas hasta los monzogranitos del SOMP.

➤ EDAD Y EMPLAZAMIENTO DEL COMPLEJO

Las dataciones U-Pb realizadas en el Complejo indican que el SOMP y el Stock de Aguablanca tienen una edad muy similar. Para el SOMP se han obtenido edades de 332±3.4 Ma (Montero et al. 2000; U-Pb en zircones, método Kober), 341±3 Ma (Romeo et al. 2004; U-Pb en zircones, ID-TIMS), y 347±3.4 Ma (Spiering et al. 2005; U-Pb en zircones, SHRIMP). El Stock de Aguablanca ha ofrecido edades absolutas de 338.6±0.8 Ma (Romeo et al. 2004) y 344±1.1 Ma (Spiering et al. 2005). Desde un punto de vista geológico y cronológico, el Complejo plutónico de Santa Olalla es muy similar a otras intrusiones cercanas como Burguillos (336±1.6 a 338±1.3 Ma, Dallmeyer et al. 1995; 338±1.5 Ma, Casquet et al. 1998b) y Brovales (340±7 Ma, Montero et al. 2000) (Fig. 5).

Su emplazamiento es considerado como inicialmente forzado, seguido por una etapa de *stopping* evidenciada por los abundantes *roof pendants* que afloran sobre el complejo. Éstos indican que su contacto superior ha sido erosionado sólo de forma incipiente (Eguíluz et al. 1989; Casquet et al. 2001). La profundidad a la que tuvo lugar el emplazamiento fue establecida por Casquet (1980) en aproximadamente 2–4 km (0.5–1 Kbar).

4. MINERALIZACIÓN DE AGUABLANCA

La mineralización de sulfuros de Ni-Cu-(PGE) aparece en la zona N de la intrusión de Aguablanca, y como se ha comentado previamente, encaja en la *Unidad Gabronorítica*. Se distribuye en dos cuerpos paralelos subverticales (80° N) de sección elongada E-W y geometría elipsoidal, y está cortada por fallas que ejercen un importante control en su distribución (**Fig. 12**).

Los movimientos tectónicos postmineralización parecen haber generado un sistema de fallas de desplazamiento horizontal (F1 a F3; **Fig. 12a**) de dirección N40°E y que buzan 75°–80° hacia el SE. Su movimiento aparente es escaso en planta, con excepción de la falla principal del sistema (F1) que corta en superficie y en profundidad a las dos zonas principales de mineralización. Cada falla tiene una componente de desplazamiento vertical de entre 50 y 100 m (**Río Narcea Recursos SA 2009**). La falla F3 encaja pequeñas bolsas de mineralización en *jogs* extensionales sugiriendo su actividad probable durante el emplazamiento de la mineralización (**Tornos et al. 2006**).

De los dos cuerpos mineralizados, el localizado al S (denominado "Cuerpo S" en adelante) es el mayor, con una superficie de $\sim 360 \times 300 \text{ m}^2$, y una profundidad de más de 600 m. El cuerpo situado hacia el N ("Cuerpo N" en adelante) tiene una superficie de $300 \times 100 \text{ m}^2$ y sólo 100 m de profundidad. La mineralización localizada por debajo de estos dos cuerpos principales parece alcanzar un espesor de 30–70 m según los datos de sondeos realizados en la reserva minera (**Spiering 2005**).

4.1. MINERALIZACIÓN MAGMÁTICA

Se distinguen tres tipos principales de mineralización magmática (**Fig. 12b**) (**Río Narcea Recursos SA 2003, 2009**):

(1) MINERALIZACIÓN MASIVA-SEMIMASIVA

Esta mineralización está asociada a una brecha magmática estrecha y discontinua de geometría *pipe-like* y $30 \times 10 \text{ m}^2$ de sección. Consiste en fragmentos subangulares de rocas máficas y ultramáficas estériles en una matriz gabronorítica con contenidos variables de sulfuros semimasivos de Fe-Ni-Cu. La concentración de sulfuros masivos (*Ore Breccia*) se limita al cuerpo S y supone el 15-20% del volumen total de mena.

Los sulfuros constituyen el 30–60% de las rocas, en las que la pirrotita y pentlandita son dominantes, con menos calcopirita y cobaltita ocasional. Pirita, magnetita e ilmenita aparecen en cantidades minoritarias. La gran mayoría de los minerales del grupo del platino (PGM) en el depósito de Aguablanca se encuentran asociados a esta mineralización semimasiva (70.8% de los granos identificados; **Ortega et al. 2004; Piña et al. 2008**). Estos PGM son principalmente bismutotelururos de Pd-Pt-Ni y arseniuros de Pt.

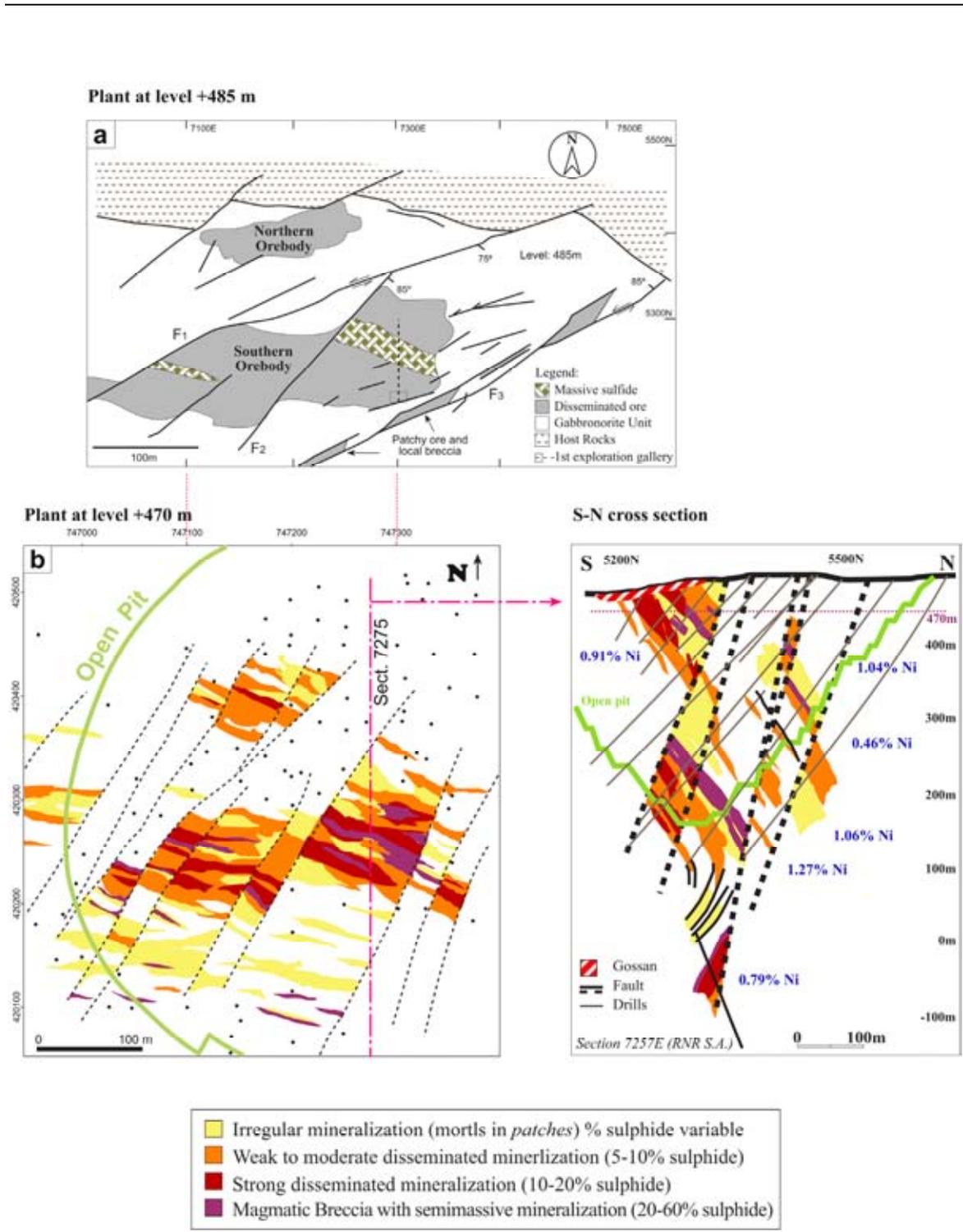


Figura 12. (a) Vista en planta de la intrusión de Aguablanca a cota 485m que muestra la relación entre los cuerpos mineralizados y las principales fallas (Tornos et al. 2006). **(b)** Vista en planta de la mineralización a cota 470 m según los datos de sondeos. El corte transversal N-S de la derecha muestra la distribución de los distintos tipos de mineralización (Río Narcea Gold Mines Ltd. 2003; Mining Journal Spec Publ 2005).

Figure 12. (a) Plan of the +485 m of the Aguablanca intrusion showing the relationship between the orebodies and main faults (Tornos et al. 2006). (b) Mineralization plant at level +470 m based on drilling information. The S-N cross section on the right shows the distribution of the different types of mineralization (Río Narcea Gold Mines Ltd. 2003; Mining Journal Spec Publ 2005).

Las leyes típicas de la mineralización semimasiva son de 1–4% Ni y < 1% Cu. El ratio Ni/Cu varía entre 3 y 5 donde la mineralización se vuelve masiva (> 1% Ni; [Río Narcea Recursos SA 2009](#)). La asociación magmática característica de este tipo de mineralización consiste en pirrotita de grano medio-grueso (localmente reemplazada por pirita y marcasita), pentlandita en agregados policristalinos a borde de pirrotita o como lamelas de exsolución, calcopirita, magnetita euhedral de cristalización temprana e ilmenita. Esta asociación está generada por la cristalización y reequilibrio *subsolidus* del líquido sulfurado ([Lunar et al. 2008](#)). [Tornos et al. \(2006\)](#) discriminan entre una asociación temprana (*Stage I*) formada por pirrotita masiva con inclusiones de pentlandita y calcopirita, y una más tardía (*Stage II*), en la que la pirrotita es reemplazada por grandes cristales de calcopirita (que incluye pequeños granos de cubanita, cobaltita, magnetita y grafito), pirrotita y pentlandita.

Los fragmentos de la brecha magmática ([Piña 2006; Piña et al. 2006; Lunar et al. 2008](#)) son de tamaño centimétrico y morfología subangular o redondeada. En general se disponen aleatoriamente y muestran un contacto neto con la matriz. La asociación mineralógica magmática incluye olivino, ortopiroxeno, clinopiroxeno, plagioclasa, anfíbol, flogopita, cuarzo, espinela verde de tipo hercinita, magnetita, ilmenita y escasos sulfuros de Fe-Ni-Cu (pirrotita, calcopirita y pentlandita; < 5%). Los fragmentos de brecha presentan un amplio rango de litologías entre los que destacan ([Lunar et al. 2008](#)):

- **Gabro s.s.** (con plagioclasa *intercumulus* y de forma anecdótica plagioclasa *cumulus*), **gabronorita, norita y gabro anfibólico**. Los fragmentos de gabro s.s. con plagioclasa *intercumulus* son los más abundantes en la zona de brecha (48.7% del total de fragmentos estudiados, [ver revisión en Lunar et al. 2008](#)), y son bastante homogéneos desde un punto de vista textural y mineralógico. Se trata de meso- y orto-cumulados con clinopiroxeno (36–85% modal), plagioclasa (15–50%), anfíbol (< 16%) y flogopita mayoritarias (< 9%). Los fragmentos de gabro con plagioclasa *cumulus* son más heterogéneos y están formados por plagioclasa sericitizada (33–35%) y clinopiroxenos (55.5–63%), y cantidades minoritarias de carbonatos y esfena. Las gabronoritas son de grano fino y están compuestas por plagioclasa (56–64%), ortopiroxeno (8–25%) y clinopiroxeno (7–22%) con menos anfíbol y flogopita (< 2%). Raramente aparecen pequeños granos de ilmenita (11%). La roca norítica presenta una textura en mosaico formada por plagioclasa (64%) y ortopiroxeno (25%) con cantidades menores (< 5%) de anfíbol, flogopita, clinopiroxeno, óxidos Fe-Ti, cuarzo y sulfuros. El fragmento de gabro anfibólico detectado es de grano medio y se compone de plagioclasa (49%), anfíbol de color marrón (45%) y flogopita (< 7%). No hay presencia de piroxenos.

- **Anortosita**. Es abundante en la brecha, en fragmentos compuestos por plagioclasa *cumulus* parcialmente alterada a sericita (88–73% modal) y cantidades variables de espinela verde, ortopiroxeno, anfíbol, flogopita, olivino serpentizado, clinopiroxeno, óxidos de Fe-Ti y sulfuros magmáticos.

- **Peridotita** (dunita, harzburgita y wehrlita). La dunita es la litología más frecuente entre los fragmentos peridotíticos e incluye: cristales *cumulus* anhedrales de olivino con textura en mosaico variablemente alterados a serpentina con textura en malla, espinela verde intercrecida, y en menor medida flogopita y carbonatos (< 4%). Otros accesorios minoritarios son piroxenos, plagioclasa,

anfíbol, magnetita y sulfuros intersticiales (pirrotita y calcopirita sobre todo). Los fragmentos de harzburgita y wehrlita son raros. Los primeros son ortocumulados de grano medio compuestos por olivino redondeado alterado a serpentina, anfíbol verde poiquilítico, ortopiroxeno subhedral alterado a bastita, plagioclasa, cantidades minoritarias de sulfuros magmáticos y espinela verde (según su orden de abundancia). Los fragmentos de wehrlita incluyen olivino, clinopiroxeno, plagioclasa sericitizada, anfíbol y espinela verde.

- **Piroxenita** (orto- y clinopiroxenitas). Los fragmentos de clinopiroxenita son abundantes y constan de cristales *cumulus* de clinopiroxeno (> 85% modal) y cantidades menores de plagioclasa, flogopita y anfíbol intersticiales. Las ortopiroxenitas tienen > 98% de cristales *cumulus* de ortopiroxeno con textura en mosaico y parcialmente alterados a bastita, junto con cantidades minoritarias de pirrotita, calcopirita y flogopita.

(2) MINERALIZACIÓN DISEMINADA

Este tipo de mineralización se caracteriza por presentar agregados poliminerálicos de sulfuros intersticiales entre los silicatos magmáticos primarios (piroxenos, anfíboles y plagioclasas). Encaja fundamentalmente en gabronoritas con texturas de acumulados ígneos de la *Unidad Gabronorítica*, y de forma minoritaria en noritas, gabros y piroxenitas anfibólicas. Abarca una extensión mucho más amplia que la mineralización masiva-semimasiva y su continuidad es mayor; representa casi el 60% del volumen total de mena. Domina en el cuerpo N, pero también aparece envolviendo a las zonas de brecha magmática (0.2–1.0% Ni). Los principales sulfuros diseminados son pirrotita, calcopirita y pentlandita, que constituyen el 20% de la roca y tienen un ratio Ni/Cu entre 1 y 1.5 (Río Narcea Recursos SA 2009). La asociación mineralógica es muy similar a la de la mineralización semimasiva, aunque hay cambios significativos en las proporciones de los sulfuros. Pentlandita y pirita son mucho más escasas en la mineralización diseminada. Los PGM también están presentes en la mineralización diseminada, aunque en menor proporción que en la mineralización semimasiva (8% de granos identificados, Ortega et al. 2004; Piña et al. 2008).

Se han diferenciado dos tipos de mineralización diseminada (Río Narcea Recursos SA 2003, 2009; Fig. 12b): (i) fuertemente diseminada, con un 10–20% de sulfuros (> 0.7% Ni) y, (ii) débilmente diseminada, con un 5–10% de sulfuros (< 0.7% Ni).

(3) MINERALIZACIÓN IRREGULAR

Esta mineralización contiene cantidades variables de sulfuros en parches, lentes, agregados y bandas, y supone el 25–30% del volumen total de mena en Aguablanca. Es una mineralización típica de las zonas distales del depósito que aparece sobre todo hacia la *Unidad Gabroica de Contacto*. En general se asocia a los gabros más heterogéneos de la unidad, que presentan una textura variable y contaminación de las rocas encajantes circundantes, denotando una cristalización turbulenta del magma precursor. En menor medida, la mineralización irregular también se asocia a la zona de brecha magmática. Ortega et al. (2004) describen además la

presencia de vetas de calcopirita de espesor variable (< 1% del volumen de la mena de Ni-Cu), que cortan tanto a la matriz como a los fragmentos de la brecha. La mineralización irregular destaca por presentar abundantes PGM (hasta un 21.2% de los granos identificados, Piña et al. 2010).

Los distintos tipos de mineralización descritos parecen estar íntimamente relacionados con la litología. La brecha magmática presenta todos los tipos de mineralización, pero los sulfuros masivos son exclusivos de las litologías máficas-ultramáficas de esta zona. Por otro lado, los sulfuros regularmente diseminados se encuentran en los gabros con estructuras cristalinas bien desarrolladas, mientras que la mineralización más irregular está asociada a los gabros más heterogéneos de las zonas distales del depósito.

Así, se puede establecer un esquema de distribución concéntrica para los distintos tipos de mineralización descritos en el que: **1)** la zona central concentra la mineralización masiva del depósito (coincidiendo con la localización de la brecha magmática, y así, con el punto de emplazamiento de la mineralización); **2)** le sigue una concentración de sulfuros fuertemente diseminados que pierde intensidad progresivamente hacia el exterior, donde pasa a ser débilmente diseminada; y por último, **3)** en las zonas más externas domina la mineralización irregular, especialmente hacia el contacto con las litologías estériles donde los gabros son muy heterogéneos (Río Narcea SA 2009).

4.1.1. Mineralogía de los PGE

Los minerales del grupo del platino asociados a la mineralización de Aguablanca han sido ampliamente estudiados por ejemplo en Ortega et al. (2004) y Piña et al. (2005, 2008). El estudio en detalle de estos minerales resulta de gran interés si se tiene en cuenta la importancia económica de algunos PGE en la actualidad (como Pt y Pd), y la trascendencia de los PGM de Aguablanca en la Península Ibérica al estar asociados a sulfuros magmáticos de Ni-Cu.

El contenido total de PGE detectado en la mineralización de Aguablanca varía entre los 291 ppb (en la mena irregular) y 3293 ppb (en la mena semimasiva), con un predominio de Pt y Pd sobre los minerales del grupo del iridio (IPGE: Os, Ir y Ru) y el Rh (Piña et al. 2008). El ratio (Pt+Pd)/(IPGE+Rh) varía entre 0.99 y 56.20, con el 80% de los valores por encima de 5. La correlación de estos elementos con el S es variable; es buena en el caso de los IPGE y Rh, media para el Pd y baja para el Pt.

Los PGM se han detectado en todos los tipos de mineralización del depósito: semimasiva > irregular > diseminada. Aparecen espacialmente relacionados con los sulfuros de metales base, en general incluidos en ellos (76% de los granos identificados), a lo largo de los contactos entre cristales sulfuro-silicato (11%) o sulfuros-sulfuro (6%), y en menor medida aparecen incluidos en silicatos. Más del 90% de los PGM identificados son bismutotelururos de (Pd, Ni, Pt). El resto corresponden a esperrilita (PtAs₂), fases que contienen Os-Ir-As-S (probable osarsite), Ir-As-S (posible irarsite) y Ir-Pt-As. Los bismutotelururos reconocidos son merenskita (PdTe₂) > melonita

paladinífera (NiTe_2) > michenerita (PdBiTe) y moncheita (PtTe_2). Éstos suelen aparecer como granos individuales, aunque ocasionalmente se han identificado granos compuestos. Se han encontrado además algunos granos de la solución sólida cobaltita (Co As S)–gersdorfitita (Ni As S) con trazas de Pd, Pt, Ir y Rh. Las características más destacables de estas fases se describen en detalle en Piña et al. (2008), y se resumen brevemente a continuación:

Merenskyita $\text{Pd}(-\text{Ni}, \text{Pt})\text{Te}_2$ • Representa el 53% del total de los granos identificados. Aparece en la mena semimasiva a modo de pequeños granos subredondeados (5-25 μm) incluidos en pirrotita, y más raramente en pentlandita, calcopirita o pirita. También se asocia a la calcopirita en venas. La composición de la merenskyita es variable entre las series merenskyita–melonita (sustitución por Ni $\leq 6.5\%$) y merenskyita–moncheita (sustitución por Pt de $< 17\%$). El Te puede aparecer sustituido por Bi ($\leq 29\%$).

Melonita Paladinífera $\text{Ni}(-\text{Pd}, \text{Pt})\text{Te}_2$ • Se restringe a la mena semimasiva y representa el 19% del total de los PGM identificados. Forma granos subredondeados o alargados de unas 10 μm incluidos en pentlandita, y rara vez en pirrotita. Composicionalmente, el Ni está variablemente sustituido por Pd ($\leq 12.30 \text{ wt.}\%$) y Pt ($\leq 16.75 \text{ wt.}\%$).

Michenerita PdBiTe • Representa el 17% de los PGM y se distribuye entre la mena semimasiva y diseminada. Aparece en granos redondeados de hasta 15 μm en pirrotita, pentlandita y menos calcopirita. A veces se sitúa en el contacto con los silicatos.

Esperrilita PtAs_2 • Es una fase menos abundante (5% del total de los PGM) que aparece en granos euhedrales de hasta 100 μm asociados a pirrotita, pentlandita y silicatos (clorita) en la mena semimasiva y diseminada. Se han detectado trazas de Fe y S en su composición ($< 1 \text{ wt.}\%$).

Moncheita $\text{Pt}(-\text{Pd}, \text{Ni})\text{Te}_2$ • Se encuentra en la mena semimasiva (4% del total de PGM) como inclusiones de $< 10 \mu\text{m}$ subredondeadas en pentlandita, en el contacto pirrotita-pentlandita o en anfíboles. Su composición refleja términos extremos de Pt, aunque es frecuente una cierta sustitución por Pd ($\leq 10.46 \text{ wt.}\%$) y Ni ($\leq 12.12 \text{ wt.}\%$).

4.2. MINERALIZACIÓN POST-MAGMÁTICA

La evolución post-magmática del depósito, además del desarrollo de la asociación *subsolidus* de sulfuros re-equilibrados, incluye una alteración retrógrada de las rocas mediante la circulación de fluidos hidrotermales relacionados con la formación del skarn (Ortega et al. 2004). El Stock de Aguablanca ha sufrido por tanto una alteración hidrotermal polifásica de gran alcance. La mayor parte de las rocas están alteradas y presentan un reemplazamiento irregular de los minerales máficos primarios por flogopita, actinolita/Mg-hornblenda, y de la plagioclasa por calcita, clorita y mica blanca de grano fino.

La asociación de sulfuros hidrotermales está formada por cristales de calcopirita de grano grueso y pirita, con tan sólo pequeñas inclusiones de pirrotita y esfalerita aleatoriamente distribuidas. Se observan pequeños granos de bravoita y mackinawita reemplazando localmente a pentlandita. También se distingue una asociación tardía característica formada por magnetita-pirita-grafito (Tornos et al. 2006). La proporción de sulfuros hidrotermales es muy variable (Tornos et al. 2002a, 2006; Ortega et al. 2004), pudiendo ser de masivos a diseminados o incluso

rellenar venas en las rocas gabronoríticas más alteradas. Un evento hidrotermal más tardío ha dado lugar a masas irregulares y venas de calcita, clorita, talco, tremolita, cuarzo y sulfuros, especialmente pirita, calcopirita, mackinawita y marcasita (Ortega et al. 2004; Tornos et al. 2006). Los diferentes tipos texturales de pirita hidrotermal han sido descritos en detalle por Martín Estévez et al. (2000) y Ortega et al. (2004).

5. METALOGENIA

El depósito de Aguablanca representa un ejemplo único de yacimiento económico de sulfuros magmáticos Ni-Cu-(PGE) en un complejo calcoalcalino desarrollado en una zona de margen activo. La formación del depósito (Figs. 13–14) ha tenido lugar en dos eventos principales (Tornos et al. 2001, 2006; Lunar et al. 2008):

1) Desarrollo de una cámara magmática profunda diferenciada con importante asimilación de rocas encajantes

En una primera etapa, tiene lugar la intrusión de un magma primitivo de afinidad toleítica a lo largo de una gran discontinuidad subhorizontal en la corteza media. Éste, evoluciona posteriormente a un complejo máfico-ultramáfico estratificado, a través de procesos de asimilación magmática-cristalización fraccionada (AFC) en la cámara magmática. Esta evolución se presenta resumida en las Figs. 13a-b. Casquet (1980), Casquet et al. (2001) y Tornos et al. (2001) dedujeron la existencia de esta cámara magmática y estimaron su profundidad en unos 12–19 km. Su presencia bajo el depósito de Aguablanca se confirmó posteriormente mediante estudios geofísicos (Simancas et al. 2003). Las observaciones geológicas, la geocronología Ar-Ar (Casquet et al. 1998; García Casquero 1995; Montero et al. 2000; Pin et al. 1999; Romeo et al. 2004; Spiering et al. 2005; Tornos et al. 2006), y la geoquímica de isótopos radiogénicos (e.g. Casquet et al. 2001; Tornos et al. 2006), parecen demostrar que parte de este complejo magmático profundo surge también en la zona más SE de la Zona de Ossa-Morena (Complejo ígneo de Cortegana, Tornos et al. 2006), donde encaja en materiales de alto grado metamórfico.

Los procesos AFC explican la gran variabilidad magmática presente en el Complejo ígneo de Santa Olalla. La *Unidad Gabronorítica* pudo formarse por la contaminación temprana del fundido primitivo enriquecido en REE, Sr y empobrecido en LILE con material más evolucionado, probablemente corteza continental, y por un posterior fraccionamiento del ortopiroxeno (consistente con la evolución calcoalcalina del magma). La subsecuente cristalización fraccionada de hornblenda y plagioclasa formaron el Plutón Principal de Santa Olalla (SOMP) y la Unidad Diorítica del Stock de Aguablanca (Fig. 13a).

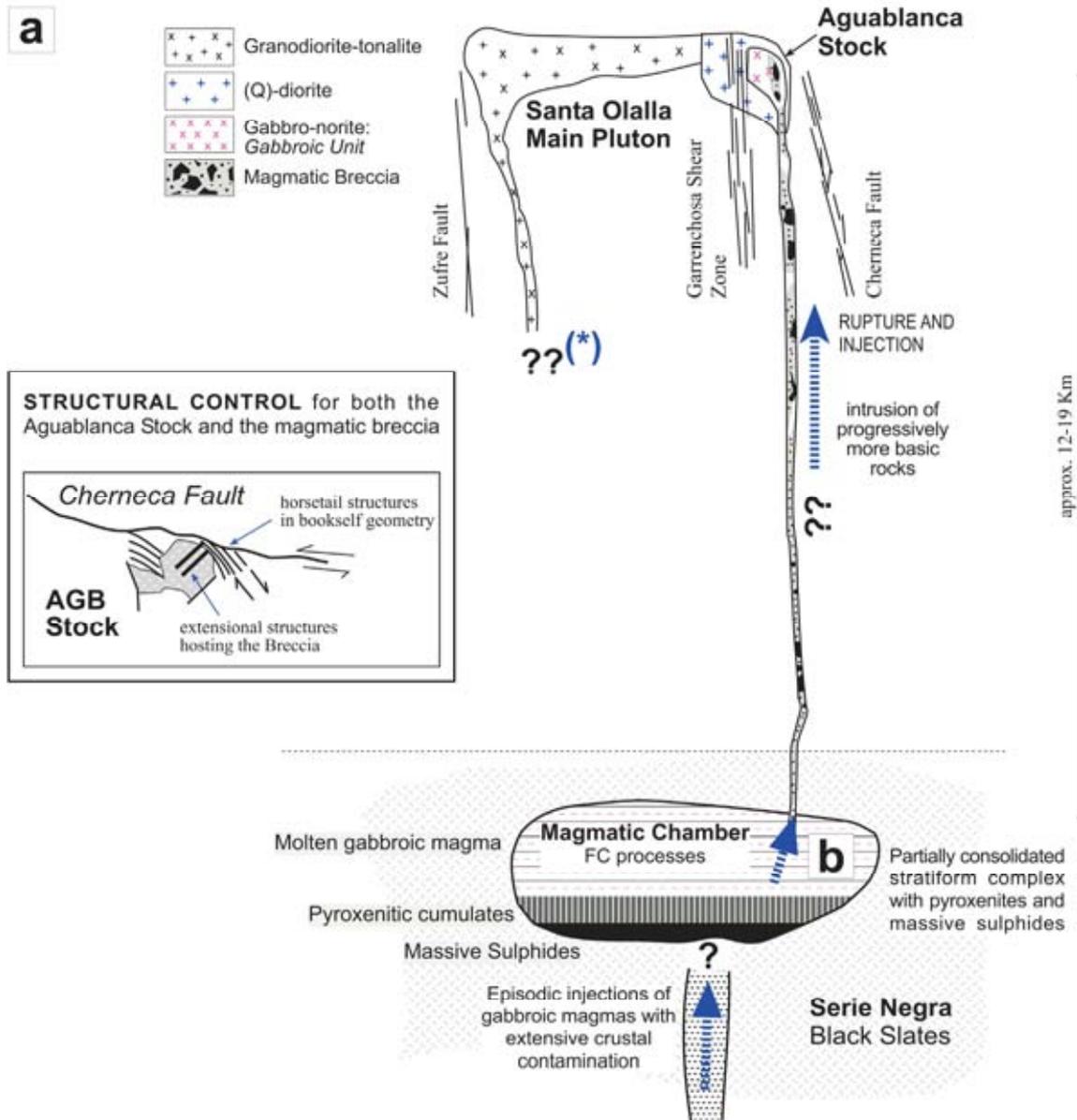


Figura 13. (a) Esquema que integra los modelos propuestos para (i) el emplazamiento del Stock de Aguablanca en la Zona de Ossa-Morena, y (ii) la génesis del depósito magmático Ni-Cu con la hipotética mineralización estratiforme que forma el núcleo del depósito de Aguablanca. A partir de [Tornos et al. \(2001, 2006\)](#) y [Martínez et al. \(2005\)](#). (*) [Romeo et al. \(2006a, 2006b, 2007, 2008\)](#) han propuesto que la zona de desgarre dúctil de Cherneca podría ser la zona de alimentación para los magmas del Complejo ígneo de Santa Olalla, incluyendo tanto al plutón principal de Santa Olalla como a la intrusión de Aguablanca. FC cristalización fraccionada.

Figure 13. (a) Sketch summarizing the proposed models for the (i) emplacement of the Aguablanca Stock in the Ossa-Morena Zone, and (ii) genesis of the Ni-Cu magmatic deposit showing the hypothetical stratiform mineralization that forms the protore of the Aguablanca deposit. Modified from [Tornos et al. \(2001, 2006\)](#) and [Martínez et al. \(2005\)](#). (*) [Romeo et al. \(2006a, 2006b, 2007, 2008\)](#) have also proposed that the Cherneca ductile shear zone is the feeder zone for the magmas of the Santa Olalla Igneous Complex, including both the Santa Olalla and the Aguablanca intrusions. FC fractional crystallization.

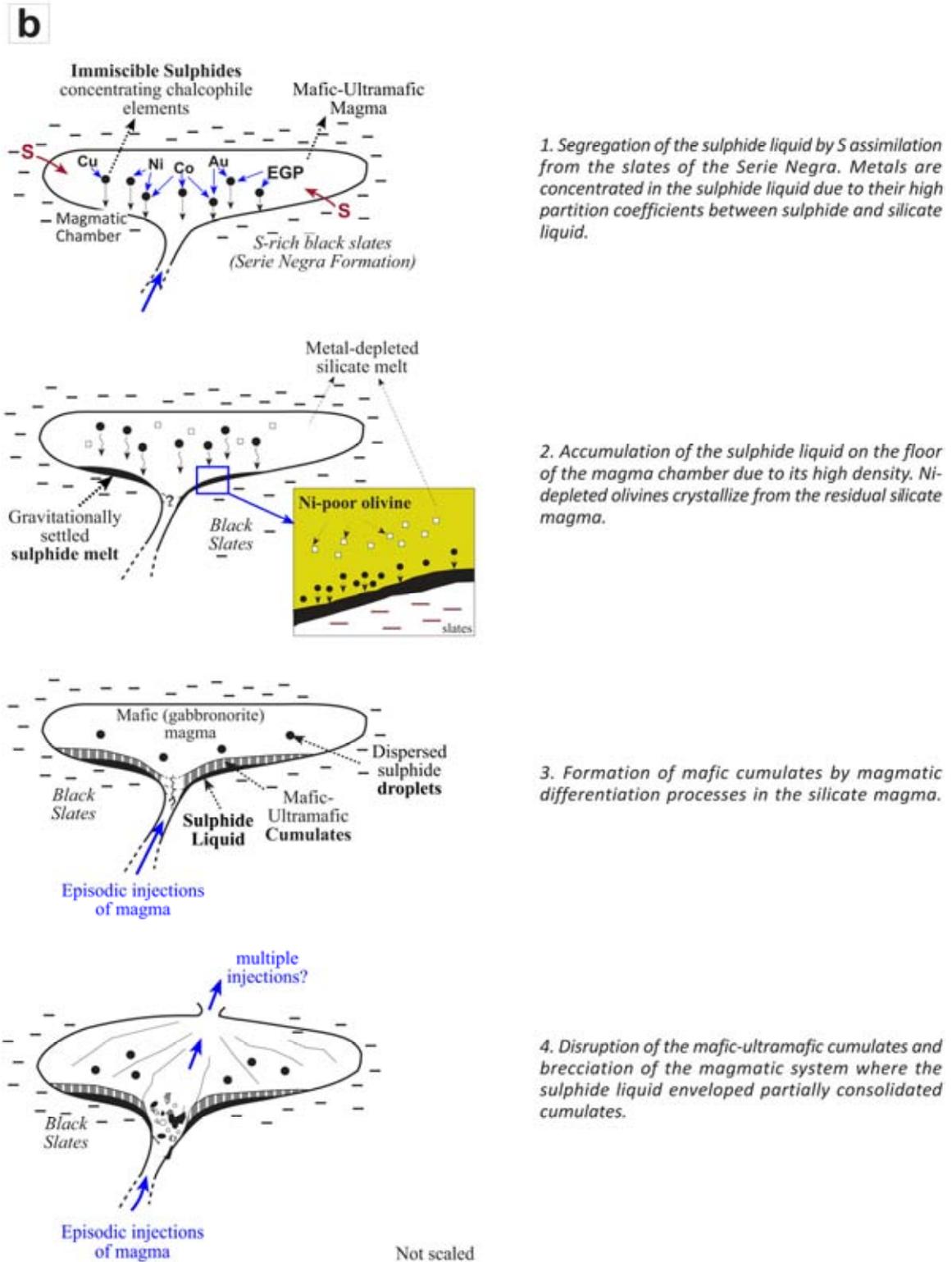


Figura 13. (b) Origen de la mineralización magmática del depósito de Aguablanca. El esquema muestra la evolución del complejo máfico-ultramáfico estratificado de Aguablanca a través de procesos de asimilación e inmiscibilidad magmática. A partir de Lunar et al. (2008) y Piña et al. (2010).

Figure 13. (b) Origin of the Aguablanca ore deposit. The sketch shows the evolution of the partially consolidated mafic-ultramafic stratiform complex formed through assimilation and immiscibility magmatic processes (Lunar et al. 2008; Piña et al. 2010).

La geoquímica de las rocas ígneas es en todo caso consistente con su procedencia de una cámara magmática estratificada. Se cree que los procesos AFC fueron: (i) coetáneos aunque altamente variables (Casquet et al. 2001); (ii) tuvieron lugar en la cámara magmática profunda y no en conductos magmáticos; y (iii) son previos al emplazamiento del Stock de Aguablanca (Tornos et al. 2006, Lunar et al. 2008; Fig. 13b).

En Aguablanca existen evidencias de una contaminación del magma basáltico por una importante asimilación de rocas corticales ricas en S que habrían favorecido la inmiscibilidad de los sulfuros. Estas evidencias son: (i) el alto ratio ortopiroxeno/olivino; (ii) presencia de inclusiones de minerales ricos en Al; (iii) abundancia de xenolitos de rocas encajantes; (iv) el enriquecimiento sistemático de SiO₂ y elementos incompatibles y (v) las firmas isotópicas corticales del Nd, Sr, S, y Pb (ver Tornos et al. 2006). Esta contaminación cortical es una característica común de rocas encajantes de depósitos de sulfuros magmáticos Ni-Cu (e.g. Noril'sk, Lightfoot et al. 1990; Voisey's Bay, Amelin et al. 2000, Li & Naldrett 2000; Sudbury, Lightfoot et al. 1997). Sin embargo, como se explicaba en el Capítulo I, el grado de contaminación en Aguablanca parece ser muy superior al del resto de sistemas Ni-Cu equivalentes.

Los materiales causantes de esta contaminación y de la saturación en S del magma parecen haber sido las pizarras ricas en grafito y con altos contenidos en S de la secuencia siliciclástica Neoproterozoico tardío-Cámbrico medio que domina el basamento de la Zona de Ossa-Morena (*Serie Negra*) (Fig. 13). Estas evidencias son entre otras: (i) Los datos isotópicos del S y Pb en la mineralización de Aguablanca (Casquet et al. 1998; Tornos et al. 1998, 2001); (ii) la alta relación S/Se de los sulfuros pero que es muy baja en las pizarras; (iii) la presencia de enclaves de estas pizarras, los cuales se encuentran parcialmente digeridos en zonas situadas fuera de la brecha y cercanas al borde N de la intrusión; y (iv) la geoquímica de la roca total de los fragmentos de la brecha magmática (Piña 2006; Lunar et al. 2008). En el área de Olivenza-Monesterio estas pizarras incluso presentan pequeñas concentraciones *stratabound* de calcopirita y bornita con trazas de Au (Tornos et al. 2004). Tornos et al. 2006 sugirieron que las relativas altas concentraciones de Cu y Au en la mineralización de Aguablanca podrían deberse a la asimilación de grandes cantidades de un componente cortical como este.

En cualquier caso, los valores isotópicos de S de la mineralización son muy constantes (7.1–7.8 ‰; Casquet et al., 2001) y apuntan hacia una composición homogénea del S durante la formación de la mineralización. Tornos & Velasco (2002) calcularon que más de un 30% del S procede de una fuente externa al magma.

2) Ascenso sobrepresionado del fundido de sulfuros-silicatos a través de conductos intracorticales y emplazamiento en niveles más altos de la corteza superior

El emplazamiento del Stock de Aguablanca se dio en una pequeña estructura subvertical de tipo *pull-apart* (Tornos et al. 2001; Romeo et al. 2005) (Fig. 13a). Según algunos autores (e.g. Saint Blanquat et al. 1998; Sanderson & Zhang 1999), estas pequeñas estructuras de dilatación son capaces de dirigir magmas sobrepresionados y fluidos hacia zonas más superficiales. Tornos

& Casquet (2005) sugirieron que la captación del magma podría haber tenido lugar a favor de estructuras enraizadas en el complejo magmático profundo. Para canalizar este tipo de magmas densos serían necesarias pequeñas estructuras extensionales en un ambiente transpresivo.

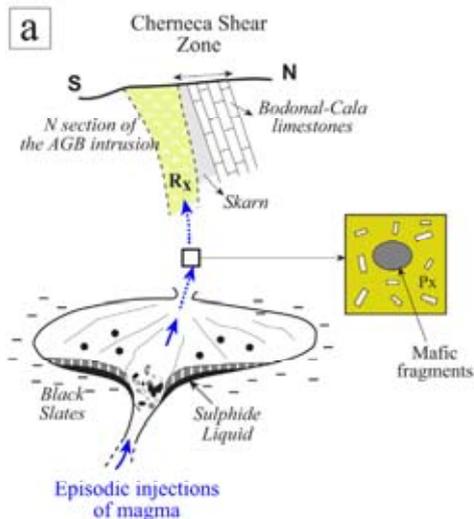
El depósito de Aguablanca debe ser resultado del emplazamiento episódico de fundidos favorecido por un complejo magmático que ha actuado como un sistema abierto (Tornos et al. 2006; Lunar et al. 2008). Como se indicaba, parece que el primer magma canalizado fue la *Unidad Gabronorítica* inmediatamente seguida de la brecha mineralizada. La *Unidad Diorítica*, que hipotéticamente deriva de la parte más alta de la cámara magmática, es probablemente la fase más joven. Las piroxenitas presentes como fragmentos de la brecha magmática podrían haber estado ya cristalizadas como acumulados en la base de la cámara magmática, aunque probablemente señalen fundidos más densos. El bajo contenido en sulfuros de los fragmentos de brecha indica que el líquido sulfurado se segregó en el complejo diferenciado y no a partir del magma silicatado de la matriz responsable de la brechificación y el transporte de los acumulados (Lunar et al. 2008) (Fig. 13b).

La sobrepresión y las rocas presentes pudieron alterar la cámara magmática y canalizar los acumulados, los fragmentos de roca y los sulfuros hacia arriba. Debido a su menor viscosidad, el fundido sulfurado pudo separarse del sistema silicatado y ser presionado hacia lo alto, concentrándose así en masas de sulfuros masivos o como cemento en las zonas más internas de la brecha (Fig. 13b-14). Según Tornos et al. (2006), la mineralización diseminada, irregular o las zonas de brecha más estériles, probablemente representen el producto de una mezcla turbulenta entre el magma gabronorítico, los acumulados previamente cristalizados y el fundido sulfurado.

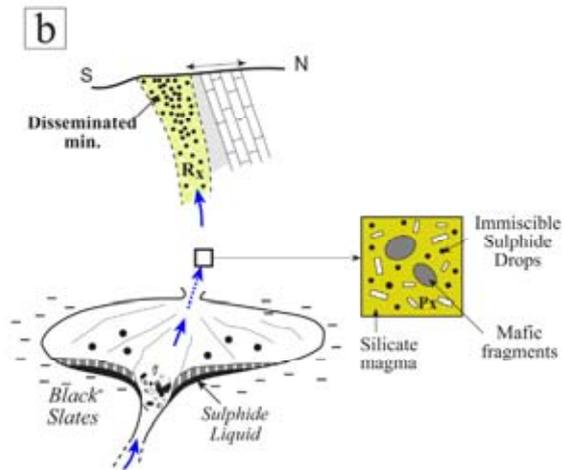
3) Formación de los distintos tipos de mineralización

El estudio mineralógico y geoquímico de la mineralización de sulfuros de Aguablanca y su distribución espacial a través del depósito, han permitido a Lunar et al. (2008) sugerir distintas etapas en su formación que se resumen en la Fig. 14.

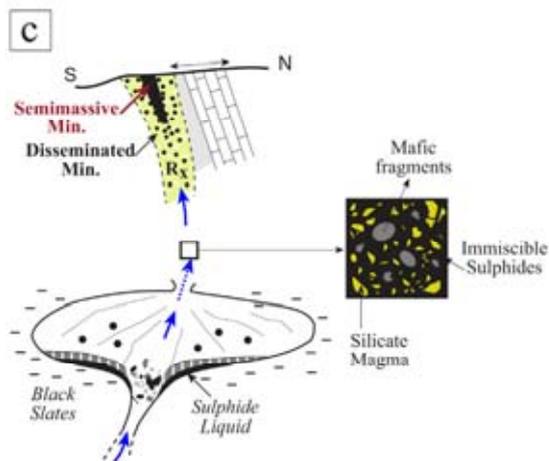
Los distintos tipos de mineralización identificados en Aguablanca son resultado del efecto combinado de múltiples inyecciones de magma y el fraccionamiento del líquido sulfurado. En primer lugar, tras el emplazamiento de las litologías gabroicas estériles (Fig. 14a), parece que se dio el depósito de la **mineralización diseminada**. Este depósito se formaría por la inyección de un magma silicatado con líquido sulfurado inmiscible sin fraccionar a modo de "gotas dispersas" que han quedado retenidas en las gabronoritas (Fig. 14b). Una evidencia textural crítica es la presencia de agregados de sulfuros en los que la pirrotita y la calcopirita se distribuyen por separado, lo que podría representar un fraccionamiento *in situ* de esas "gotas" de líquido sulfurado que quedan retenidas intersticialmente entre los silicatos. Así, la mineralización diseminada representaría la cristalización de un fundido sulfurado original *in situ*, a partir del cual se fraccionaría posteriormente la solución sólida monosulfurada (*mss*, *monosulphide solid solution*).



Emplacement of the unmineralized rocks of the north part of the Aguablanca intrusion by the injection of a gabbroanorthite magma which included some mafic ultramafic fragments of the complex.



Emplacement of the disseminated ore by the explosive injection of a similar magma which included variable amounts of sulphide liquid and partially consolidated fragments.



Emplacement of the semi-massive ore by the magmatic injection of a melt which included higher amounts of sulphide liquid and many mafic-ultramafic fragments, along the partially-consolidated, disseminated ore-bearing rocks.

Figura 14. Modelo de emplazamiento de las rocas gabroicas encajantes y de los dos tipos de mineralización económica del depósito de Aguablanca. Según Lunar et al. (2008). AGB Aguablanca, Min mineralización, Rx roca encajante.

Figure 14. Model for the emplacement of the gabbroic host rocks and the two different type of economic mineralization of the Aguablanca deposit. According to Lunar et al. (2008). AGB Aguablanca, Min mineralization, Rx host rocks.

Posteriormente, una nueva inyección de magma con mayores proporciones de líquido sulfurado inmiscible, y que arrastra fragmentos máficos-ultramáficos de la intrusión profundamente parcialmente consolidada, formaría la **mineralización semimasiva** (Fig. 14c). Esta inyección atravesaría las rocas gabronoríticas prácticamente consolidadas que encajan la mineralización disseminada previa, dando lugar a la zonación concéntrica que describe la mineralización en Aguablanca. La mineralización semimasiva representaría así la posterior cristalización de la *mss* a partir de la cual se forman la pirrotita y pentlandita masivas relativamente enriquecidas en Ni, Os, Ir, Ru y Rh y empobrecidas en Cu, Au y Pd. La cristalización de la *mss* llevaría asociada la segregación parcial de líquido residual rico en Cu que cristalizaría en solución sólida intermedia

(*iss*, intermediate solid solution) para luego formar la calcopirita. La **mineralización irregular** (vetas de calcopirita), más enriquecida en Cu y Pd respecto a los otros tipos de mineralización, representaría la cristalización de ese líquido sulfurado residual generado tras el fraccionamiento de la *mss*. Piña et al. 2010 proponen que el líquido residual podría haberse movilizado desde el núcleo de los cuerpos mineralizados ya formados, cortando a la mena semimasiva junto con los fragmentos de brecha y especialmente a la mena diseminada circundante, accediendo así a las partes más distales de los cuerpos.

➤ Comportamiento de los PGE y origen de los PGM

La relativa buena correlación que presentan los PGE con el S y la asociación espacial de los PGM con los sulfuros magmáticos en Aguablanca, son aspectos típicos de mineralizaciones magmáticas de Ni-Cu-(PGE) (Chai & Naldrett 1992). Indican que los PGE se incorporaron al líquido sulfurado durante su segregación y así, evidencian su origen magmático. De esta forma, los contenidos totales de PGE detectados en la mena diseminada [291-890 ppb] corresponderían a los presentes en el fundido parental silicatado+sulfurado. Por otro lado, la abundancia de PGE en la mena semimasiva e irregular [467-3293 ppb] serían consecuencia de la cristalización fraccionada del fundido sulfurado (Piña et al. 2008).

Os, Ir, Ru y Rh presentan una excelente correlación positiva entre ellos, lo cual también es típico en depósitos de sulfuros magmáticos (e.g. Chai & Naldrett 1992, Maier & Barnes 2003, Barnes 2004). Esto sugiere un comportamiento similar de los IPGE y Rh durante la cristalización de la *mss*. La escasez de fases de IPGE identificadas en la mineralización de Aguablanca hace pensar que estos metales podrían estar en solución sólida con los sulfuros (pirrotita y pentlandita), aunque los análisis con micro-PIXE (*proton-induced X-ray emission*) realizados por Piña et al. (2008) revelaron contenidos de Ru y Rh por debajo del límite de detección. De hecho, la concentración de los 6 PGE en los sulfuros es muy baja (< 10-15 ppm; Piña et al. 2008).

Pt y Pd se comportarían teóricamente de forma incompatible durante la cristalización fraccionada del líquido sulfurado, siendo concentrados básicamente en el líquido residual rico en Cu (y así, en la mineralización irregular), y dejando la *mss* empobrecida en estos metales nobles. Sin embargo, hay una abundante presencia de bismutoteluros de Pd-Pt-Ni en la mena semimasiva, y las diferencias observadas en el grado de agotamiento de Pt y Pd entre la mena semimasiva y la diseminada son muy pequeñas (Lunar et al. 2008; Piña et al. 2008). En base a los mecanismos de emplazamiento de los sulfuros en su posición actual, estos autores han sugerido que gran parte del Pt y Pd (junto con Te, Bi y As) podría haber permanecido en la *mss* durante las etapas tempranas de enfriamiento y después, ser exsueitos dando lugar a la asociación de PGM descritos en las menas semimasiva y diseminada. La composición obtenida para los PGM en los sulfuros de Aguablanca respalda su formación a bajas temperaturas (≤ 550 °C; Ortega et al. 2004), probablemente por exsolución de los PGE de la *mss* y de la calcopirita a modo de teluros y arseniuros durante el progresivo enfriamiento de los fundidos. Con todo esto, parece que la formación de los PGM ha tenido lugar principalmente durante la etapa de reequilibrio *subsólido* de los sulfuros de Aguablanca.

Por último, parece además que el Cu, Au (por su fuerte correlación con el Cu), Pt y en menor medida Pd, han sufrido una removilización y pérdida parcial durante la actividad hidrotermal que afectó al depósito (Ortega et al. 2004; Piña et al. 2008).

La superposición de los procesos descritos en la génesis de este depósito es inusual, y hace que Aguablanca sea atípico entre los yacimientos Ni-Cu-(PGE). Como se detallaba en el **Capítulo I** de esta memoria, probablemente la mayor diferencia de Aguablanca radica en el grado de asimilación cortical del magma parental. Además, la formación de este depósito implicaría que fundidos sulfurados densos podrían ser capaces de viajar desde zonas profundas de la corteza media hasta zonas más superficiales con el concurso de unas condiciones geodinámicas favorables como son los procesos de reinyección magmática. La posible relación del depósito con el desarrollo de un arco continental de tipo andino en un ambiente orogénico compresivo, también supone que el ambiente geodinámico de formación sea inusual (Tornos et al. 2006).

6. ALTERACIÓN SUPERGÉNICA DEL DEPÓSITO

El proceso último en la sucesión de eventos del yacimiento de Aguablanca está relacionado con la **Alteración Supergénica**, tanto de las litologías gabroicas encajantes en el Stock de Aguablanca, como de la propia mineralización de sulfuros Ni-Cu-(PGE) y PGM asociados. El presente trabajo de investigación se centra en este último evento, y los principales resultados obtenidos se exponen en los próximos capítulos.



CAPÍTULO III

*El Proceso de Meteorización en
el Stock de Aguablanca*

EL PROCESO DE METEORIZACIÓN EN EL STOCK DE AGUABLANCA

Horizontes diagnósticos de suelo y de la mineralización

RESUMEN

El proceso de meteorización en el Stock de Aguablanca ha desarrollado *in situ* perfiles de suelo sobre las litologías gabroicas encajantes de la mineralización Ni-Cu-(PGE), que son objeto de estudio en este capítulo. Se trata de perfiles moderadamente maduros en cuanto a sus características fisicoquímicas, en parte influenciadas por la presencia de la mineralización y los afloramientos de gossan adyacentes. La escasa potencia de los horizontes de suelo y su carácter residual reflejan una pedogénesis incipiente, condicionada por la naturaleza resistente de la roca a partir de la cuál evolucionan. Los perfiles muestran una división de horizontes variable a través del depósito, desarrollando un tipo distinto de unidad de suelo sobre las litologías de alta ley de la *Unidad Gabronorítica* (ley de corte > 0.2 wt.% Ni) (*Luvisol epiglético*) respecto a las litologías más estériles de la *Unidad de Contacto* (*Leptosol-Regosol eútrico*).

La característica más significativa de estos perfiles es que desarrollan un horizonte diagnóstico de suelo B *árgico* que presenta altas concentraciones de Ni y Cu. Este horizonte no sólo se desarrolla en las zonas variablemente mineralizadas del depósito, sino también en las zonas contiguas afectadas por el halo de dispersión de metales base. Sin embargo, se interrumpe al contacto con las litologías más estériles, donde el perfil del suelo tiene un menor desarrollo (zonas distales de la *Unidad de Contacto* y *Unidad Diorítica*). El horizonte B en las zonas de alta ley aparece como un nivel arcilloso que está enriquecido en metales base en comparación con el resto de horizontes en la vertical del perfil (hasta 1.1 wt.% Ni y 0.7 wt.% Cu). Este enriquecimiento es incluso más acusado hacia las zonas alejadas de los cuerpos mineralizados. La aparente vinculación de este horizonte con la mineralización de Aguablanca y, por eso, su interés como potencial nivel guía, ha promovido su estudio detallado desde un punto de vista edafológico, mineralógico y geoquímico. En este trabajo se ha investigado la composición y las propiedades fisicoquímicas que caracterizan a estos perfiles y que favorecen su actuación como almacén de metales base.

Palabras Clave: Aguablanca • Unidad Gabbronorítica • Prospección de suelos • Perfiles líticos • Horizonte diagnóstico B árgico • Níquel • Cobre

ABSTRACT

The weathering process at the Aguablanca Stock has formed *in situ* lithic soil profiles overlying the gabbroic lithologies, which have been the main object of this study. These are relative mature soil profiles based on the physicochemical properties, which are strongly influenced by the presence of the Ni-Cu-(PGE) mineralization and the related gossan outcrops. However, they reflect only incipient pedogenic processes, with thin horizons of a residual character as a result of the resistant nature of the parent material. The horizon sequence observed through the Aguablanca area is variable, with more mature profiles over ore-grade areas than over barren/low-grade areas. Thus, two different soil units can be recognized from an edaphological view: the more evolved *epigleyc luvisols*, overlying the *Gabbronorite Unit* (cutoff: > 0.2 wt.% NiO); and the juvenile *eutric Leptosols-Regosols*, formed over the low-grade lithologies of the *Contact Unit*.

A noteworthy feature of these profiles is that they include a subsurficial B *argic* diagnostic soil horizon exceptionally enriched in Ni and Cu, even far away from the orebodies. This horizon develops not only within the variable ore-grade areas close to the orebodies, but also within the adjacent areas affected by the base-metal dispersion halo. However, the continuity of this horizon is always interrupted right at the contact with the barren lithologies, where soils are weakly developed (distal areas of the *Contact Unit* and the *Dioritic Unit*). The apparent spatial connection between this B horizon and the Aguablanca mineralization at the minesite, and therefore, its potential interest as a level guide for the ore, has promoted its study from an edaphological, mineralogical and geochemical point of view. The mineralogy and the physicochemical features that characterize the soil profiles at the Aguablanca mine site, and which allow the extensive retention of base-metals within them, are discussed in this section.

Keywords: Aguablanca • Gabbronorite Unit • Soil exploration • Lithic soil profiles • B *argic* diagnostic horizon • Nickel • Copper

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de muestreo, análisis e interpretación de los datos obtenidos en campañas de exploración geoquímica de suelos ha sido tradicionalmente considerado una técnica efectiva, rápida y poco costosa para la búsqueda de indicios minerales y descarte de suelo estéril. La premisa básica es que el muestreo y análisis sistemático de materiales desarrollados naturalmente es capaz de revelar la presencia de una mineralización potencialmente económica (Thomson 1986).

La presencia de cualquier mineralización implica un "contraste" geoquímico en los suelos. Esto se debe al incremento de la abundancia relativa de metales base o elementos asociados a la mineralización (*pathfinder elements*) frente a los valores de fondo de las rocas adyacentes estériles (*background geoquímico*) (Rose et al. 1979). Este "contraste" se puede obtener muestreando cualquier suelo depositado por encima de una mineralización (entendiéndose como *suelo* aquella porción superficial de un depósito de materiales geológicos que están siendo alterados por los procesos físicos y químicos que dan lugar a su formación, <http://edafologia.ugr.es/index.htm>; o bien, desde un punto de vista más edafológico: un ente natural organizado e independiente, con unos constituyentes, propiedades y génesis, que son el resultado de la actuación de una serie de factores activos sobre un material pasivo). Como sucede en el área de Aguablanca, la situación más favorable se da cuando los suelos se han desarrollado *in situ*, cubriendo la roca (suelos residuales), y no ha existido un depósito superficial importante de suelo externo con la reorganización mecánica y química que esto conllevaría para el perfil. Aún así, desde el punto de vista de exploración de suelos, la clave está en muestrear de manera regular un horizonte medio del perfil, con independencia de la profundidad, y evitar el muestreo de los horizontes más superficiales y lavados (Hoffman 1986). Estos horizontes de referencia se forman principalmente por acumulación del material infrayacente meteorizado, pero también por la incorporación del material lavado y percolado de los horizontes superiores. No suelen presentar materia orgánica abundante, pero sí es frecuente que acumulen cantidades variables de arcillas, óxidos de Fe y Al, y carbonatos o yeso según el medio. Estas características los convierten en una trampa habitual de metales base y han sido utilizados como nivel de referencia en muchas campañas de exploración geoquímica (e.g. Island Copper, British Columbia, Canadá, Sutherland-Brown 1975; The Canadian Cordillera y Canadian Shield, Bradshaw 1975, Bradshaw et al. 1979).

El trabajo que se presenta en este capítulo valora precisamente la capacidad de retención de metales de estos horizontes y su eficacia como niveles guía de la mineralización para el caso de los perfiles de alteración del depósito de Aguablanca. Aquí, la presencia del gossan de Ni-Cu-(PGE) es un indicador obvio de la mineralización, pero se encuentra restringido a pequeños afloramientos en las zonas centrales de la brecha magmática, donde se concentra la mineralización más masiva. La mineralización de Aguablanca aparece en gran medida diseminada a través de las litologías gabroicas, por lo que su alteración no da lugar a una oxidación profusa de las rocas, las cuales neutralizan rápidamente el proceso. Sin embargo, esta diseminación de la mena sí ha influido en el proceso de meteorización de las rocas y así, en los horizontes de alteración desarrollados, los cuales representan así características distintivas respecto a sus precursores (Jenny 1941).

El punto de partida de este trabajo es el opuesto al de cualquier campaña de exploración geoquímica de suelos. Se parte de una anomalía geoquímica definida que afecta a las rocas más máficas del Stock de Aguablanca, para así estudiar su repercusión en los suelos desarrollados. Los objetivos principales del trabajo han sido:

1. Muestreo de los diferentes tipos de perfil de alteración en el entorno del yacimiento; en áreas con diversos tipos de mineralización y en áreas estériles o de baja ley (como *background* geoquímico).
2. Descripción de los perfiles suelo (según la Guía para la Descripción de Suelos, [FAO 1977](#)).
3. Análisis de las propiedades físicas y químicas de los perfiles.
4. Estudio de la mineralogía y micromorfología (interpretación de los rasgos edafológicos que presentan los suelos a nivel microscópico, denominados también *edaforrasgos*).
5. Análisis geoquímico de los perfiles.
 - Evaluación del contraste geoquímico entre perfiles y con respecto a la roca inalterada (R)
 - Valoración de la movilidad relativa de los elementos
 - Acumulación de metales en el horizonte diagnóstico B.

Este capítulo pretende ofrecer una visión de los procesos de meteorización, tanto geoquímica (de la roca) como pedogénica (de los constituyentes de los horizontes de suelo), que tienen lugar en la subsuperficie de un yacimiento de Ni-Cu-(PGE) como el de Aguablanca. Y así, evaluar su capacidad para el desarrollo de *trampas* naturales de metales base en el ambiente secundario.

2. CONTEXTO EDAFOLÓGICO

Un suelo es siempre dependiente de los factores que han influido en su formación (o *factores formadores*), que son: clima, organismos, relieve, roca madre y tiempo ([Jenny 1941](#)). El clima, el relieve y la litología, son los factores responsables de la amplia variedad de tipos de suelo en la región de Extremadura, donde se localiza Aguablanca.

El clima, como principal factor formador de los suelos a escala global, sitúa a Extremadura en un clima Mediterráneo con influencia Atlántica. La temperatura media anual oscila entre los 14 y los 17 °C, y la pluviometría media anual entre los 1200 mm en la serranía del norte de Cáceres y los 450 mm del valle del río Guadiana, con un periodo seco durante los meses de verano. En estas condiciones climáticas tiene lugar una meteorización química y física moderada (e.g. [Buol et al. 1973](#); [Van Breemen & Bourman 1998](#)). Puesto que el clima en esta región no es agresivo, el material original sobre el que se asientan los suelos pasa a ser uno de los principales condicionantes en su desarrollo. Las litologías ácidas (e.g. granitos) desarrollan suelos ácidos poco evolucionados y con escasa formación de arcillas. En cambio, las litologías básicas y más aún de naturaleza pizarrosa, desarrollan suelos más arcillosos y evolucionados, neutros o básicos en función del contenido en elementos alcalinotérreos. El tipo de minerales de la arcilla formados

influirán en la evolución del suelo, ya que algunas arcillas limitan la movilidad del material a través de los perfiles (*e.g.* arcillas ricas en Ca).

El relieve también condicionará el tipo y evolución del suelo al influir en aspectos tan importantes como el transporte de materiales, las características hídricas y el microclima, que afecta entre otros a la vegetación, acumulación de materia orgánica y actividad microbiana. Precisamente los compuestos húmicos como tal, o asociados a partículas minerales del suelo como las arcillas, forman complejos organo-minerales que favorecen la formación de un tipo u otro de suelo. En Extremadura suelen predominar relieves llanos o ligeramente ondulados. Los primeros favorecen la presencia de suelos profundos y disminuyen los riesgos de episodios erosivos. Sin embargo, en áreas de relieve pronunciado, los suelos tienen un menor desarrollo y están más expuestos a la erosión.

Los tipos de suelo predominantes en Extremadura según su extensión regional se pueden dividir en los siguientes grupos (**Tabla 1**, **Fig. 1**) (datos del Catálogo de Suelos de la UNEX, <http://www.unex.es/edafo/CatSuelos.html>; Devesa Alcaraz 1995; Hernández Martín 2004):

(1) Suelos que se encuentran en los primeros estadios de formación o que han sufrido un severo proceso degradativo: *Leptosoles* > *Regosoles*.

Son suelos poco evolucionados o indiferenciados con un espesor inferior a los 30 cm en el caso de los *Leptosoles* y superior a los 30 cm en el caso de los *Regosoles*. En general se asientan sobre roca continua o material no consolidado, respectivamente, entre los que abundan materiales graníticos, cuarcíticos o pizarrosos. El término *Leptosol* viene del griego *leptos*, que significa delgado. El término *Regosol* deriva del vocablo griego *rhegos*, que significa sábana, haciendo alusión al manto de alteración que cubre la roca. Los *Regosoles* abundan hacia la zona de Cáceres, pero también tienen una amplia representación en el norte de Andalucía (**Fig. 1**). Estos dos tipos de suelo no suelen presentar horizontes diagnósticos y su perfil habitual es de tipo *AR* o *ACR*¹, respectivamente.

(2) Suelos en los que el proceso dominante durante su desarrollo ha sido la movilización de materiales: *Luvsoles*, *Alisoles*, *Acrisoles*.

Son suelos más evolucionados que los *Leptosoles* y *Regosoles*, y típicos de clima Mediterráneo con una estación seca intensa. El término *Luvisol* viene del vocablo latino *luere*, que significa lavar, haciendo alusión al lavado de arcillas en los horizontes superficiales del perfil y su

¹ Las letras mayúsculas designan a los horizontes de suelo que componen un perfil. El horizonte A es el formado en la superficie (o bajo un horizonte orgánico, O) e incluye materia orgánica transformada e íntimamente asociada a la fracción mineral. Suele presentar una estructura granular o migajosa (modo en el que se agrupan las partículas elementales del suelo para generar formas de mayor tamaño o agregados). El horizonte C representa el material original meteorizado pero sin desarrollo de estructura edáfica. El horizonte R representa la roca dura, coherente (FAO 1977).

acumulación en los horizontes subsuperficiales. El perfil típico es AB_1EC^2 , con horizonte diagnóstico B *árgico*, aunque es muy frecuente que el horizonte de lavado (E^3) no esté presente en el perfil. Este tipo de horizontes B_1 , saturados en bases y con arcillas de alta actividad (filosilicatos 2:1), son los más frecuentes en todo el territorio nacional. Los *Luvisoles* son los mayoritarios de este grupo en el sur de Extremadura y norte de Andalucía. Los suelos de tipo *Alisol* y *Acrisol* son minoritarios. Ambos presentan un horizonte diagnóstico árgico desaturado en bases. Los *Alisoles* se caracterizan por ser suelos muy ácidos y los *Acrisoles* por presentar arcillas de baja actividad, aunque son más típicos de climas tropicales y subtropicales.

(3) Suelos que aún no han alcanzado su máxima expresión o que un proceso de degradación ha provocado un nuevo episodio de desarrollo: *Cambisoles*.

Son suelos relativamente jóvenes, con poco desarrollo del perfil. El término *Cambisol* deriva del vocablo latino *cambiare* (cambiar), haciendo alusión al principio de diferenciación de horizontes que se manifiesta por cambios bruscos en las propiedades fisicoquímicas del perfil. Tienen un perfil típico AB_wCR , con horizonte diagnóstico *cámbico*, que implica la alteración *in situ* (subíndice "w") sobre un amplio abanico de litologías. Este horizonte diagnóstico se caracteriza por una débil a moderada alteración del material original, por la presencia de cantidades apreciables de arcilla, materia orgánica y compuestos de hierro y aluminio.

(4) Suelos cuya presencia está muy marcada por las características litológicas: *Fluvisoles*, en dominios de cuenca terciaria, formados a partir de materiales flúvicos recientes y con perfiles estratificados. Tienen una representación significativa en las Vegas del Guadiana. También se encuentran *Vertisoles*, menos abundantes pero evolucionados, profundos y dominados por arcillas hinchables.

(5) Acompañando a estos grupos hay otros suelos que tienen una menor presencia en Extremadura y que están marcados por la acción muy local de determinados procesos de formación. Cabe destacar la presencia de *Calcisoles*, suelos cálcicos, y *Antrosoles*, formados por la movilización de tierras por la acción humana.

En el caso que nos ocupa, al sureste de la Comunidad de Tentudía (S de Extremadura) donde se localiza el depósito de Aguablanca, y en la zona norte de Andalucía colindante, dominan los *Cambisoles* con horizonte B *cámbico*, los *Luvisoles* con horizonte B *árgico*, y los suelos poco evolucionados, especialmente los *Leptosoles* (Mapa de Suelos del CSIC, 1966). Esto coincide con los tipos de suelos reconocidos en la reserva minera de Aguablanca: *Leptosoles* con una cierta

² Un horizonte B se caracteriza por un enriquecimiento en arcilla (iluvial o *in situ*), óxidos de Fe y Al (iluviales o *in situ*) o de materia orgánica (sólo iluvial), o también por un enriquecimiento residual derivado del lavado de carbonatos si están presentes en la roca. Tiene desarrollo de estructura edáfica. Se clasifica como "árgico s.s." cuando tiene un contenido en arcilla netamente mayor que el horizonte situado por encima. Los sufijos, califican a los horizontes principales especificando su principal proceso formador. En este caso, t= acumulación de arcilla de origen iluvial.

³ Un horizonte E es un nivel del suelo intensamente lavado que se suele situar entre los horizontes A y B. Tiene menos materia orgánica, arcillas u óxidos de Al y Fe que los horizontes *supra* e *infrayacentes*. Además presenta un color muy claro, una estructura de muy bajo grado y texturalmente es arenoso (FAO 1977).

evolución a *Regosol*, y *Luvisoles*. La **Fig. 1** muestra en detalle la distribución de los suelos en la zona de estudio, y la **Tabla 2** recoge algunas de sus características edáficas más representativas. El estudio de los tipos de suelo diferenciados en la reserva minera de Aguablanca se presenta en este capítulo.

Tabla 1. Distribución de las unidades de suelo en Extremadura según su área de ocupación. Modificado de [Fernández Pozo & García Navarro \(1999\)](#).

Table 1. Distribution of the soil units in Extremadura based on their area of occupancy. Modified from [Fernández Pozo & García Navarro \(1999\)](#).

Types of soils	% Occupancy
Few Developed	45.5
Fluvisols, Regosols, Leptosols , Arenosols and Vertisols	
with Argic B	26.8
with Cambic B	24.1
Anthrosols	2
Calcic	1.6
Isohumic	0.1

Tabla 2. Propiedades edáficas representativas de algunos Luvisoles y Leptosoles del SW de Extremadura (Catálogo de suelos de la Universidad de Extremadura). Se incluyen datos generales de los perfiles en Aguablanca para su comparación.

Table 2. Representative edaphic properties of some Luvisols and Leptosols in SW Extremadura (Soil Catalogue of the Extremadura University). Some general data from Aguablanca soils profiles are also included for comparison. (Data in <http://www.unex.es/edafo/IndComarcas.htm>)

Parameters	LUVISOLS			LEPTOSOLS	
	Unit 1	Unit 2	Unit 3	Unit 1	Unit 2
Region	Tentudía	Tentudía	Tentudía	La Serena	Tentudía
Municipality	Fuentes de León	Montemolín	Aguablanca	Castuera	Aguablanca
Sampling	2/7/1986	17/10/1986	3/6/2005	12/11/1986	3/6/2005
Altitude (m)	700	450	470	525	470
Slope (%)	1	4	8	2	8
Surrounding Relief	Hill	Undulating	Hill	Undulating	Hill
Rocks	Null	Null	Limited	Abundant	Limited
Stones	Null	Limited	Frequent	Frequent	Frequent
Parent material	Marble	Schist	Gabbro	Slate	Gabbro
Drainage	Mod. Good	Good	Good	Inadequate	Good
Clays (%)	45 - 60	42 - 68	20 - 60	22 - 35	6 - 30
pH	6 - 7.5	6	5 - 7.5	6.2 - 6.3	5.6 - 6.7
OM (%)	0.5 - 4	0.5 - 5.5	< 4	2.1 - 12	0.2 - 1.6
EC (μ S/cm)	—	—	\leq 400	—	88-196
CEC (cmol _c /Kg)	10 - 20	2 - 18	10 - 50	22 - 29	15 - 28
V (%)	15 - 20	45 - 55	60 - 80	68- 83	57 - 70
CaCO ₃ eq (%)	60- 85	—	< 2	—	0.4 - 1.4
Use	Olive grove	Holm oak	Pasture	Pasture	Pasture
Nº dry months	4	4	4	4	4

EC electrical conductivity, *OM* organic matter, *Mod.* moderately, *CEC* cation exchange capacity, *V* saturation, — no data

Unit	Cambisol (%)				Leptosol-Regosol (%)	Luvisol (%)
	Eutric	Distric	Humic	Calcic		
1	60	40	—	—	20	<
2	—	60	—	—	40	<
3	—	20	50	—	20	<
4	—	—	55	—	30	15

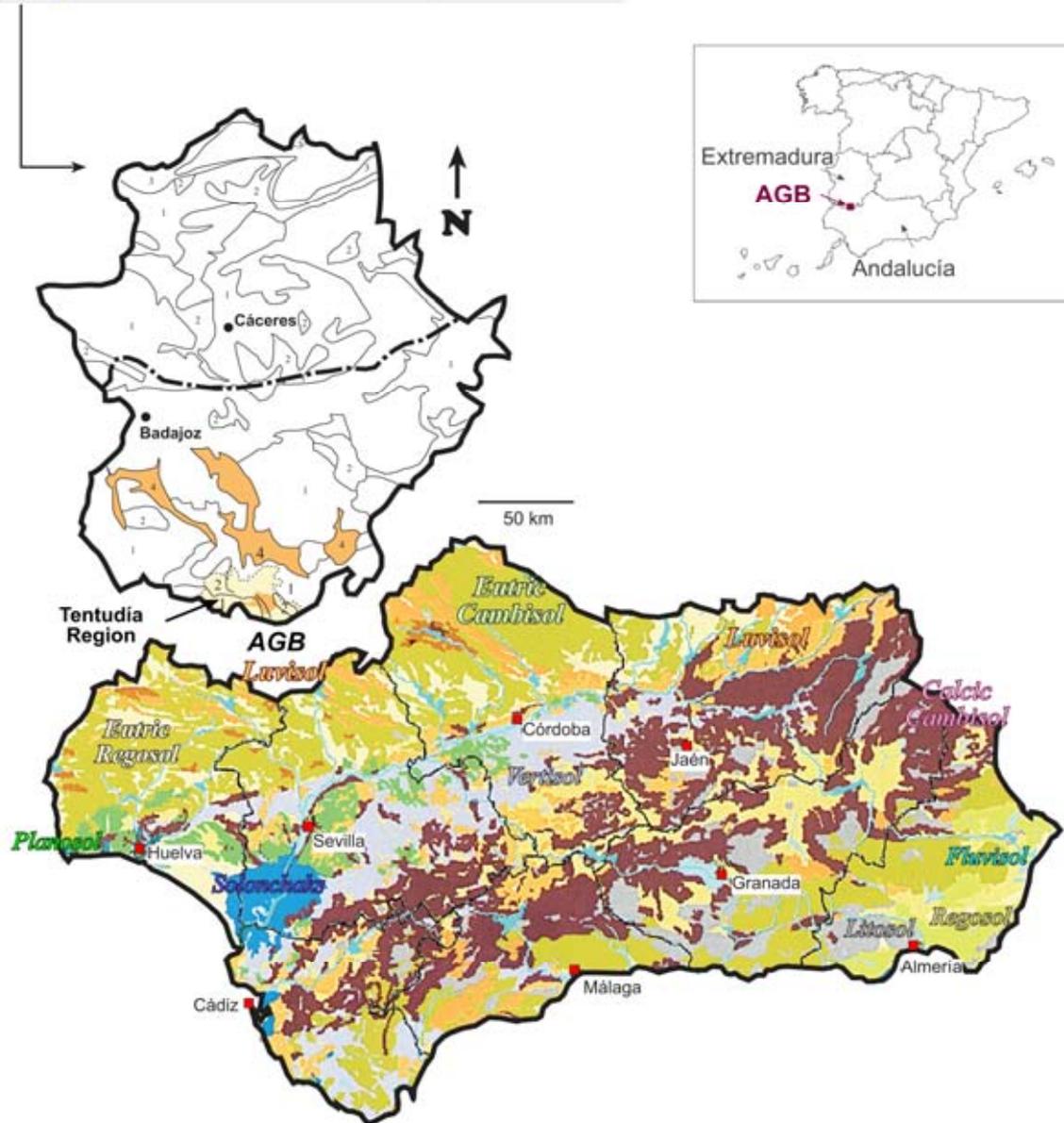


Figura 1. Distribución de los principales grupos de suelo en Extremadura y Andalucía según los sistemas de clasificación de la FAO (FAO 1988, 1998; FAO/ISRIC/IUSS 2006). El mapa de Extremadura está modificado de Fernández Pozo & García Navarro (1999); las unidades 1 y 4 muestran el área donde predominan los Cambisoles. La unidad 4 incluye la mayoría de los Luvisoles (en naranja). La cartografía de suelos es de Fernández Pozo (1990), Fernández Pozo & García Navarro (1997), Labrador & Fernández Pozo (1992), Devesa Alcaraz (1995), y del catálogo de la UNEX (www.unex.es/edafo/CatSuelos.htm).

Figure 1. Distribution of main soil groups in Extremadura and Andalucía based on the FAO classification systems (Food and Agriculture Organization of the United Nations; FAO 1988, 1998; FAO/ISRIC/IUSS 2006). The soil distribution map for Extremadura is modified from Fernández Pozo & García Navarro (1999); units 1 to 4 show those areas where Cambisols predominate. Among these, unit 4 includes most of the Luvisols (in orange). The soil cartography is from Fernández Pozo (1990), Fernández Pozo & García Navarro (1997), Labrador & Fernández Pozo (1992), Devesa Alcaraz (1995), and from the UNEX Soil Catalogue (www.unex.es/edafo/CatSuelos.htm).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MUESTREO

El objetivo principal de cualquier operación de muestreo es la representatividad del medio que se está investigando de acuerdo con cada fase de investigación (Petersen & Calvin 1986; Carter 1993). El muestreo en una mina en explotación a cielo abierto dificulta enormemente un diseño previo de la campaña de toma de muestras de suelo, ya que el terreno, y por tanto los perfiles expuestos, son modificados en muy poco tiempo. Pero también tiene la ventaja de poder observar perfiles completos de suelo en zonas de interés que de otra manera no habrían sido expuestos.

Dentro de la reserva minera de Aguablanca se evaluaron un total de once perfiles de suelo completos para su descripción y caracterización (Fig. 2). Cinco de estos perfiles (1, 2, 3₁₋₃) corresponden a la *Unidad de Contacto*. Estos suelos están formados sobre gabros estériles o de muy baja ley (siempre inferior a la ley de corte: ≤ 0.2 wt.% Ni en roca total). El resto de los perfiles evaluados se localizan en zonas de alta ley dentro de la *Unidad Gabronorítica*. Dos de estos perfiles (4₁₋₂) se desarrollan sobre gabros en zonas de mineralización irregular en parches o muy débilmente diseminada. Otros dos perfiles (5, 6) se localizan bordeando el cuerpo N, contiguos a zonas de mineralización diseminada. Dos perfiles más (7, 8) se localizan bordeando el cuerpo S principal de la mineralización, donde la mineralización está fuertemente diseminada o es masiva.

Para el posterior análisis de las propiedades fisicoquímicas de los suelos en el laboratorio, se seleccionaron ocho perfiles representativos:

- Perfiles (1, 2, 3₂) en la *Unidad de Contacto* (n=20 muestras), representativos del fondo geoquímico de la reserva minera y,
- Perfiles (4₁, 5–8) en la *Unidad Gabronorítica* (n=64 muestras), representativos de las litologías gabroicas meteorizadas en zonas de alta ley del depósito.

El muestreo de los perfiles de suelo se realizó en todos los casos desde el nivel en el que la roca aparece meteorizada (horizonte C), hasta los niveles de suelo más superficiales (horizonte A), incluyendo muestras representativas de la roca fresca inalterada (horizonte R) de las zona de muestreo en las que ésta aparecía expuesta. Todos los perfiles muestreados en las zonas de alta ley (horizontes A–C) se encuentran a distancias variables respecto de la mineralización y se evitó el muestreo en aquellas zonas donde la presencia de sulfuros inalterados fuese evidente. Cada horizonte se muestreó a diferentes alturas para su mejor caracterización y se recogieron entre 1 y 2 kg de de suelo por muestra.

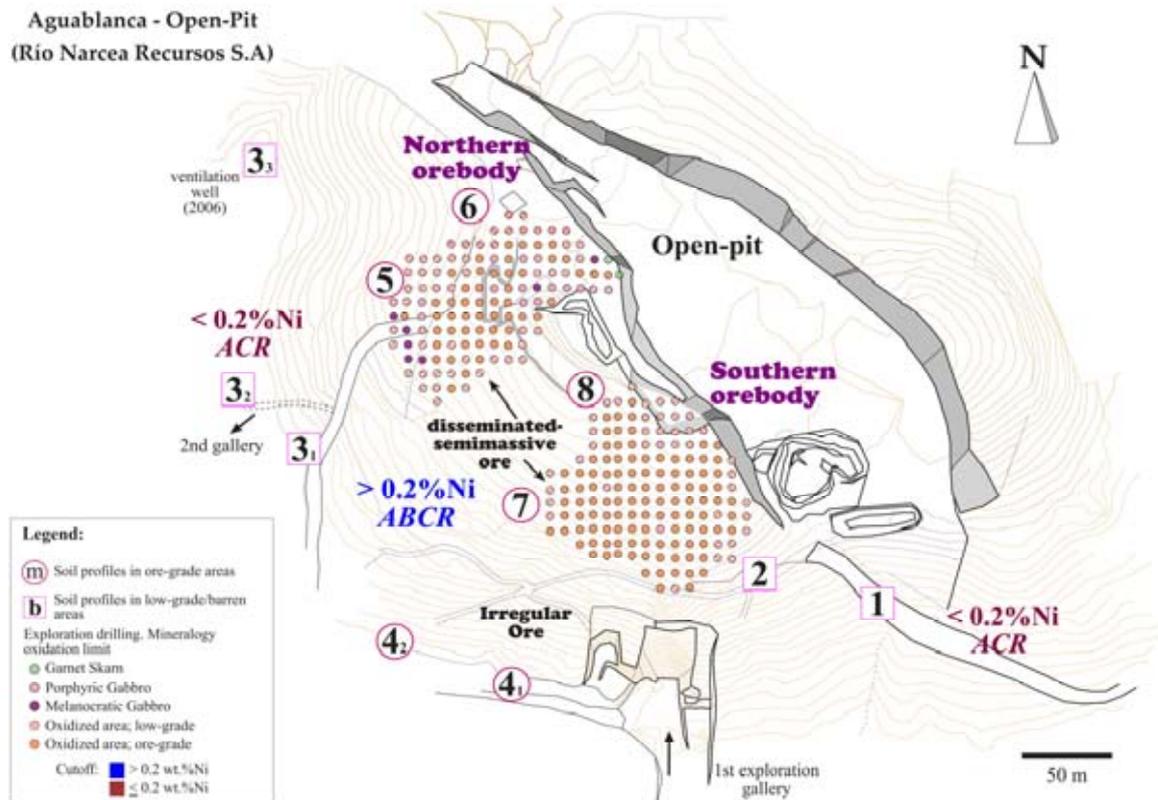


Figura 2. Localización de los perfiles de suelo muestreados en la reserva minera de Aguablanca (año 2005).

Figure 2. Location of the soil profiles sampled at the Aguablanca mine site (year: 2005).

3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS PERFILES EN CAMPO

Para proceder a la descripción de perfiles de suelo *in situ*, en primer lugar hay que delimitar el entorno en el que se encuentra el suelo para luego pasar a describir sus propiedades. Los criterios necesarios para esta evaluación se recogen en la "Guía para la descripción de perfiles de suelos" (FAO 1977). Las características generales descritas en la reserva minera de Aguablanca, han sido las siguientes:

- Características generales del terreno:

- Situación; Provincia; Hoja topográfica; Coordenadas UTM; Altitud
- Forma del terreno circundante; posición fisiográfica; pendiente; vegetación y uso de la tierra; clase de drenaje (capacidad que tiene el suelo para eliminar el agua); material original; pedregosidad superficial (importante desde el punto de vista de la utilización y conservación del suelo); rocosidad superficial.

- Propiedades que definen a los horizontes de un suelo

Son necesarias para la diferenciación de los horizontes y clasificación del perfil de suelo. Las básicas son: color, textura y estructura.

- Color: para describir el color del suelo se compara éste (en muestra seca y húmeda) con el color de las tablas estándar de Munsell (KIC 1990). Los parámetros necesarios para definir el color son tres: *hue*, que representa la clase de color; *value*, que corresponde a la cantidad de blanco/negro que se añade; y *croma*, que representa la cantidad de color incorporada a la mezcla.

- Textura: para definir la granulometría de los horizontes. Esta propiedad se precisa en el laboratorio, pero de manera aproximada se puede definir en el campo en base a la plasticidad del suelo. Es importante observar los cambios texturales en la profundidad del perfil *in situ* más que definir un término textural concreto.

- Estructura: La estructura de un suelo se define en términos de grado de desarrollo, tipo y tamaño de los agregados o unidades estructurales.

- Otras propiedades que se definen en el campo son: contenido en carbonatos; presencia de cútanos o revestimientos (acumulaciones de material que tapizan los agregados o poros del suelo); presencia de manchas de color en los agregados del suelo (se define la abundancia, tamaño, contraste y nitidez de los límites); consistencia del suelo; presencia de raíces y poros; límite de los horizontes (se define el ancho, que es importante desde el punto de vista de la clasificación del suelo, y la topografía del horizonte).

- Designación de los horizontes de suelo:

Los horizontes del suelo son el reflejo de la alteración diferencial que sufre el perfil del suelo y normalmente se establecen en el campo. Se definen en función de los cambios observados en las propiedades y los constituyentes de una de estas capas con respecto a las capas inmediatas en un mismo perfil del suelo. La clasificación precisa del tipo de suelo constituido por la superposición de estas capas requiere corroborar las evidencias de campo con las determinaciones analíticas en el laboratorio.

3.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ANÁLISIS

Una vez en gabinete, se realizaron las siguientes operaciones (detalladas en [Marañés et al. 1998](#)):

1. Ordenamiento, clasificación y registro de las muestras recogidas en el campo.
2. Secado al aire hasta humedad ambiental, para evitar pérdidas de peso por evaporación durante los análisis. El secado se realizó extendiendo la muestra sobre una superficie no absorbente a temperatura ambiente.
3. Desmenuzado de los agregados mediante rodillos de madera, de tal forma que no se rompan los elementos gruesos y sólo se destruyan los agregados.
4. Tamizado a 2mm para separar los elementos gruesos y tierra fina (fracción sobre la que se realizarán todos los análisis).
5. Determinación del porcentaje de elementos gruesos (gravas, piedras y pedregones) y caracterización de los mismos. Se calcula el porcentaje en peso de elementos gruesos tras su lavado y secado.

6. Molienda de la fracción < 2 mm. En determinados análisis se requiere una elevada homogeneidad al utilizarse cantidades muy pequeñas de muestra, por lo que la molienda se realizó en un mortero de ágata manual.

3.4. DETERMINACIONES ANALÍTICAS DE LOS HORIZONTES DE SUELO

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de interés para los suelos del depósito de Aguablanca se ha realizado en cinco perfiles representativos (perfiles 1, 4, 6, 7, 8; Fig. 2; n=50 muestras). Todos los ensayos se han llevado a cabo en el Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada. Las propiedades determinadas se describen a continuación.

Contenido en Humedad (H). Se ha medido mediante el Método de la Membrana de Richards (1945). Es un método de presión, que consiste en aplicar a la muestra previamente saturada en agua durante 24 h y colocada sobre una membrana porosa, una presión determinada (33 KPa y 1500 kPa) durante 48 h. Así, se extrae de ella toda el agua que esté retenida con un potencial matricial más bajo que la presión aplicada. $\% H = [(Ph - Ps) / Ps] \cdot 100$; donde, Ph = peso de la muestra al salir de la olla a presión regulable; Ps = peso de la muestra tras secado en estufa a 105 PC.

El concepto de "humedad del suelo" se refiere al contenido de agua que éste retiene, y se expresa en función de la fuerza con la que está retenida. Se diferencia así del contenido de agua total en el suelo, que se refiere a la cantidad de agua (masa o volumen) que hay en cada posición del suelo en un momento determinado (Porta et al. 1994). Este factor es importante ya que influye directamente en el comportamiento de los horizontes: consistencia, plasticidad, penetrabilidad y temperatura.



Figura 3. Olla a presión regulable para aplicar el método de la membrana de Richards (1949) y cuantificar la humedad de las muestras de suelo.

Figure 3. Adjustable pressure pot used to perform the pressure membrane method (Richards 1949) and measure the moisture content of the soil samples.

Análisis granulométrico y textura. Se llevó a cabo por el Método de la Pipeta de Robinson (Robinson 1922). Tras la destrucción de la materia orgánica contenida en 20 g de muestra con H_2O_2 diluida (1:4), la dispersión de la muestra con hexametáfosfato sódico ($NaPO_3$)₆ al 10%, y la agitación mecánica por volteo, se lleva a cabo la separación de las distintas fracciones de suelo por sedimentación. Este método consiste en introducir una determinada cantidad de suelo disperso

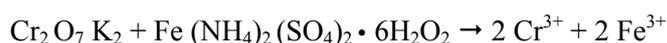
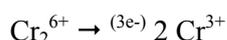
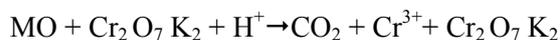
en agua en una probeta de 1000 ml con tapón. Se agita, y al cabo de determinados tiempos según la Ley de Stokes, se hacen extracciones con una pipeta de 20 mL a una profundidad fija. La extracción de las fracciones de limo grueso (50–20 μm), limo fino (20–2 μm) y arcilla (< 2 μm) se realizó calculando el tiempo de sedimentación de cada fracción en función de la temperatura de la suspensión (Loveland & Whalley 1991).

Figura 4. Probetas con suelo disperso en agua de las que se extraen las diferentes fracciones granulométricas del suelo (arena, limo y arcilla).

Figure 4. Test tubes with dispersed soil in water prepared for the granulometric analysis.



Carbono Orgánico-Materia orgánica (MO). Mediante el Método de Turyn (Turyn 1951). Es un método volumétrico de oxidación-reducción por retroceso, en el que se oxida la materia orgánica de una muestra de suelo finamente molida con una disolución oxidante en exceso (dicromato potásico: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, 0.4N) y ácido sulfúrico concentrado (98%), utilizando sulfato de plata como catalizador. A continuación, se valora el exceso de oxidante reducido mediante sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.1N utilizando ácido fenilantranílico ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{H}$) como indicador. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



El contenido en MO se obtiene multiplicando el contenido en carbono orgánico por 1.724 (factor de Van Bemmelen, deducido estadísticamente y suponiendo que la materia orgánica contiene un 58% de carbono orgánico).

Carbonato Cálcico Equivalente. Es el contenido total de carbonatos expresado en % CaCO_3 . Se ha analizado siguiendo el método de Barahona & Iriarte (1984), midiendo en un calcímetro de dos columnas (mercurio y agua) la presión parcial del CO_2 desprendido al reaccionar carbonato cálcico de 1 g de muestra de suelo finamente molida con un ácido fuerte (HCl 1:1).

$\% \text{CaCO}_3 \text{ eq} = (M-B) \cdot C / (P-B) \cdot G \times 100$; donde, M = Presión de la muestra problema; B = presión del blanco referida a cm en la columna de Hg; C = peso del CaCO_3 en el patrón; P = Presión del patrón; G = Peso de la muestra.

Acidez del Suelo. El pH de las muestras se determinó siguiendo el método potenciométrico según la norma internacional (International Society of Soil Science, ISSS), empleando un electrodo de vidrio (Crison pH/mV meter digit 501) en una suspensión suelo:agua (pH H_2O) y

suelo: KCl 0.1N (pH KCl) en relación 1:2.5 y a 25 °C de temperatura. La acidez del suelo se ha clasificado según las indicaciones del [USDA \(1971\)](#).

Conductividad eléctrica y análisis de la Fracción Soluble. La conductividad (CEt) se ha determinado con un conductivímetro CRISON modelo 522 a una temperatura de 25 °C de la solución acuosa, obtenida de una mezcla suelo-agua 1:2 sometida a agitación mecánica por volteo. Esta solución, sometida a centrifugación y posteriormente filtrada a 2 µm, se utilizó para la determinación de posibles iones solubles de interés. Los metales extraídos con agua corresponderán a la fracción soluble ([Viets 1962](#); [Sposito et al. 1982](#)). En este caso se han analizado el Ni, Cu y Fe presentes en la fracción soluble mediante espectrofotometría de absorción atómica (equipo PERKIN-ELMER 305B).

Bases y capacidad de cambio catiónico (CIC). Este análisis se basa en el completo reemplazamiento de los cationes de cambio existentes en el suelo por otro catión, eliminación del exceso por lavado, desplazamiento del catión adsorbido y determinación cuantitativa del mismo (según la metodología recomendada por el [USDA-SCS 1972](#)). El análisis se realizó en columnas de percolación, utilizando lana de vidrio como obturador. Las bases de cambio se extrajeron con acetato amónico 1N a pH= 7, midiéndose el Ca y Mg por espectrofotometría de absorción atómica (PERKIN ELMER 305B) y el Na y K por fotometría de llama (modelo NAK-II METEOR). La capacidad de intercambio catiónico se obtuvo saturando posteriormente la muestra de suelo con acetato sódico (1N, pH= 8.2), lavando con alcohol y desplazando el Na fijado con acetato amónico 1N a pH= 7 para su análisis por fotometría de llama. Además, en la fracción intercambiable del complejo de cambio se analizaron Ni, Cu y Fe mediante espectrofotometría de absorción atómica.

A partir de estas determinaciones es posible calcular además el **Grado de Insaturación (H)**, que es un modo empírico de representar la acidez de cambio y que expresa la concentración de H⁺ adsorbidos por el complejo de cambio; y el **Grado de Saturación de Bases (V)** en el complejo de cambio, que expresa el porcentaje de la capacidad total de cambio catiónico que está ocupada por las bases de cambio.

Hierro Amorfo y Libre. Los óxidos de Fe amorfo se extrajeron con una solución de ácido oxálico y oxalato amónico a pH= 3 ([Schwertmann & Taylor 1977](#)). Los metales extraídos con oxálico-oxalato se estima que están ligados sobre todo a los óxidos secundarios y arcillas ([Ure 1995](#)). Por otro lado, la extracción del Fe total libre (*extractable Fe*) se realizó con ditionito citrato-sódico. Este reactivo extrae los óxidos cristalinos de Fe como hematites, goethita, lepidocrocita y ferrihidrita; las formas inorgánicas no cristalinas de Fe; y el Fe complejado orgánicamente. El método proporciona una buena estimación de las formas libres de Fe que no se encuentran unidas química o estructuralmente a los silicatos. El porcentaje de Fe en estos dos extractos se midió con un espectrofotómetro de absorción atómica (modelo PERKIN ELMER 305B). Otros elementos representativos (Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Co o Mn) también se analizaron en su forma libre para las muestras de un perfil en zonas de alta ley y otro en zonas estériles.

3.5. ESTUDIO MINERALÓGICO DE LOS PERFILES DE SUELO. CARACTERIZACIÓN Y ESTIMACIÓN SEMICUANTITATIVA

La mineralogía presente en los horizontes de suelo del depósito de Aguablanca es muy heterogénea en cuanto a su tipología y granulometría. Para su caracterización y cuantificación ha sido necesario el estudio detallado de diferentes fracciones del suelo, tal y como se detalla a continuación.

➤ ESTUDIO DE LA MUESTRA TOTAL (Fracción < 2 mm)

CONTAJE MODAL

Se ha realizado siguiendo dos protocolos complementarios. Por un lado, una parte alícuota de la fracción < 2 mm de las muestras de suelo sin tratar se ha sumergido en aceite y las distintas fracciones minerales reconocibles se han cuantificado bajo el microscopio óptico. Por otro lado, se ha realizado un contaje modal sobre láminas delgadas de las muestras.

- *Preparación de láminas delgadas para suelos* (<http://edafologia.ugr.es/micgraf/preparac.html>).

El proceso de preparación de las láminas delgadas de suelo es muy similar al utilizado en petrografía para la preparación de rocas, con la particularidad de que antes de proceder, hay que dar una muy buena coherencia a las muestras. Para ello, la impregnación se lleva a cabo en vacío y usando una resina de poliéster. Para conseguir una penetración óptima de la resina, en este caso se ha utilizado la resina LRWhite™, que es un polímero de viscosidad ultrabaja (8 cps; www.2spi.com). Las muestras se endurecen en un desecador y al polimerizar, la resina produce un bloque compacto que engloba a la muestra conservando su estructura natural. Después se sigue el mismo procedimiento que para los fragmentos rocosos, tan sólo vigilando el posible calentamiento mediante una adecuada lubricación con aceite durante el corte (con disco de sierra refrigerado) y pulido. La muestra se desgasta hasta alcanzar las 30 µm utilizando carborundo y aceite como lubricante. El adelgazamiento y acabado de las láminas se realizó en la Universidad de Zaragoza.

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Una parte alícuota de la fracción < 2 mm de cada muestra se ha estudiado por difracción de rayos-X (XRD) mediante el método de polvo desorientado y usando Si metálico como estándar interno (número PDF: 00-027-1402) (SGIker, Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU). El equipo utilizado ha sido un Philips PW1710 con la siguiente configuración:

generador PW1729; radiación Cu-K α ($\lambda_{Cu_{med}} = 1.541874 \text{ \AA}$); corriente del generador: voltaje V= 40 kV e intensidad I= 20 mA; goniómetro vertical PW1050/25 (geometría de Bragg-Brentano); rendija automática de divergencia PW1386/55; intercambiador automático de muestras PW1170; monocromador secundario de grafito; y panel de control automatizado conectado a un ordenador IBM PS/2, que controla el difractómetro a través del software específico de la casa Philips APD v.3 ejecutado bajo sistema operativo MS-DOS. Las condiciones instrumentales del equipo para el

estudio de la muestra total en barrido continuo han sido: región explorada= 2-70 °2θ; velocidad de exploración= 0.083 °2θ/s; tamaño de paso= 0.020 °2θ; tiempo de paso= [0.5-1.0] s.

Sobre los difractogramas obtenidos, se ha llevado a cabo la identificación de los minerales presentes en el suelo empleando el software *Philips X'Pert 1.0f*. Su estimación semicuantitativa se ha calculado en base a la medida de las áreas de ciertas reflexiones características para cada mineral, posteriormente corregidas por un factor o poder reflectante (**Tabla 3**, Schultz 1964; Barahona 1974). Cabe destacar que algunos minerales laminares como clorita, talco o serpentina, muy habituales en la mineralogía de los perfiles de Aguablanca, no quedan incluidos en el contenido en filosilicatos al no presentar reflexión a 4.45 Å (* **Tabla 3**). Estos minerales han sido cuantificados en la fracción < 2 μm, corregidos con su correspondiente factor reflectante e introducidos en el porcentaje de filosilicatos de la muestra total. En aquellos casos en los que se ha producido un solapamiento de reflexiones de distintas fases, el área del pico correspondiente a cada una de ellas se ha calculado tras su deconvolución mediante el software *Philips Profit 1.0c*.

Mineral	d (Å)	RP
Quartz	3.34	1.5
Phyllosilicates*	4.45	0.1
Plagioclase	3.19	1.0
K Feldspars	3.24	1.0
Amphibole	2.7-8.4	1.0
Pyroxene	2.7-8.4	1.0
Pyrite (Sul)	2.71	0.25
Goethite	4.2	0.33

Tabla 3. Espaciado basal (en amstrongs, Å) y poderes reflectantes (RP, Barahona 1974; Schultz 1964) usados para estimar la abundancia relativa de los minerales en los horizontes de suelo de Aguablanca. (*) Clorita, serpentina y talco quedan excluidos al no presentar reflexión a 4.45 Å. Sul sulfuros.

Table 3. Basal spacing of distinctive reflections (in amstrongs, Å) and reflective powers (RP, Barahona 1974; Schultz 1964) used to estimate the relative abundance of each mineral within the Aguablanca soil horizons. () Chlorite, serpentine and talc are excluded from this fraction as they do not yield a 4.45 Å reflexion. Sul sulphides.*

La estimación final de las fases minerales mayoritarias en las muestras de suelo corresponde a la media de los porcentajes obtenidos en el contaje modal y la XRD, y se presentan en el **Apéndice III.1** de esta memoria.

➤ ESTUDIO DE LA FRACCIÓN FILOSILICATADA > 2-20 μm (y < 2 mm)

Durante la aplicación de los tratamientos descritos se observó que la muestra total del suelo presentaba una fracción filosilicatada < 2 mm significativa. Esta fracción no sólo forma parte de la matriz del suelo, que está principalmente dominada por minerales de la arcilla secundarios, sino que se trata en gran medida de filosilicatos heredados de las rocas encajantes que, tras la meteorización, aparecen dispersos en los horizontes del suelo en cristales de tamaño milimétrico. Se ha procedido al reconcentrado de esta fracción de la muestra total, no tanto para su identificación o cuantificación por XRD, ya realizadas en la difracción de la muestra total, sino para su análisis puntual por microsonda electrónica (EMPA).

La fuerte presencia de arcillas hinchables en la fracción fina del suelo, y sobre todo, la presencia de coloides que pasan a la suspensión una vez humedecidas las muestras, ha obligado a modificar la preparación estándar de concentración mineral, ya que éstas sufrían un cuarteo muy intenso una vez perdida el agua, como se muestra en la Fig. 5. El protocolo seguido se describe a continuación.



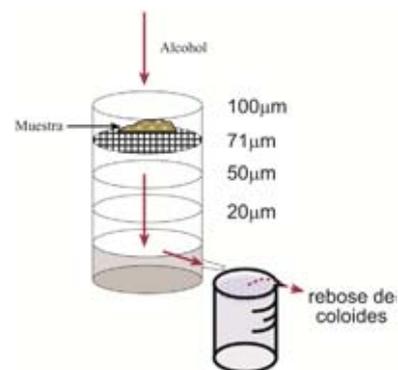
Figura 5. Cuarteamiento habitual de las muestras muy arcillosas a temperatura ambiente previo a la eliminación de los coloides. hrz horizonte.

Figure 5. Usual cracking of oil clay-rich samples dried at room temperature prior to the elimination of colloids. hrz horizon.

1) Tamizado en húmedo. Se han tamizado con alcohol tres muestras representativas de horizontes de suelo correspondientes al perfil 4₁ (zona de mineralización irregular) usando una torre de tamices con luz de malla: 100–71–50–32–20 μm . El objetivo era el retirar todos los fragmentos gruesos y lavar los coloides de pocas μm que se adhieren en seco a las partículas de mayor tamaño (Fig. 6). El tamizado en húmedo se realiza normalmente con agua desmineralizada, pero dado el fuerte contenido de arcillas hinchables de las muestras, se obtenían unas suspensiones finales muy viscosas y con un bajo porcentaje de partículas sólidas (< 10%). Para evitar esta cohesión entre las partículas se ha tamizado con alcohol.

Figura 6. Esquema del protocolo de tamizado en húmedo con alcohol y la subsiguiente eliminación de coloides.

Figure 6. Sketch of the screening test performed with alcohol and the subsequent removal of colloids.



- **Eliminación de los coloides:** Para retirar los coloides se deja que el vaso receptor vaya rebosando lentamente, de tal forma que las partículas de mayor peso (a partir de unas 20 μm) caen al fondo del vaso mientras que los coloides quedan en suspensión y rebosan poco a poco. Cada fracción se lavó repetidas veces (hasta que el alcohol saliese completamente transparente). Se observó que la fracción con mayor contenido en filosilicatos, era la de $\geq 32 - \leq 71 \mu\text{m}$. Las distintas fracciones se secaron en estufa a $< 30^\circ\text{C}$.

2) Separación por Líquidos Densos. Para esta separación se empleó Bromoformo (CHBr_3 , densidad relativa= 2.89 gr/cm^3 , Fig. 7) teniendo en cuenta previamente las densidades de las fases a separar (Tabla 4). Este tratamiento permitió retirar particularmente bien la abundante fracción de silicatos ferromagnesianos heredados del gabro que persisten en las muestras de suelo. Las fracciones resultantes de menor densidad se llevaron al separador magnético isodinámico.

Figura 7. Separación mineral mediante líquidos densos.

Figure 7. Separation of soil minerals by means of heavy liquids.



Tabla 4. Densidad de las fases habituales que componen los gabros alterados de la Unidad Gabronorítica en el depósito de Aguablanca (Hutchinson 1974).

Table 4. Densities for common minerals in weathered gabbros of the Gabbronorite Unit at the Aguablanca deposit (Hutchinson 1974).

Mineral	$d > 2.89$ (gr/cm^3)	Mineral	$d < 2.89$ (gr/cm^3)
Enstatite	3.21-3.96	Phlogopite	2.76-2.90
Diopside-Hedenbergite	3.44-3.55	Talc	2.58-2.83
Augite	2.96-3.52	Mg-Chlorite	2.55-2.75
Aegirine	3.40-3.55	Lizardite	2.55-2.6
Anthophyllite	2.85-3.44	Ni-Lizardite	2.5-3.2
Tremolite-Actinolite	3.02-3.44	Smectite	2.3-3.0
Mg-Hornblende	3.02-3.47	Vermiculite	2.3-3.0
		Alkali Feldspar	2.55-2.63
		Plagioclase	2.62-2.76
		Quartz	2.65

3) Separación magnética isodinámica. Tras una separación manual con un imán para eliminar los posibles relictos de minerales ferromagnéticos presentes se procedió a la separación de las fracciones paramagnética y diamagnética con un separador isodinámico Franz LB-1 (Fig. 8). La configuración del equipo en cada caso se ha realizado según los datos de Rosenblum (1958) y Flinter (1959) recogidos en Hutchinson (1974), que especifican los rangos de máxima recuperación de cada fase mineral en función de sus susceptibilidades magnéticas (Tabla 5). Con los tratamientos aplicados se consiguieron concentrados bastante puros de filosilicatos.

4) Reconcentrado manual. Interacción electrostática. La fracción de muestra resultante tras la separación isodinámica se sometió a una interacción electromagnética con pliegos de plástico mediante electrización por fricción. Así, las hojas de filosilicatos con presencia de carga en bordes y superficies externas (e.g. Besoain 1985; Newman & Brown 1987; Sposito et al. 1999) quedan adheridas al plástico. Se retiraron con un pincel fino obteniéndose una fracción filosilicatada muy pura.

5) Montaje en secciones delgadas. Los concentrados de filosilicatos obtenidos fueron posteriormente espolvoreados sobre un porta de vidrio con una capa fina de material adhesivo fluido. El material laminar tiende a orientarse paralelamente al porta de vidrio y queda fijado una

vez que se seca el adhesivo. No es conveniente que el adhesivo tarde mucho en secar, ya que las hojas de filosilicatos se hunden progresivamente en la resina y esto impediría su posterior análisis. Para evitar esto, los portas de vidrio se colocaron en una placa calentadora a baja temperatura (< 30 °C) para acelerar el secado del adhesivo sin riesgo de alterar las fases minerales. La **Fig. 9** muestra los concentrados de filosilicatos obtenidos y su montaje en portas para el posterior análisis puntual.

Tabla 5. Intensidades de corriente favorables para la separación de los minerales del suelo según sus susceptibilidades magnéticas (Hutchison 1974).

Table 5. Favourable current intensities for separation of soil minerals according to their magnetic susceptibility (Hutchison 1974).

⁽¹⁾ Mineral Phase	Current intensity (A)	⁽²⁾ Mineral Phase	Current intensity (A)
Pyrrhotite	0-0.001	Feldspars	1.7-1.8
Magnetite	0.001-0.002	Quartz	1.7-1.8
Chlorite	0.3-0.4	Pyrite	1.7-1.8
Biotite	0.35-0.4	Chalcopyrite	1.7-1.8
Homblende	0.41-0.45		
Pyroxene	0.38-0.46		
Hematite	0.62-0.66		

⁽¹⁾ Side slope at 25° and tilt at 15°

⁽²⁾ Side slope 25° and tilt at 25°

Figura 8. Separador magnético isodinámico Frantz LB-1.

Figure 8. The Frantz LB-1 isodynamic magnetic separator instrument.

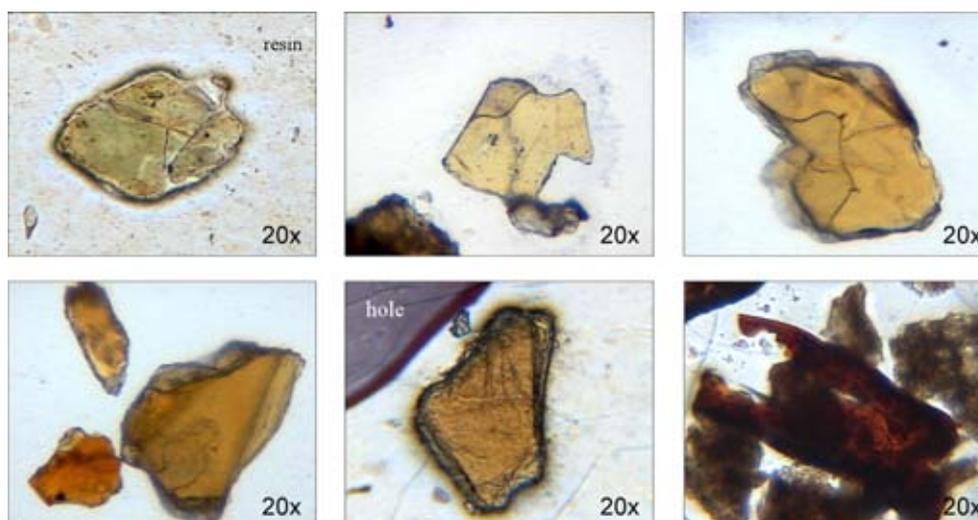


Figura 9. Láminas delgadas preparadas con concentrados filosilicatados > 2 µm. El color oro, amarillo-verdoso, y la aparente homogeneidad de las hojas, son características frecuentes de los silicatos hidratados ricos en Ni (e.g. Brindley & Wan 1975; Brindley & Hang 1973, entre otros).

Figure 9. Thin sections prepared from sheet silicate-concentrates > 2 µm. Yellow-green, gold colour and seeming homogeneity of some sheets are common features of Ni-rich hydrous silicates (e.g. Brindley & Wan 1975; Brindley & Hang 1973, amongst others).

➤ ESTUDIO DE LA MINERALOGÍA DE ARCILLAS (Fracción < 2 μm)

Para el análisis mineralógico por XRD de la fracción fina (< 2 μm), se prepararon tres agregados orientados obtenidos por sedimentación a partir de suspensiones de similar concentración y según la Ley de Stokes (100 s de centrifugado a 1000 rpm para una profundidad de extracción de 4 cm), que se depositaron en portamuestras de vidrio y se secaron a temperatura ambiente. A partir de estos agregados orientados se obtuvieron los difractogramas correspondientes a los siguientes tratamientos,

- Sin tratamiento, secado al aire (ad, *air-dried*)
- Solvatación con etilenglicol (eg) durante 48 h a temperatura ambiente
- Solvatación con dimetil sulfóxido (dms) en estufa a 80 °C durante 72 h
- Tratamiento térmico en horno a 300°C, 375 °C y/o 550 °C,

y en las siguientes condiciones instrumentales (equipo Philips PW1710, *SGIker*, UPV/EHU): V=40 kV, I=200 mA, región explorada: 2–30 °2θ, barrido continuo, velocidad de exploración= 0.033 °2θ/s; tamaño de paso= 0.020 °2θ, tiempo de paso= 0.50 s.

La identificación de los minerales de la arcilla se resolvió de acuerdo con los criterios de [Środoń \(1984\)](#) y [Moore & Reynolds \(1989\)](#). Para su estimación semicuantitativa se utilizó el método de los poderes reflectantes midiendo las áreas de las reflexiones características de cada mineral ([Tabla 6](#)):

Tabla 6. Espaciado basal y poderes reflectantes (RP) para la estimación de la abundancia relativa de los minerales de la arcilla en los horizontes de suelo de Aguablanca.

Table 6. d-Spacing and reflective powders (RP) of distinctive reflections used to estimate the relative abundance of clay minerals within the Aguablanca soil horizons.

Mineral	Treatment ^a	d (Å)	Reflection	RP
Mica	ad	10	(001)	1
Chlorite (+ Serpentine)	ad	7.1-7.3	(002)	2
Talc	ad	9.34	(001)	1
IS (Chlorite/Smectite)	550; Mg+g	7-12	(001)	2-4
IS (Mica/Vermiculite)	550; Mg+g	14-10	(001)	1-3
Smectite	eg	17	(001)	4
Vermiculite	eg; K+300	14	(001)	3

^a Treatment of oriented-aggregate specimens: *ad* air-dried, *eg* ethylene glycol solvation, *g* glycerol solvation, *K+300* K⁺ homoionization + heating at 300 °C, *Mg* Mg²⁺ homoionization; *550* heating at 550 °C.

Las muestras de los perfiles de Aguablanca presentan un alto contenido en arcillas, como es frecuente en las rocas intensamente meteorizadas y suelos. Así, su caracterización ha requerido la aplicación de una serie de tratamientos específicos que se detallan a continuación.

1) Protocolos de Homoionización. Para llevar a cabo estos protocolos se ha empleado la resina intercambiadora Amberlita IR-200. En primer lugar se homoioniza la resina por medio de sucesivas adiciones de una disolución del cloruro del catión correspondiente (Mg²⁺, Li⁺, K⁺) hasta

la neutralización del pH y durante un ciclo de 24 h. La resina se lava repetidamente con agua desmineralizada hasta la total eliminación de los cloruros (comprobación con nitrato de plata). Para homoionizar los minerales de la arcilla se añade a las suspensiones de fracción fina la resina saturada en el catión correspondiente y se agita repetidamente durante 24 h. Finalmente, la resina se separa de la suspensión por medio de un tamiz apropiado.

Homoionización con Li^+ , *test de Greene-Kelly* (Greene-Kelly 1952, 1953; Moore & Reynolds 1989). Permite distinguir la montmorillonita del resto de variedades esmectíticas (nontronita, beidellita y saponita). Las muestras saturadas en Li^+ son sometidas a un tratamiento térmico de 12 h a 300 °C en un horno y a un posterior solvatoado con EG. Los fundamentos químicos del test están recogidos en Brindley & Brown (1980) e implican la transformación de la montmorillonita a una fase pirofilitica, con una serie basal en la (001) de 9.6 Å que no hincha tras la solvatación con etilenglicol.

Homoionización con Mg^{++} . Se ha utilizado para la correcta diferenciación entre esmectita y vermiculita, ya que en muchos casos no ha sido posible definir la naturaleza del componente hinchable en las muestras. Tras la homoionización con Mg^{2+} , la muestra se solvata con glicerina. El comportamiento de cada fase es distinto tras la solvatación: la vermiculita presenta un pico de primer orden cercano a los 14–14.5 Å, mientras que la esmectita se expande y produce espaciados a 17.7 Å.

Homoionización con K^+ . Por un lado permite diferenciar claramente el contenido en clorita y vermiculita. La saturación con K^+ a 300 °C colapsa la vermiculita a 10 Å haciendo desaparecer las interferencias y cambiando el patrón de XRD a uno similar al de la glauconita o biotita; es decir, con una reflexión 002 muy débil. Por otro lado permite diferenciar el contenido en esmectita y vermiculita si la muestra es posteriormente solvatada con etilenglicol durante 24 h a temperatura ambiente. En este caso, la vermiculita mantiene su posición entre 10–11 Å, mientras que la esmectita muestra espaciados a 17 Å.

2) Reflujo con H_2SO_4 . En aquellos casos en los que la presencia de kaolinita y/o clorita no queda clara tras la aplicación de los tratamientos habituales (dms ó 550 °C, Moore & Reynolds 1989), se puede aplicar un ataque ácido. Consiste en someter a ebullición durante 30 mn a 0.5 gr de muestra diluida en 30 cm³ de ácido sulfúrico al 20%, y manteniendo la concentración del ácido constante por reflujo. La muestra es posteriormente lavada para eliminar los sulfatos (comprobación con NaCl). Como el ácido sulfúrico ataca completamente a la clorita, si persisten las reflexiones a 7 Å sólo podrán corresponder a la kaolinita.

3) Medida de la reflexión (060) y determinación de politipos. Se ha medido el espaciado (060) de los filosilicatos para conocer su carácter di- o trioctaédrico. También se ha determinado su politipismo, para conocer el modo de apilamiento de las láminas que componen estos filosilicatos y así definir su estabilidad estructural. Ambas determinaciones se han realizado sobre muestras de polvo completamente desorientadas. Para ello, se han añadido pequeñas cantidades de la fracción < 2 µm seca y disgregada sobre un portamuestras y se ha analizado por XRD convencional (equipo Philips PW1710, SGIker, UPV/EHU), utilizando Si metálico como estándar,

y con las siguientes condiciones instrumentales: V=40 kV, I=200 mA, región explorada: 2–70 °2θ, barrido continuo, velocidad de exploración= 0.033 °2θ/s; tamaño de paso= 0.02–0.01 °2θ, tiempo de paso= 0.5–1 s.

La medida de la reflexión (060) de algunas muestras representativas se ha corroborado utilizando la Cámara de Guinier-Huber modelo G670. Se prepararon unos 50 mg de la fracción fina < 2 μm seca y disgregada que se introdujeron en capilares de vidrio de 0.5 mm de diámetro y se compactaron por ultrasonidos. Como estándar se utilizó un 20% en peso de zincita (ZnO; Laboratorios Merck 108849; número PDF 36–1451). La zincita posee una reflexión (103)= 62.87 °2θ que permite un buen ajuste de los espectros de XRD en la región de interés para el estudio de la reflexión (060): 58–64 °2θ. Las muestras fueron analizadas en las siguientes condiciones instrumentales: V= 40 kV, I= 20 mA, región explorada= 4–100 °2θ, velocidad de exploración= 0.033 °2θ/s; tamaño de paso= 0.005 °2θ, tiempo de medida= 2 h.

3.6. MICROMORFOLOGÍA

El estudio petrográfico-micromorfológico de los horizontes de suelo se ha realizado en láminas delgadas mediante microscopía de luz transmitida y reflejada. También se ha empleado un microscopio electrónico de barrido modelo LEO 1430-VPSEM (de presión variable), con resolución espacial de 3.5 nm, aceleración de voltaje de 20 kV, y obtención de imágenes en BSE (electrones retrodispersados) y de análisis por EDS (espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X) (Centro de Instrumentación Científica-CIC; Universidad de Granada).

3.7. QUÍMICA MINERAL Y ANÁLISIS GEOQUÍMICO

El análisis puntual de las fases minerales en los perfiles de suelo se ha realizado principalmente por microsonda electrónica modelo Cameca-MBX y Jeol JMS 6400 (aceleración de voltaje de 15 kV, haz de corriente 10 nA y diámetro de haz de 1–2 μm) (*SGIker*, UPV/EHU). En algunos casos, debido al carácter microcristalino de las fases, los análisis se han realizado por SEM-EDS (*CIC*, UGR).

El análisis geoquímico de muestra total del suelo se ha realizado por fluorescencia de rayos X (XRF) en un espectrómetro de longitud de onda dispersiva modelo Philips 1480 (*SGIker*, UPV/EHU) aplicada a la fracción < 2 mm de los horizontes finamente molidos (micromolino Retsch tipo MM 200). Los detalles analíticos de la XRF están recogidos en [Yusta \(1994\)](#). El cálculo de la pérdida al fuego (pérdida por calcinación o LOI) se ha realizado a partir de 1.2 gr de muestra finamente molida y sometida a calcinación (T de 1020 °C) durante 1h. La bondad de los resultados obtenidos, en especial de los datos analíticos del azufre, se ha corroborado en ocho muestras testigo correspondientes al perfil de alteración 4₁ ([Fig. 2](#)) que han sido analizadas además en los laboratorios ActLabs (Canadá) y UltraTrace (Australia).

4. PERFILES DE SUELO. ESTUDIO EDAFOLÓGICO

La descripción de los perfiles de suelo estudiados en la reserva minera de Aguablanca, así como del terreno en el que se localizan, se ha realizado según la guía oficial para la descripción de perfiles de suelo (FAO 1977) con las modificaciones posteriormente aceptadas para la designación de horizontes (FAO 1988, 1998; FAO/ISRIC/IUSS 2006). La Fig. 10 recoge algunas imágenes de los perfiles muestreados (se mantiene la numeración de la Fig. 2 para cada uno de los perfiles estudiados).

4.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

CARACTERÍSTICAS DEL TERRENO. La zona de muestreo de los perfiles de suelo se sitúa en el S de la provincia de Badajoz, a 2 km al NNW del pueblo del Real de la Jara. En detalle, entre el Cortijo de la Garranchosa (a unos 500 m al SSE de la mina de Aguablanca, en la rivera opuesta del Arroyo de la Víbora) y el Cortijo de Aguablanca (al N de la mina). Las coordenadas geográficas son 37°57'37.23'' N–6°11'09.94'' W (mapas topográficos 1:25.000 919-I El Real de la Jara y 918-II Cala). El área muestreada alrededor de la corta de Aguablanca abarca una extensión de ~ 1500 m² y está a una altitud entre los 450 m y los 490 m sobre el nivel del mar.

La *superficie* del terreno circundante es *colinado*, asociado a redes fluviales relativamente antiguas con moderado encajamiento de los ríos (Rivera del Cala). Se alternan colinas y cerros con relieve moderado (e.g. el cerro de Aguablanca de 500 m de altitud y el cerro del Carrizo de 544 m de altitud, ambos al NNW de la mina; y el cerro de Santa Marta de 600 m de altitud, al SSW). La *posición fisiográfica* es de *ladera cóncava*, hacia fondo de valle. La *pendiente* varía entre ~ 8 y 13%, con los valores más altos hacia el norte. En general, la pendiente media de toda la Comarca de Tentudía es menor del 14%. Así, el terreno se clasifica como de *Clase 3: Inclinado*, que se considera moderadamente adecuado para la edafización. La vegetación es de tipo bosquefrondosa, que comprende zonas de hierba, robles y pequeños olivos, pero sin áreas de cultivo. El *clima* en este punto es Mediterráneo con influencia atlántica, con veranos secos y calurosos (10–33 °C) e inviernos templados (3–18 °C) de pluviosidad irregular. La media anual de precipitaciones en la zona es de 475 mm. Tanto la humedad como los vientos son reducidos.

CARACTERÍSTICAS DEL SUELO. Los suelos estudiados son rocosos y pedregosos (*rocosidad y pedregosidad superficiales* de *Clase 2*), lo que disminuye la superficie útil para el crecimiento vegetal. No hay evidencias claras de erosión ni presencia de sales o álcalis. Son suelos moderadamente bien drenados (*drenaje* de *Clase 3*); es decir, que el agua se elimina del suelo con cierta lentitud, de modo que el perfil permanece saturado durante periodos de tiempo apreciables. Tienen una permeabilidad lenta en el *solum* y reciben agua de infiltración, lo que favorece que los horizontes subsuperficiales se encuentren frecuentemente saturados. El *material original* a partir del cual evolucionan son gabros y gabronoritas con una cierta resistencia a la edafización (ver [Capítulo II](#)). No obstante, contienen minerales alterables que liberan gran cantidad de cationes.

Figura 10. ►

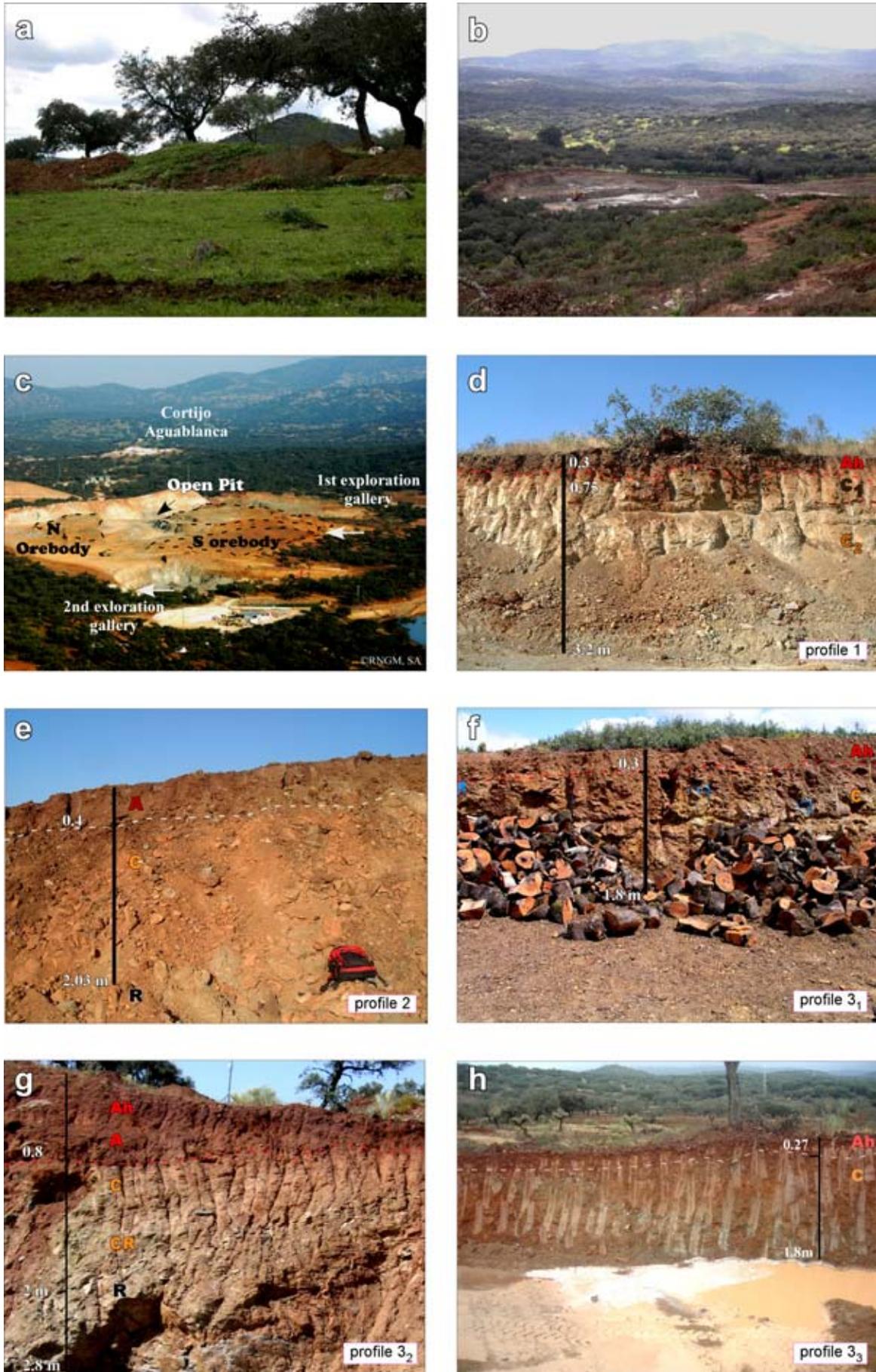


Figura 10 (cont.) ►

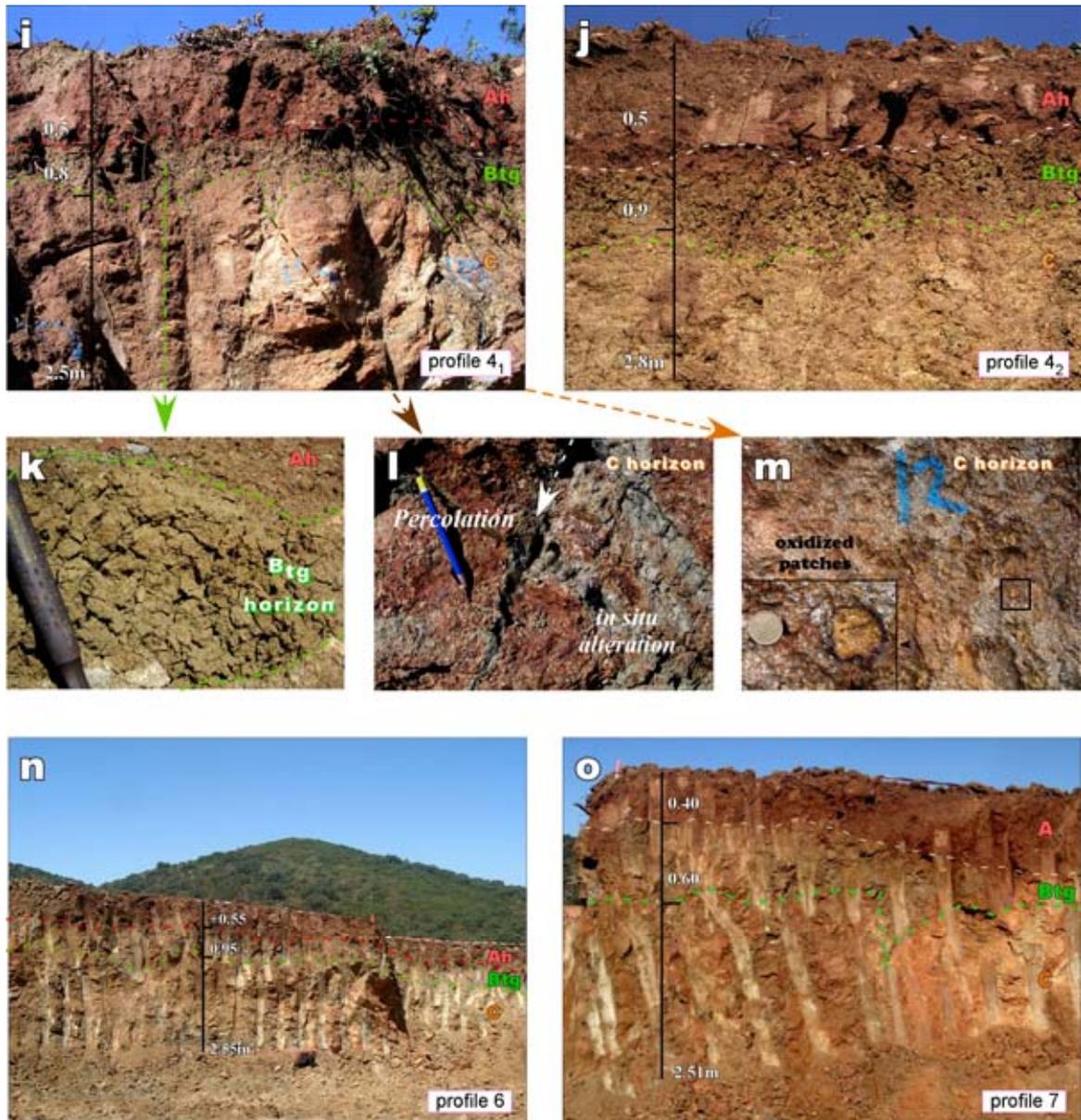


Figura 10. (a) Cubierta vegetal en el entorno del depósito de Aguablanca previa a su explotación; (b) trabajos preliminares en el depósito; (c) vista general de la apertura de la corta y delimitación de los cuerpos mineralizados (imágenes de Río Narcea Gold Mines, Ltd); (d–h) perfiles tipo ACR desarrollados en zonas de baja ley/estériles (perfiles nº 1–3₃; se mantiene la nomenclatura de la Fig. 2); (i, j) perfiles tipo ABCR en zonas de mineralización irregular (nº 4₁, 4₂); (k) agregados de suelo arcillosos que componen el horizonte B; (l) transferencia de material de suelo desde el horizonte B al C a través de fracturas; (m) presencia ocasional de parches de sulfuros oxidados y neutralizados en la continuidad del horizonte C; (n) perfil de suelo sobre gabros en zonas de mineralización diseminada (nº 6) y, (o) en zonas de mineralización más semimasiva (nº 7). Abreviaturas: A, B, C horizontes de suelo; R material parental inalterado. Sufijos: h acumulación de materia orgánica en el horizonte, t acumulación de arcilla iluvial, g moteado (manchas grises-verdosas y rojas) que reflejan variaciones en las condiciones de oxidación-reducción.

Figure 10. (a) Vegetable coverage in the Aguablanca mineral reserve; (b) preliminary mining operations in the deposit; (c) general view of the Aguablanca mine site showing the open-pit and demarcation of the two orebodies (Río Narcea Gold Mines, Ltd); (d–h) ACR soil profiles in low-grade/barren areas of the deposit (< 0.2 wt.% NiO) (profiles no. 1 to 3₃, see Fig. 2); (i, j) ABCR soil profiles in ore-grade areas with irregular mineralization (profiles no. 4₁ and 4₂, see Fig. 2); (k) clayey soil aggregates in iluvial B_{tg} horizon; (l) soil material transfer from B- to C-horizons throughout open fissures; (m) oxidized and neutralized sulphide patches in a C horizon; (n) an example of a soil profile over fresh gabbros in areas with disseminated mineralization and; (o) in areas with semimassive mineralization (profiles no. 6 and 7,

respectively; see Fig. 2). Abbreviations: A, B, C soil horizons; R fresh parent rock. Suffixes: h organic matter accumulation, t illuvial clay mineral accumulation, g specking caused by variable redox conditions within the horizons affected by temporary hydromorphic processes.

4.2. DESCRIPCIÓN DE LOS PERFILES DE SUELO

HORIZONACIÓN

La horizonación es la división de horizontes de un perfil de suelo como resultado de los procesos de meteorización y translocación que actúan desde la superficie y van perdiendo intensidad conforme profundizan en el perfil del suelo. El material se altera así de un modo diferencial y pasa de ser un material uniforme (roca), a un material heterogéneo y estratificado en capas con diferentes propiedades (suelo). Precisamente, la característica más representativa de los suelos es esta variación regular de sus propiedades en función de la profundidad, rasgo que los diferencia claramente de las rocas. En la reserva minera de Aguablanca se pueden distinguir dos tipos de perfiles de suelo:

- (1) los desarrollados sobre gabros estériles o de baja ley en la *Unidad de Contacto*, que se han denominado "Perfiles en zonas de baja ley".
- (2) los desarrollados sobre gabros en zonas de alta ley con mineralización variable, dentro de la *Unidad Gabronorítica* y que se han denominado "Perfiles en zonas de alta ley".

PERFILES EN ZONAS DE BAJA LEY (ACR)

Son los perfiles menos evolucionados y los más habituales en la reserva minera. Se dividen en tres capas u horizontes denominados A_h, C, y R (Fig. 10d–h).

El horizonte mineral A_h se localiza en la superficie del perfil, tiene unos 30 cm de espesor medio, límite neto, y presenta vegetación natural en su parte más superficial (sufijo h= acumulación de materia orgánica). Presenta una coloración marrón oscura en superficie que se vuelve más rojiza hacia la parte baja del horizonte. Su textura es franco-arenosa, con presencia variable de gravas (2–64 mm) que ocasionalmente pueden ser muy abundantes. La estructura es de grado moderado en bloques subangulares y presenta abundantes raíces. Este horizonte A_h sufre una cierta lixiviación que se aprecia en los primeros cm del horizonte infrayacente C. Esta zona de lavado presenta unas tonalidades más rojizas a techo, pero no llega a formar un horizonte diferenciado E.

El horizonte C incluye a las litologías gabraicas fuertemente meteorizadas, que presentan una coloración anaranjada. En aquellos casos en los que presenta material lixiviado del horizonte suprayacente, se puede dividir en dos subhorizontes denominados C₁ y C₂. El horizonte C representa la capa mineral de estructura masiva a partir de la cual se forma el suelo y es la de mayor espesor en todos los perfiles (más de 3 m expuestos). Su textura es franco-arenosa y en la parte más alta suele presentar abundantes raíces que penetran a favor de las fracturas. Su límite inferior es gradual e irregular. Por debajo, aparece la roca fresca inalterada (*Bedrock*, horizonte R).

El horizonte R representa una capa de roca continua, que en estas zonas de estudio no presenta mineralización de sulfuros.

Estos perfiles poco evolucionados en la *Unidad de Contacto* del depósito se pueden clasificar como *Leptosoles* con una cierta evolución a *Regosoles*, dependiendo del espesor que presente el horizonte superficial A.

PERFILES EN ZONAS DE ALTA LEY (ABCR)

Los perfiles desarrollados en la *Unidad Gabronorítica* son más evolucionados que en los de la *Unidad de Contacto* y presentan cuatro horizontes denominados A_h, B_{tg}, C y R (ver Fig. 10j–m).

El horizonte superficial A_h puede tener más de 40 cm de espesor y es de color marrón rojizo. La parte más superficial contiene abundante vegetación natural y acumulación de materia orgánica. Tiene una textura franca o franco-arcillosa, con estructura moderada en bloques angulares o sub-angulares y presencia habitual de gravas. El límite del horizonte puede ser neto, pero en general es gradual e irregular, y se vuelve más homogéneo textural y estructuralmente en profundidad, donde las raíces son abundantes y gruesas.

Por debajo aparece el horizonte medio B_{tg}. Este horizonte presenta unas propiedades características que contrastan con el resto de los horizontes en la vertical del perfil. Refleja fuertes cambios en el color, textura (y por tanto, composición mineralógica) y estructura (Fig. 10i–j). Es un horizonte de espesor limitado que no supera los 30 cm. Tiene una coloración verde olivácea y textura arcilla, duplicando el contenido en arcillas del resto de los horizontes del perfil (Fig. 11a). La estructura es moderada, en bloques angulares. La presencia de gravas es muy inferior a la del resto de horizontes (Fig. 11b) y contiene raíces de tamaño medio frecuentes entre los agregados del suelo.

Este horizonte B_{tg} se presenta húmedo en su interior, comportándose de forma adherente y moderadamente plástica. En superficie aparece seco, duro, y exhibe texturas de encogimiento (*slinkensides*) con grietas de profundidad moderada (hasta 1 cm, Fig. 10i) que le confieren la estructura poliédrica. Los agregados de suelo muestran frecuentes pátinas brillantes de visu reflejando la presencia de "cútanos" (revestimientos de arcillas) de origen iluvial (sufijo *t*). La textura arcillosa, junto con la presencia de cútanos de iluviación, sugieren un horizonte diagnóstico B *árgico* típico de los *Luvisoles* (FAO 1977). En corte, los agregados de suelo presentan un cierto moteado que revela unas propiedades gléicas moderadas (sufijo *g*). Estas propiedades son típicas de capas de suelo saturadas en agua durante al menos una parte del año (hidromorfía temporal) y que presentan unas coloraciones verdosas típicas de procesos temporales de reducción del hierro. Esto permite clasificar al perfil de suelo en Aguablanca como un *Luvisol epigléico* (propiedades pseudo-gléicas en los primeros 50 cm del perfil). El contacto del horizonte B con el horizonte C infrayacente es neto, pero puede penetrar a favor de fracturas.

El horizonte C es similar al que se describía en las zonas de baja ley, aunque presenta un mayor grado de meteorización química. Los gabros en las zonas de alta ley también están intensamente meteorizados y relativamente poco afectados por los factores formadores del suelo. Tienen un espesor algo inferior (1–2.5 m), una coloración anaranjada, y una estructura masiva, pero de menor consolidación en este caso. La presencia de raíces es escasa y sólo aparecen hacia la zona más alta del horizonte. El horizonte R infrayacente puede presentar mineralización de sulfuros variable según la zona muestreada del yacimiento. La descripción detallada de las propiedades físicas de los horizontes en los perfiles de suelo de Aguablanca (según la guía de la FAO 1977) se presenta en el **Apéndice III. 2** de esta memoria. Este apéndice recoge la descripción de los perfiles muestreados en zonas de baja y alta ley, y que han sido posteriormente analizados en el laboratorio para el estudio de sus propiedades químicas.

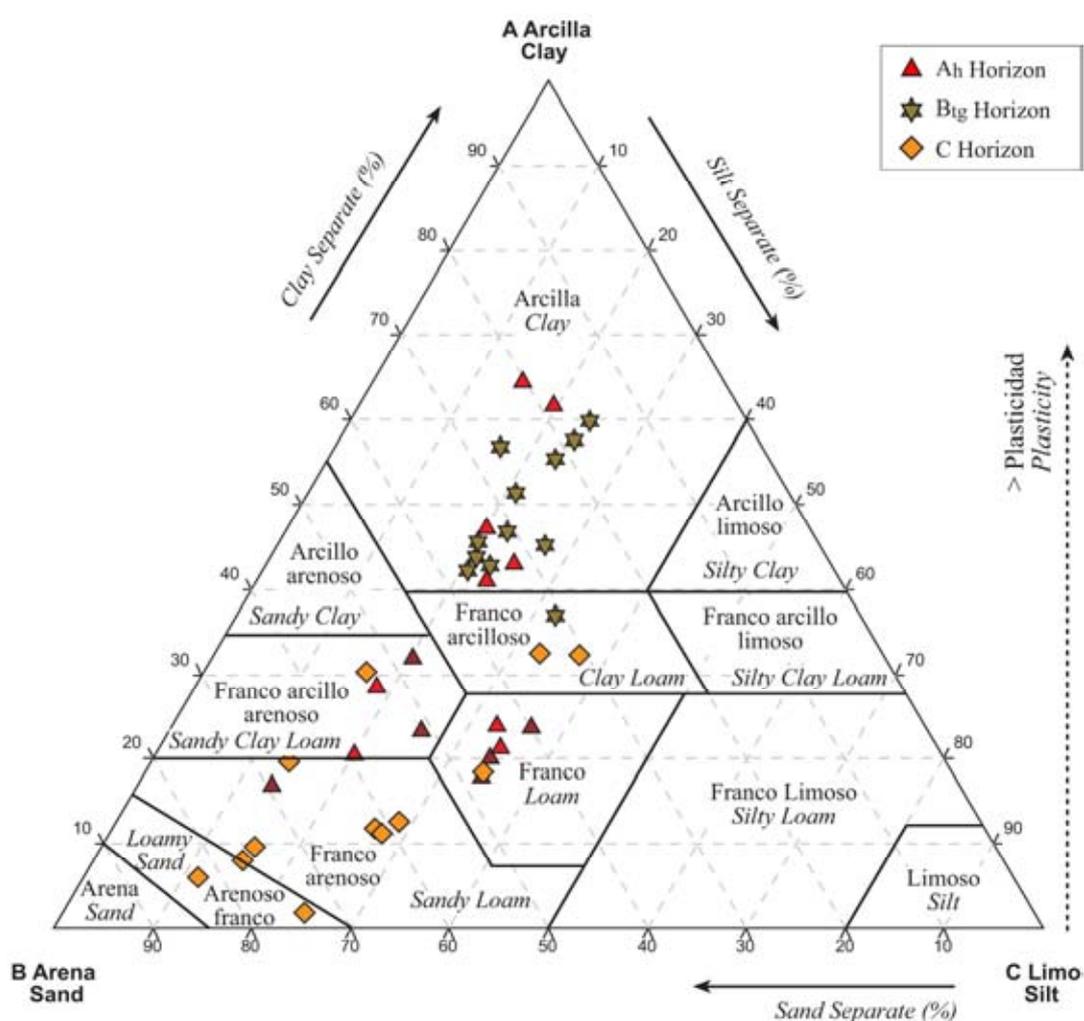
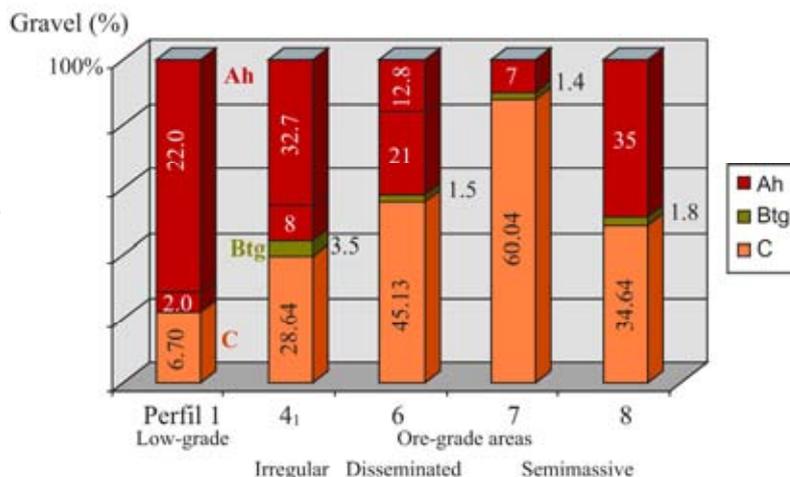


Figura 11. (a) Clasificación textural de los horizontes de suelo en Aguablanca (FAO 1988). Tamaño ϕ arcilla: $<2 \mu\text{m}$; ϕ limo: $2\text{-}50 \mu\text{m}$; ϕ arena: $50\text{-}2000 \mu\text{m}$ (FAO 1974- 1975).

Figure 11. (a) Soil texture classification of the Aguablanca soil horizons (FAO 1988). Size ϕ clay: $<2 \mu\text{m}$; ϕ silt: $2\text{-}50 \mu\text{m}$; ϕ sand: $50\text{-}2000 \mu\text{m}$ (FAO 1974- 1975).

Figure 11. (b) Porcentaje de gravas en los diferentes horizontes de suelo de los perfiles de Aguablanca. Tamaño Ø gravas: <2 mm–64 mm.

Figure 11. (b) Gravel percentage registered within the different soil horizons of the Aguablanca soil profiles. Size Ø gravel: <2 mm–64 mm.



PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL SUELO

Las propiedades fisicoquímicas analizadas para cada uno de los perfiles se recogen en la **Tabla 7**. Los resultados obtenidos para los *Leptosoles* y *Luvisoles* estudiados en el depósito de Aguablanca se resumen a continuación.

PERFILES EN ZONAS DE BAJA LEY (ACR)

Estos perfiles presentan un pH muy ligeramente ácido en superficie, pero que se vuelve neutro para el resto de la profundidad del perfil. El rango de valores obtenidos para el pH oscila entre 5.68 y 6.69. La conductividad eléctrica es baja (media de 141.46 $\mu\text{S}/\text{cm}$), con los valores más altos en los horizontes superficiales (A_h). Los contenidos medios de carbono orgánico (0.48%), materia orgánica (0.83%), CaCO_3 (1.08%), humedad en capacidad de campo (10.10%) o agua útil (6.09%), son en general bajos. La capacidad de intercambio catiónico es moderada [15.70–27.41 cmol/K], con los valores más altos hacia la parte baja del horizonte superficial A_h . El porcentaje de saturación de bases supera el 50% (media de 66.67%), por lo que se clasifican como perfiles de suelo *eútricos*.

PERFILES EN ZONAS DE ALTA LEY (ABCR)

Se caracterizan por tener un pH que varía de ligeramente ácido en superficie [5.35–6.46] a neutro en profundidad [6.56–7.08]. La conductividad eléctrica es baja [81.3–402 $\mu\text{S}/\text{cm}$], con los valores más altos hacia techo del perfil. El contenido en materia orgánica suele ser muy alto en los horizontes superficiales (hasta 3.93%) y normal o bajo en profundidad [0.4–1.9%]. El contenido en CaCO_3 equivalente es siempre muy bajo ($\leq 1.65\%$). El porcentaje de humedad es moderado, en general entre un 8 y un 20%, aunque se incrementa en el horizonte B llegando hasta un 35.03%. La capacidad de intercambio catiónico es bastante alta en toda la profundidad del perfil [13.26–56.28 cmol/Kg], probablemente debido a la presencia regular de arcillas. Sin embargo, los valores más altos de capacidad de cambio se alcanzan sólo en el horizonte B. El porcentaje medio de saturación de bases en estos perfiles es de 82.82% y se clasifican como *eútricos*.

Tabla 7 (cont)

Profile n	Depth (cm)	Horz.	Gravel (%)	Silt (%)	Clay (%)	Sand (%)	pH ⁽¹⁾ (25 °C)	Ect (µS/cm)	OC (%)	OM ⁽²⁾ (%)	CaCO ₃ ⁽³⁾ eq (%)	H ₂ O ⁽⁴⁾ (%)	Soluble Fraction (ppm)					Exchangeable Fraction (cmol _c /kg)											
													Fe _t (%)	Fe _{im} (%)	H ⁺ emol/kg	V (%)	Extractable elements (ppm)	Ca	Mg	Σbases	Ni	Cu	Fe	CEC	Na	K	Ca	Mg	Σbases
6 Ore-grade areas Disseminated Mineralization	6.10	0-14	Ah1	12.89	34.06	20.06	45.88	6.26	SIAC	140	0.46	0.79	N	1.15	9.58	9.43	1.46	0.63	1.64	bdll	0.50	4.44	1.48	6.39	0.02	0.10	0.00	13.4	
	6.9	14-25	Ah	11.51	36.31	23.79	39.89	6.39	SIAC	81	0.68	1.17	N	1.17	11.37	11.51	2.22	1.02	2.77	0.00	0.50	5.29	2.94	8.74	0.03	0.24	0.00	21.9	
	6.8	25-35	Ah2	13.91	34.25	17.89	47.86	5.96	Mac	136	2.27	3.92	VH	0.99	11.11	11.69	2.39	1.21	2.53	0.00	0.80	6.33	2.13	9.26	0.03	0.11	0.00	25.8	
	6.7	35-40	A	14.22	32.81	23.80	43.39	6.22	SIAC	89	1.16	2.00	N	0.76	11.08	91.23	2.13	0.90	2.00	0.04	0.45	20.51	14.52	35.51	0.03	0.10	0.01	29	
	6.6	40-55	A	27.76	34.44	21.25	44.31	6.19	SIAC	115	0.60	1.04	N	0.92	10.57	11.41	1.91	0.86	1.92	0.00	0.50	6.15	3.04	9.69	0.03	0.10	0.00	23.5	
	6.5	55-95	Btg	1.77	27.11	45.21	27.68	6.61	N	147	0.57	0.99	L	0.29	23.31	14.04	2.15	1.07	2.91	0.16	0.80	17.12	14.53	32.61	0.04	0.07	0.00	37.6	
	6.4	55-95	Btg	2.37	16.70	56.92	26.38	6.65	N	189	0.55	0.94	L	0.60	28.41	18.41	2.40	1.13	1.45	0.16	0.65	16.13	14.35	31.28	0.04	0.07	0.01	39.1	
	6.3	120-200	C	0.48	32.20	36.98	30.82	6.79	N	124	0.46	0.79	L	0.92	25.90	9.97	2.63	1.03	2.55	0.19	0.15	22.24	16.19	38.77	0.06	0.05	0.01	49.3	
	6.2	120-200	C	39.84	11.65	6.04	82.31	6.93	N	115	0.21	0.36	VL	0.03	6.51	2.40	2.04	0.88	1.72	0.13	0.05	6.91	4.50	11.58	0.01	0.01	0.01	18	
	6.1	200-255	C	50.41	14.96	8.13	76.91	6.66	N	273	0.20	0.34	VL	0.08	8.01	3.08	2.06	0.87	2.36	0.22	0.05	9.80	6.19	16.26	0.02	0.01	0.02	21.9	
7 Ore-grade areas Semi-massive Mineralization	7.7	0-20	Ah	11.22	15.12	64.48	20.40	6.19	SIAC	244	1.24	2.13	H	1.05	27.36	8.86	2.46	1.07	2.86	0.13	0.20	18.65	12.41	31.39	0.08	0.04	0.01	40.68	
	7.6	20-40	Ah	2.32	19.78	61.61	18.60	6.16	SIAC	154	1.48	2.55	VH	1.07	26.12	7.89	2.26	0.98	1.92	0.13	0.15	20.04	12.58	32.90	0.07	0.04	0.01	42.24	
	7.5	40-60	Btg	2.07	22.74	42.72	34.54	6.00	Mac	402	0.60	1.04	N	1.59	22.85	4.70	2.36	1.02	1.63	0.13	0.10	20.76	14.04	35.03	0.08	0.07	0.01	43.80	
	7.4	60-80	Btg	0.64	24.22	59.88	15.90	6.37	SIAC	170	1.01	1.73	N	0.84	27.78	6.63	2.33	1.02	1.50	0.16	0.15	6.93	14.37	21.60	0.08	0.05	0.01	50.04	
	7.3	80-100	Btg	1.54	23.07	55.37	21.55	6.49	SIAC	143	0.83	1.43	N	1.49	27.26	9.65	2.33	1.16	2.72	0.16	0.20	21.46	15.30	37.12	0.07	0.05	0.01	56.28	
	7.2	120-180	C	53.54	26.58	11.94	61.49	7.08	N	2820	1.13	1.95	—	1.86	10.66	5.09	4.299	4.933	2.231	0.07	0.27	5.92	5.74	12.02	0.11	0.60	0.01	10.29	
	7.1	180-251	C	66.54	34.06	18.55	47.39	2.85	EAC	2860	1.12	1.92	—	1.07	10.45	2.67	5.093	5.765	3.041	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	6 Ore-grade areas Disseminated Mineralization	6.10	0-14	Ah1	12.89	34.06	20.06	45.88	6.26	SIAC	140	0.46	0.79	N	1.15	9.58	9.43	1.46	0.63	1.64	bdll	0.50	4.44	1.48	6.39	0.02	0.10	0.00	13.4
		6.9	14-25	Ah	11.51	36.31	23.79	39.89	6.39	SIAC	81	0.68	1.17	N	1.17	11.37	11.51	2.22	1.02	2.77	0.00	0.50	5.29	2.94	8.74	0.03	0.24	0.00	21.9
		6.8	25-35	Ah2	13.91	34.25	17.89	47.86	5.96	Mac	136	2.27	3.92	VH	0.99	11.11	11.69	2.39	1.21	2.53	0.00	0.80	6.33	2.13	9.26	0.03	0.11	0.00	25.8
6.7		35-40	A	14.22	32.81	23.80	43.39	6.22	SIAC	89	1.16	2.00	N	0.76	11.08	91.23	2.13	0.90	2.00	0.04	0.45	20.51	14.52	35.51	0.03	0.10	0.01	29	
6.6		40-55	A	27.76	34.44	21.25	44.31	6.19	SIAC	115	0.60	1.04	N	0.92	10.57	11.41	1.91	0.86	1.92	0.00	0.50	6.15	3.04	9.69	0.03	0.10	0.00	23.5	
6.5		55-95	Btg	1.77	27.11	45.21	27.68	6.61	N	147	0.57	0.99	L	0.29	23.31	14.04	2.15	1.07	2.91	0.16	0.80	17.12	14.53	32.61	0.04	0.07	0.00	37.6	
6.4	55-95	Btg	2.37	16.70	56.92	26.38	6.65	N	189	0.55	0.94	L	0.60	28.41	18.41	2.40	1.13	1.45	0.16	0.65	16.13	14.35	31.28	0.04	0.07	0.01	39.1		
6.3	120-200	C	0.48	32.20	36.98	30.82	6.79	N	124	0.46	0.79	L	0.92	25.90	9.97	2.63	1.03	2.55	0.19	0.15	22.24	16.19	38.77	0.06	0.05	0.01	49.3		
6.2	120-200	C	39.84	11.65	6.04	82.31	6.93	N	115	0.21	0.36	VL	0.03	6.51	2.40	2.04	0.88	1.72	0.13	0.05	6.91	4.50	11.58	0.01	0.01	0.01	18		
6.1	200-255	C	50.41	14.96	8.13	76.91	6.66	N	273	0.20	0.34	VL	0.08	8.01	3.08	2.06	0.87	2.36	0.22	0.05	9.80	6.19	16.26	0.02	0.01	0.02	21.9		

Tabla 7 (cont)

Profile	n	Depth (cm)	Hrz.	Gravel (%)	Silt (%)	Clay (%)	Sand (%)	pH ⁽¹⁾ (25 °C)	ECt (µS/cm)	OC (%)	OM ⁽²⁾ (%)	CaCO ₃ ⁽³⁾ eq (%)	H (%)	H ₂ O ⁽⁴⁾ (%)	Soluble Fraction (ppm)			Exchangeable Fraction (cmol _c /kg)											
															Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Na	K	Ca	Mg	Σbases	Ni	Cu	Fe	CEC			
8.8		0-20	Ah	34.63	23.38	40.88	35.74	6.37	SiAc	130	0.91	1.57	H	0.81	25.68	9.73	0.88	0.48	12.91	0.15	0.38	14.13	10.02	24.68	0.00	0.08	0.01	25.21	
8.7		20-40	Ah	35.10	25.06	42.98	31.96	6.46	SiAc	130	0.95	1.60	H	0.35	26.03	9.78	0.88	0.48	12.91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.6		40-60	Btg	0.69	20.16	45.50	34.34	6.28	SiAc	133	0.63	1.09	N	0.14	30.91	14.85	2.43	2.07	22.74	0.22	0.38	16.87	13.14	30.60	0.01	0.06	0.03	22.86	
8.5		60-80	Btg	2.94	23.74	57.56	18.70	6.41	SiAc	158	0.88	1.51	H	0.08	28.29	13.46	2.85	1.95	19.54	0.18	0.34	15.01	11.76	27.30	0.00	0.07	0.00	34.04	
8.4		80-120	C	8.27	32.83	32.47	34.70	6.25	SiAc	126	0.24	0.41	VL	0.41	35.03	15.75	0.98	1.35	7.22	0.12	0.17	17.19	13.33	30.80	0.01	0.20	0.00	29.73	
8.3		120-170	C	10.30	37.05	32.31	30.63	6.35	SiAc	126	0.30	0.50	L	0.39	34.49	17.47	0.98	1.35	7.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.2		170-200	2C	53.45	28.51	12.70	58.79	2.53	EAc	9560	*	2.66	4.58	—	0.28	12.26	6.94	17080	6382	47523	0.14	0.21	25.95	6.29	32.58	0.15	0.12	0.16	20.70
8.1		200-250	2C	66.54	27.58	11.33	61.09	2.56	EAc	9450	*	2.76	4.76	—	0.27	13.52	5.05	17080	6382	47523	—	—	—	—	—	—	—	—	—

H ⁺ (cmol _c /kg)	V (%)	Fe _t (%)	Fe _m (%)	Color	
0.53	97.89	Eutric	2.27	2.07	Dry
—	—	—	—	—	Moist
—	—	—	—	—	5YR4/6
—	—	—	—	—	5YR3/4
—	—	—	—	—	7.5YR5/6
—	—	—	—	—	5YR3/4
—	—	—	—	—	5Y6/3
—	—	—	—	—	2.5Y5/4
—	—	—	—	—	5Y6/3
—	—	—	—	—	2.5Y5/4
—	—	—	—	—	10YR6/4
—	—	—	—	—	10YR4/2
—	—	—	—	—	10YR6/4
—	—	—	—	—	10YR4/2
—	—	—	—	—	7.5YR6/6
—	—	—	—	—	7.5YR4/4
—	—	—	—	—	7.5YR6/6
—	—	—	—	—	7.5YR4/4

bdl below detection limit, *CaCO₃* eq equivalent calcium carbonate, *EC_t* electrical conductivity, *Fe_t* total iron, *Fe_m* amorphous iron, *H_e* exchange acidity, *H* humidity, *Hrz.* horizon → (*) subhorizons considering probable discontinuities and horizons transitions, *n* samples analyzed, *OC* organic carbon (* increasing values at depth may reflect the presence of relic sulphides in ore-grade areas), *OM* organic matter, *V* base saturation, — not analyzed. Numbering of the soil profiles as in Fig. 2.

(¹) pH conditions according to the USDA (1971) classification: *V*/SiAc very strong acid, *SiAc* strong acid, *Mac* moderately acid, *N* neutral, *Md*/B medium basic, *MB* moderately basic, *SiAk* slightly alkaline, *Alk* alkaline, *SiAk* strongly alkaline

(²) Organic matter contents according to Marañés et al. (1998): VL very low, L low, N normal, H high, VH very high

(³) CaCO₃ contents is always "very low": [0-5 %], according to Marañés et al. (1998)

(⁴) Available water

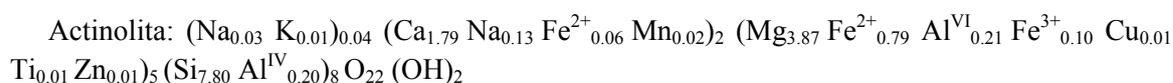
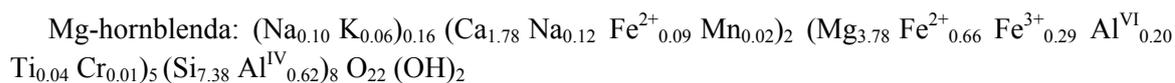
5. DESCRIPCIÓN MINERALÓGICA DE LOS PERFILES DE SUELO. QUÍMICA MINERAL.

La mineralogía principal que constituye los horizontes de suelo en Aguablanca es compleja aunque relativamente constante a través de las zonas de baja y alta ley del depósito, por lo que se describe de forma conjunta a continuación. La estimación semicuantitativa de la mineralogía en ambas zonas y su distribución en la profundidad de cada tipo de perfil se ha resumido en la [Fig. 12](#). Además, el [Apéndice III.3](#) presenta espectros de XRD representativos de la muestra total y la mineralogía de arcillas en estos perfiles, y el [Apéndice III. 4](#) recoge la analítica completa por EMPA y SEM-EDS. La mineralogía en los perfiles está dominada por relictos de fases ígneas e hidrotermales que denotan el carácter residual de los suelos formados. Sin embargo, incluyen abundantes minerales secundarios, especialmente minerales de la arcilla asociados a la matriz del suelo, que son aptos para la retención de metales base. Así, esta mineralogía se puede dividir en dos fracciones mayoritarias: *Residual* y *Secundaria*.

5.1. MINERALOGÍA RESIDUAL

Comprende la fracción mineralógica más abundante en los horizontes de suelo, hasta un 65% del total de la mineralogía. Principalmente incluye relictos de silicatos transformados y sulfuros muy minoritarios (< 12% de la mineralogía residual). Los sulfuros (esencialmente pirita) se han identificado de manera anecdótica sólo por XRD en el horizonte C de perfiles en zonas de alta ley del depósito ([Apéndice III.3](#)). En la fracción silicatada mayoritaria se han identificado clinoanfíboles, clino- y orto-piroxenos, fenocristales de plagioclasas muy alteradas a mica blanca, flogopita de origen ígneo y especialmente flogopita hidrotermal rica en Ti, abundante talco, clorita, y cuarzo y pirofilita accesorios. Estos silicatos aparecen como relictos alterados, fracturados y embebidos en la matriz del suelo. Esta fracción es más abundante hacia la parte baja de los perfiles, donde la meteorización es menos intensa ([Fig. 12](#)).

Los **anfíboles** identificados son principalmente cálcicos, de tipo Mg-hornblenda, actinolita y tremolita. Raramente se ha identificado antofilita, perteneciente al grupo de anfíboles Mg-Fe-Mn-Li (según la clasificación de [Leake et al. 1997](#); [Fig. 13](#)). La fórmula estructural media obtenida a partir de los análisis EMPA con un sumatorio total de óxidos entre 94 y 98 wt.% ($n = 16$ análisis), normalizados a 23O y asumiendo 2(OH, F, Cl) para una fórmula estándar $[A_{0.1}B_2^{(VI)}C_5^{(IV)}T_8O_{22}(OH)_2]$, es la siguiente:



(a) SOIL PROFILES IN LOW-GRADE AREAS / PERFILES EN ZONAS DE BAJA LEY

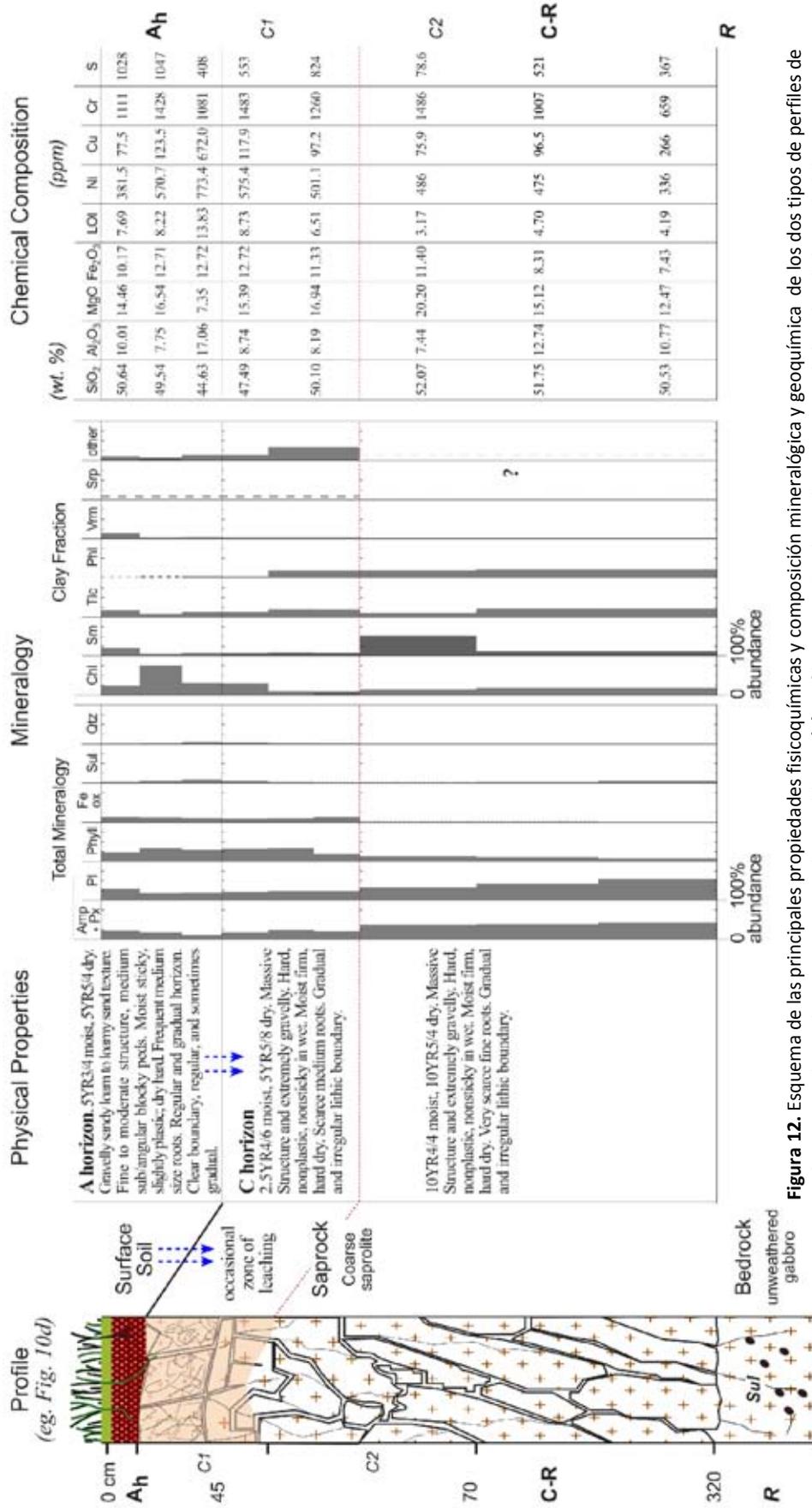


Figure 12. Esquema de las principales propiedades fisicoquímicas y composición mineralógica y geoquímica de los dos tipos de perfiles de suelo reconocidos en la reserva minera de Aguablanca. (a) Perfiles tipo ACR sobre gabros en zonas de baja ley de la Unidad de Contacto.

Figure 12. Sketches of the main physicochemical features and the mineralogical and geochemical composition for the two soil orders recognized within the Aguablanca mineral reserve. (a) ACR soil profiles overlying barren gabbroic lithologies in low-grade areas of the Contact Unit.

(b) SOIL PROFILES IN ORE-GRADE AREAS / PERFILES EN ZONAS DE ALTA LEY

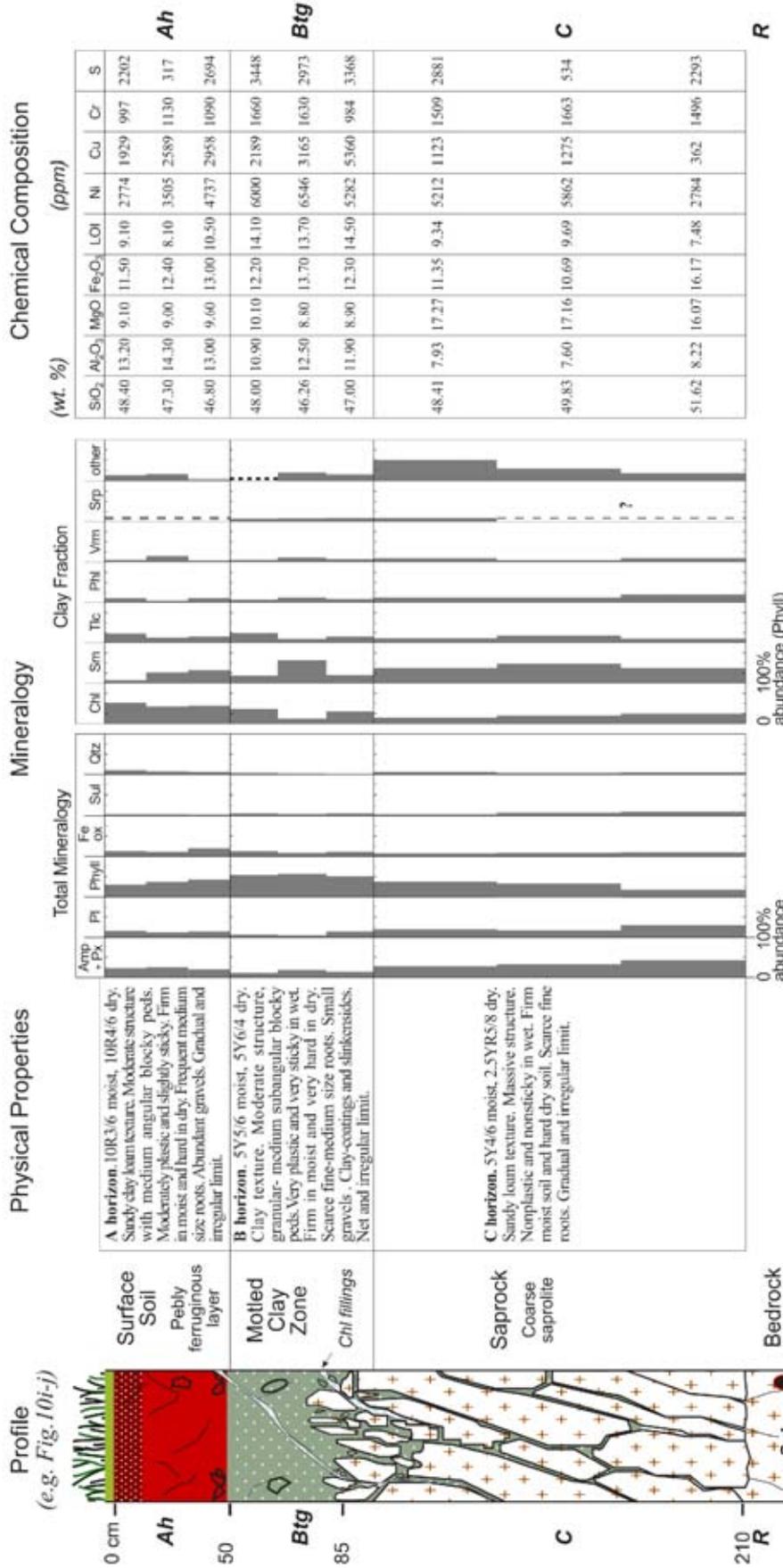


Figure 12 (cont.). (b) Profiles tipo ABCR sobre gabros de alta ley en la Unidad Gabbronorítica. Figure 12 (cont.). (b) ABCR soil profiles overlying ore-grade gabbroic lithologies of the Gabbronorite Unit.

Amp amphiboles, Chl chlorite, Fe ox Fe-oxides, g mottled horizon reflecting temporary hydromorphic conditions, h organic matter accumulation, LOI lost on ignition, other traces of detrital phases and mixed-layer clay minerals, Phl phlogopite, Phyl phyllosilicates, Pl plagioclase, Px pyroxenes, Qtz quartz, Sm smectite, Srp serpentine, Sul sulphides, t iluvial accumulation of clay minerals, Tlc talc, Vmm vermiculite.

Tremolita: $(\text{Na}_{0.05} \text{K}_{0.03})_{0.08} (\text{Ca}_{1.27} \text{Fe}^{2+}_{0.55} \text{Mg}_{0.07} \text{Na}_{0.07} \text{Mn}_{0.03} \text{Ni}_{0.01})_2 (\text{Mg}_{4.41} \text{Fe}^{3+}_{0.32} \text{Fe}^{2+}_{0.16} \text{Al}^{\text{VI}}_{0.07} \text{Cr}_{0.01} \text{Ti}_{0.02})_5 (\text{Si}_{7.58} \text{Al}^{\text{IV}}_{0.42})_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$

Antofilita: $(\text{Na}_{0.07} \text{K}_{0.04})_{0.11} (\text{Ca}_{1.31} \text{Fe}^{2+}_{0.63} \text{Na}_{0.03} \text{Mn}_{0.02})_2 (\text{Mg}_{4.31} \text{Fe}^{2+}_{0.31} \text{Fe}^{3+}_{0.30} \text{Al}^{\text{VI}}_{0.06} \text{Cr}_{0.01} \text{Ti}_{0.02})_5 (\text{Si}_{7.57} \text{Al}^{\text{IV}}_{0.43})_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$

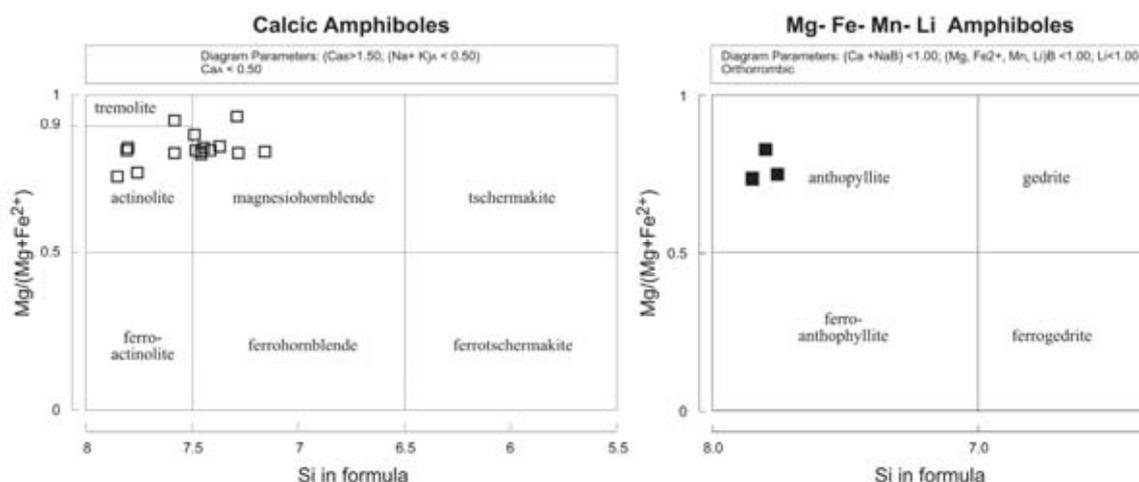


Figura 13. Clasificación de anfíboles según Leake et al. (1997).

Figure 13. Classification of amphiboles according to Leake et al. (1997).

Los perfiles de suelo presentan abundantes relictos de **Ca-Mg-Fe-piroxenos**, tipo *Quad* o "cuadrilaterales", según la clasificación *Q-J* de Morimoto et al. (1989) (Fig. 14). Destacan enstatita (en_{56-77}) y en menor medida augita y pigeonita. Todos los piroxenos analizados presentan unos contenidos en SiO_2 de [52–58.6 wt.%], en Al_2O_3 de [0.4–10.2 wt.%] y en TiO_2 de [0–0.5 wt.%] (ver Apéndice III.4) que permiten clasificarlos como piroxenos de series magmáticas tipo I: toleíticas, calcoalcalinas y basaltos ricos en Al (Le Bas 1962). A partir de análisis EMPA con un sumatorio total de óxidos > 98 wt.% ($n=15$ análisis), la fórmula estructural media calculada en base a 6O es la siguiente:

Enstatita: $(\text{Mg}_{1.41} \text{Fe}^{2+}_{0.44} \text{Ca}_{0.03} \text{Fe}^{3+}_{0.02} \text{Al}^{\text{VI}}_{0.02})_{1.92} [\text{Si}_{2.07} \text{O}_6]$

Pigeonita: $(\text{Mg}_{1.14} \text{Ca}_{0.28} \text{Fe}^{2+}_{0.36} \text{Na}_{0.03} \text{K}_{0.01} \text{Al}^{\text{VI}}_{0.11})_{1.96} [\text{Si}_{2.04} \text{O}_6]$

Augita: $(\text{Mg}_{1.13} \text{Ca}_{0.45} \text{Fe}^{2+}_{0.20} \text{Na}_{0.04} \text{K}_{0.01} \text{Fe}^{3+}_{0.03} \text{Al}^{\text{VI}}_{0.10})_{1.97} [(\text{Si}_{1.97} \text{Al}_{0.05})_2 \text{O}_6]$

Los fenocristales de **feldespatos**, principalmente plagioclasa, son muy frecuentes en los horizontes de suelo de Aguablanca y aparecen intensamente fracturados y alterados a mica blanca de grano fino. Esto ha impedido obtener un amplio espectro de análisis, y las composiciones obtenidas normalizando los análisis EMPA ($n=10$ análisis) en base a 8O y considerando todo el Fe como Fe^{2+} , son muy variables (an_{3-58} ; Fig. 15). Se han identificado albita (95.1% Albita-Ab,

4.5% Anortita-An, 0.44% Ortosa-Or), oligoclasa (79.26% Ab, 20.15% An, 0.59% Or), y de forma muy anecdótica, labradorita (41.47% Ab, 57.66% An, 0.87% Or).

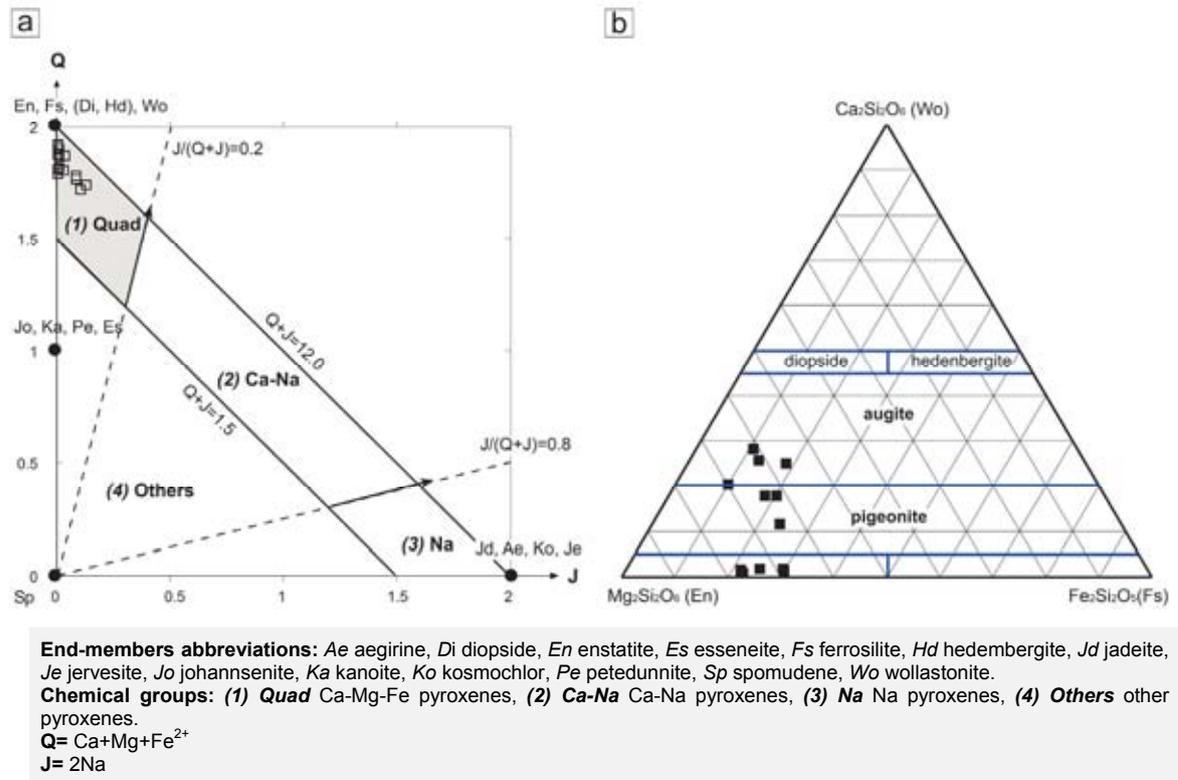
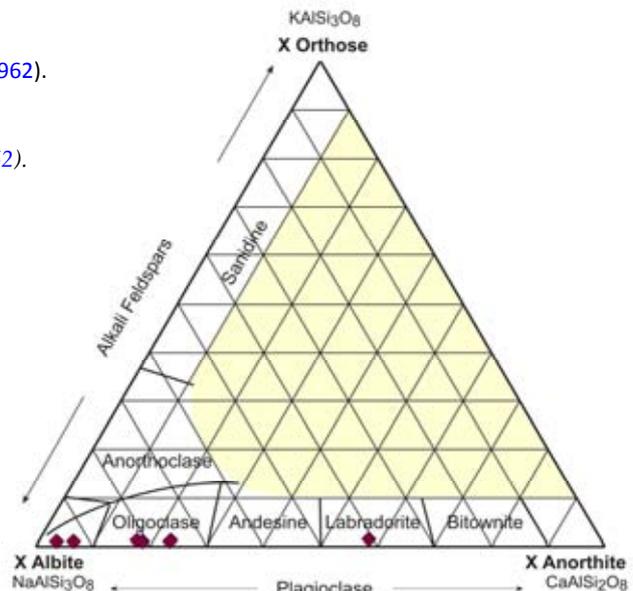


Figura 14. (a) Diagrama Q-J para piroxenos; (b) Rangos composicionales de los piroxenos Ca-Mg-Fe (grupo químico *Quad*) (según Morimoto et al. 1989).

Figure 14. (a) Q-J diagram for pyroxenes; (b) Composition range of the Ca-Mg-Fe pyroxenes (*Quad* chemical group) (according to Morimoto et al. 1989).

Figura 15. Clasificación de feldespatos (Deer et al. 1962). X porcentaje molecular.

Figure 15. Classification of feldspars (Deer et al. 1962). X molecular percentage.



La **flogopita** ($X_{\text{phl}} 0.67-0.77$) está presente en todo el perfil de alteración y especialmente hacia la parte baja (horizonte C). Aparece tanto en cristales primarios como secundarios, según la clasificación de [Nachit \(1986\)](#) basada en el contenido en TiO_2 de las biotitas *s.l.* (**Fig. 16**). La flogopita primaria se caracteriza por un alto contenido en Ti (valor medio de 4.2 wt.% TiO_2) y puede presentar ocasionalmente exsoluciones de Ti en forma de cristales micrométricos de rutilo. La flogopita secundaria aparece en cristales de mayor tamaño de color verdoso, más deslavado que la flogopita primaria. Todos los análisis realizados a flogopitas primarias y secundarias arrojan una carga de lámina constante de ~ 0.91 , sensiblemente inferior a la teórica ($x \sim 1$, [Bailey 1980](#)), probablemente debido a su alteración incipiente a vermiculita. La fórmula estructural media obtenida para cada tipo de flogopita en base a los análisis EMPA ($n=30$ análisis) normalizados a 11O y considerando todo el Fe como Fe^{2+} , es la siguiente:

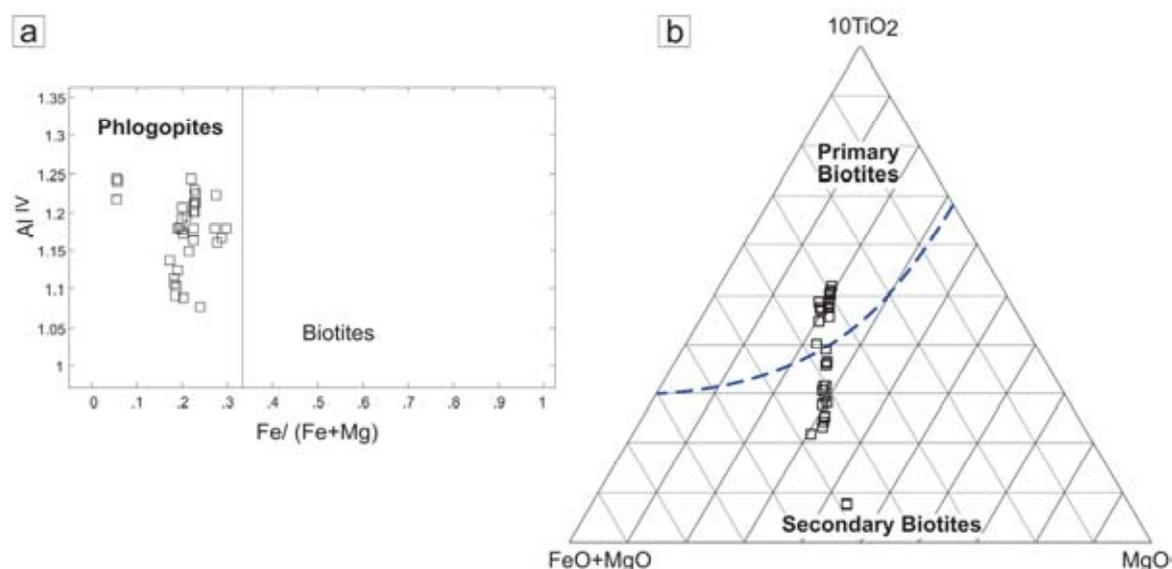
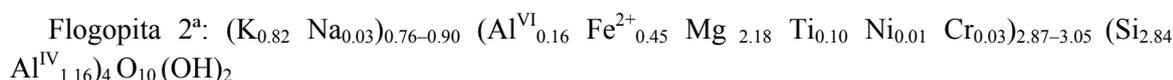
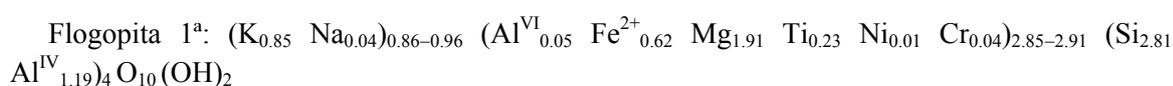


Figura 16. (a) Campos composicionales para flogopitas y biotitas ([Deer et al. 1962](#)); **(b)** Clasificación de biotitas *s.l.* primarias y secundarias ([Nachit 1986](#)).

Figure 16. (a) Phlogopite - biotite compositional fields (according to [Deer et al. 1962](#)); (b) Classification of primary and secondary biotites *s.l.* ([Nachit 1986](#)).

El **talco** aparece en cristales alargados, como producto residual de los minerales ferromagnesianos, especialmente tremolita. Tienen una composición constante, con escaso Al sustituyendo al Si, y Fe, además de cantidades menores de Al y Ni sustituyendo al Mg. La

fórmula cristaloquímica media obtenida a partir de los análisis EMPA normalizados a 11O y con todo el Fe como Fe^{2+} ($n=11$ análisis), es la siguiente:



La **clorita** es una fase muy abundante en los perfiles de suelo del depósito de Aguablanca. Se observa inicialmente en la roca fresca, en agregados de cristales entre 10 y 100 μm de largo resultantes de una etapa temprana de hidrotermalismo (Chl_1). Otro tipo de clorita formada en eventos hidrotermales más tardíos aparece en cristales de varios centímetros rellenando fisuras en la roca y persiste en los gabros alterados que componen el perfil del suelo (Chl_2). Estos tipos de clorita son transferidos a la fracción del suelo (horizontes B y A), donde permanecen como fragmentos detríticos de tamaño $\leq 100 \mu\text{m}$ –1 cm (Chl_3). En todos los casos se trata de clorita magnésica de tipo clinocloro (Fig. 17), aunque los fragmentos ubicados en las zonas más alteradas de los perfiles presentan una composición que se desvía notablemente de la ideal. El **Capítulo IV** de esta memoria presenta un estudio más detallado de la clorita y del resto de filosilicatos presentes en los perfiles de suelo del depósito de Aguablanca.

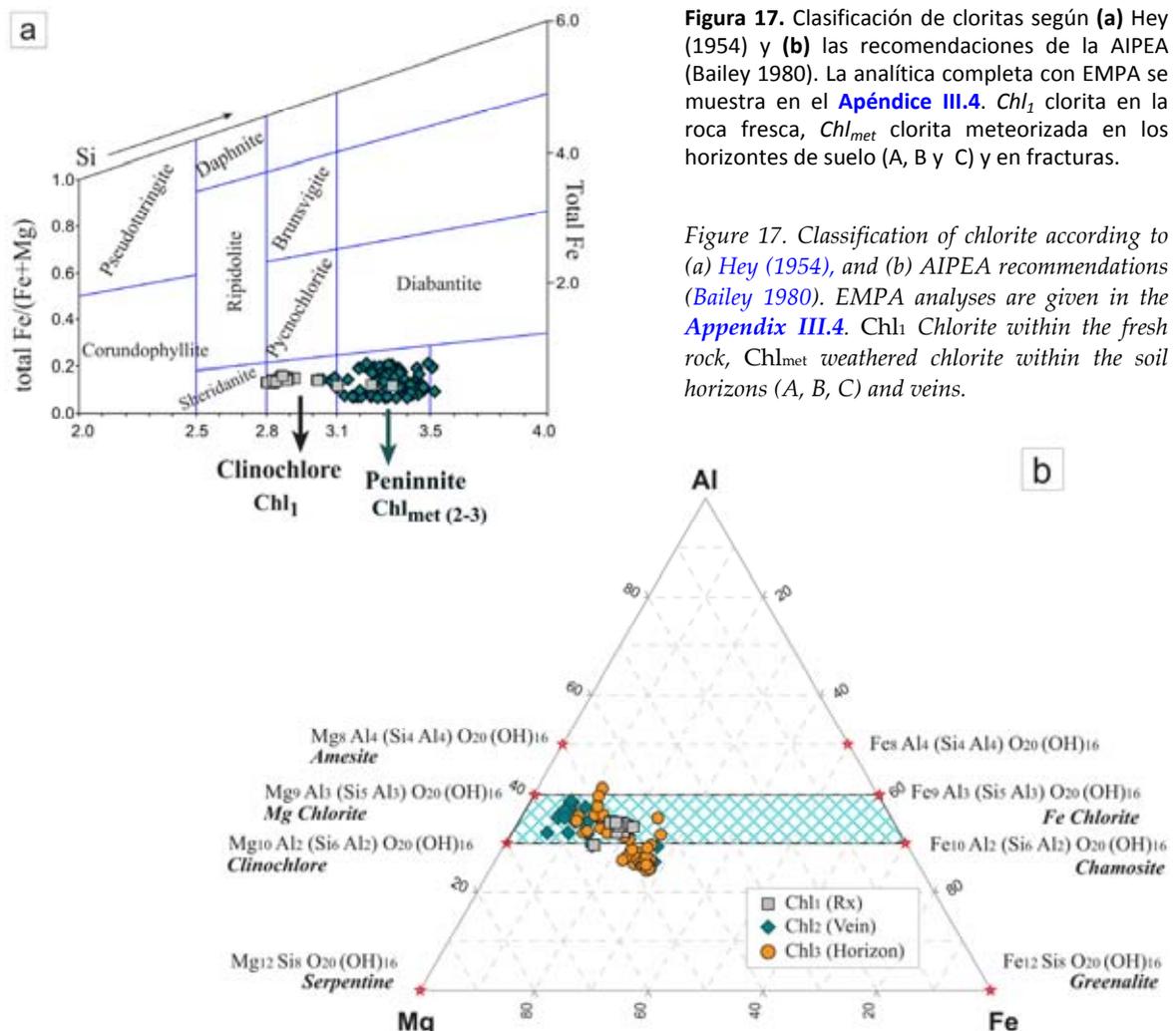


Figura 17. Clasificación de cloritas según (a) Hey (1954) y (b) las recomendaciones de la AIPEA (Bailey 1980). La analítica completa con EMPA se muestra en el **Apéndice III.4**. Chl_1 clorita en la roca fresca, Chl_{met} clorita meteorizada en los horizontes de suelo (A, B y C) y en fracturas.

Figure 17. Classification of chlorite according to (a) Hey (1954), and (b) AIPEA recommendations (Bailey 1980). EMPA analyses are given in the **Appendix III.4**. Chl_1 Chlorite within the fresh rock, Chl_{met} weathered chlorite within the soil horizons (A, B, C) and veins.

5.2. MINERALOGÍA SECUNDARIA

La mineralogía secundaria de los perfiles de suelo incluye óxidos/oxihidróxidos de Fe-(Ni-Cu) anecdóticos en la superficie de los perfiles, y en mayor medida, una variada fracción silicatada que constituye la matriz del suelo.

Los **óxidos/oxihidróxidos de Fe³⁺**, principalmente goethita y hematites, suelen aparecer diseminados en los horizontes superficiales, en forma de nódulos milimétricos y como relleno de finas fisuras en los agregados de suelo. Algunos de esos nódulos se separaron bajo lupa binocular y se analizaron por EMPA (**Tabla 8**). Presentan una contaminación regular de Si, Mg y Al, típico en los análisis de este tipo de fases (**Deer et al. 1962**). Además presentan cantidades variables, aunque en general bajas, de Ni y Cu (≤ 0.9 wt.% óxidos).

Tabla 8. Análisis EMPA representativos de goethita (FeO.OH) y hematite (Fe₂O₃) en los horizontes superficiales de suelo en zonas de mineralización irregular de la reserva minera de Aguablanca.

Table 8. Some representative EMPA analyses of goethite (FeO.OH) and hematite (Fe₂O₃) within surficial soil horizons overlying areas with irregular mineralization in the Aguablanca deposit.

	Goethite									Hematite		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
(wt. %)												
SiO ₂	5.12	6.02	3.25	8.72	6.06	3.90	4.04	3.90	6.82	0.98	3.98	4.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	1.00	0.48	0.45	0.47	0.50	0.40	0.51	0.56	0.00	0.24	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	74.85	74.09	74.84	70.69	74.45	74.56	75.27	77.33	84.88	92.03	91.84	91.97
MnO	0.02	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
MgO	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.37	0.00	0.00
NiO	0.59	0.27	0.26	0.04	0.39	0.31	0.42	0.41	0.69	0.01	0.00	0.25
CuO	0.28	0.27	0.23	0.34	0.27	0.31	0.37	0.33	0.35	0.12	0.35	0.34
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	1.04
CaO	0.09	0.06	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.02	0.04	0.04	0.01	0.14	0.00	0.11	0.00	0.06	0.00	0.00
PbO ₂	0.13	0.05	0.02	0.15	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.02	0.02	0.02	0.09	0.00	0.06	0.00	1.06	0.02	0.00	0.00
K ₂ O	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As ₂ O ₅	0.07	0.12	0.02	0.04	0.02	0.00	0.02	0.07	0.00	0.06	0.00	0.18
Total	82.15	81.51	79.23	80.63	81.84	79.72	80.86	82.75	93.81	94.03	96.17	97.79
(afu)	(O=2; Fe=Fe³⁺; OH ideal)									(O=3; Fe=Fe³⁺)		
Si	0.08	0.09	0.05	0.13	0.09	0.09	0.06	0.06	0.09	0.03	0.11	0.11
Al	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.01	—	—
Fe	0.86	0.85	0.89	0.80	0.85	0.85	0.88	0.89	0.88	1.94	1.85	1.83
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—
Ni	0.01	—	—	—	—	—	0.01	0.01	0.01	—	—	0.01
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—
H	1.03	1.03	1.07	1.02	1.03	1.03	1.05	1.04	0.93	X	X	X

afu atoms per formula unit. **Note:** The small size of the nodules together with their porous and pulverulent nature, have avoid adequate polished sections that could justify some deviations of the analyses.

La **fracción arcillosa** es abundante en todo el perfil de suelo y representa una media del 30 wt.% del total de la mineralogía. Esta fracción es especialmente abundante en la parte central de los perfiles desarrollados en zonas de alta ley (horizonte B), donde constituye hasta un 56 wt.% del total. La mineralogía de arcillas incluye principalmente las fases esmectita, vermiculita, serpentina y minerales interstratificados, especialmente de tipo corrensita de alta y baja carga (clorita/esmectita > clorita/vermiculita) y escasos interstratificados de tipo flogopita/vermiculita o clorita/serpentina.

La esmectita es la fase más abundante a través de los perfiles, excepto en las zonas más superficiales donde las condiciones son ligeramente ácidas y el Mg sufre un lavado más intenso. Suele aparecer asociada a la clorita meteorizada, dispersa en los horizontes de suelo o incluida en fisuras (Chl_{2-3}), y ambos componentes pueden formar minerales de tipo corrensita. La esmectita también resulta de la alteración de otros silicatos heredados como talco y anfíboles, especialmente tremolita. Se han identificado distintas variedades de esmectita de tipo di- y trioctaédrica.

La vermiculita es un mineral menos abundante que la esmectita en los perfiles estudiados. Aparece frecuentemente asociada a clorita y flogopita, con las que suele formar fases interstratificadas regulares. La vermiculita se desarrolla más favorablemente a partir de la flogopita, como producto de alteración, especialmente en las zonas de borde de cristal. Esta vermiculita tiene un carácter trioctaédrico en todos los casos. Como se detallará más adelante en el **Capítulo IV**, los minerales de la arcilla y en general los filosilicatos presentes en los perfiles de suelo de Aguablanca, exhiben una composición compleja que refleja una cierta mezcla de fases. Esta característica es común en litologías expuestas a una meteorización química importante (e.g. Noack et al. 1986; Brigatti & Poppi 1984 y referencias).

La serpentina se encuentra fundamentalmente asociada a los fragmentos ultramáficos de la brecha magmática (que se ha denominado *Ore Breccia*), así como a los pequeños enclaves ultramáficos presentes en la *Unidad Gabronorítica*. En estos casos aparece como un producto de alteración de fenocristales de olivino y piroxeno, y suele presentar una textura mallada. Sin embargo, en los suelos formados sobre las litologías de la *Unidad Gabronorítica*, aparece un segundo tipo de serpentina, accesorio, y que está principalmente asociada a los cristales de clorita en la zona de meteorización. Esta es abundante hacia la parte media-baja de los perfiles de suelo desarrollados en las zonas de alta ley del depósito.

Se trata de una lizardita secundaria, que crece en agregados masivos microcristalinos intercrecidos con cristales de clorita. Se desarrolla sobre todo en las zonas de borde de cristal de la clorita meteorizada (Chl_{2-3}), rellenando defectos texturales o como revestimientos en las paredes de cavidades o dominios de alteración de los cristales. El pequeño tamaño de los agregados de este filosilicato ha impedido su identificación y análisis mediante microscopía óptica y EMPA, por lo que su caracterización preliminar se ha llevado a cabo mediante SEM (**Apéndice III.4**). Las variaciones composicionales de las fases que integran esta fracción arcillosa se muestra en la **Fig. 18**.

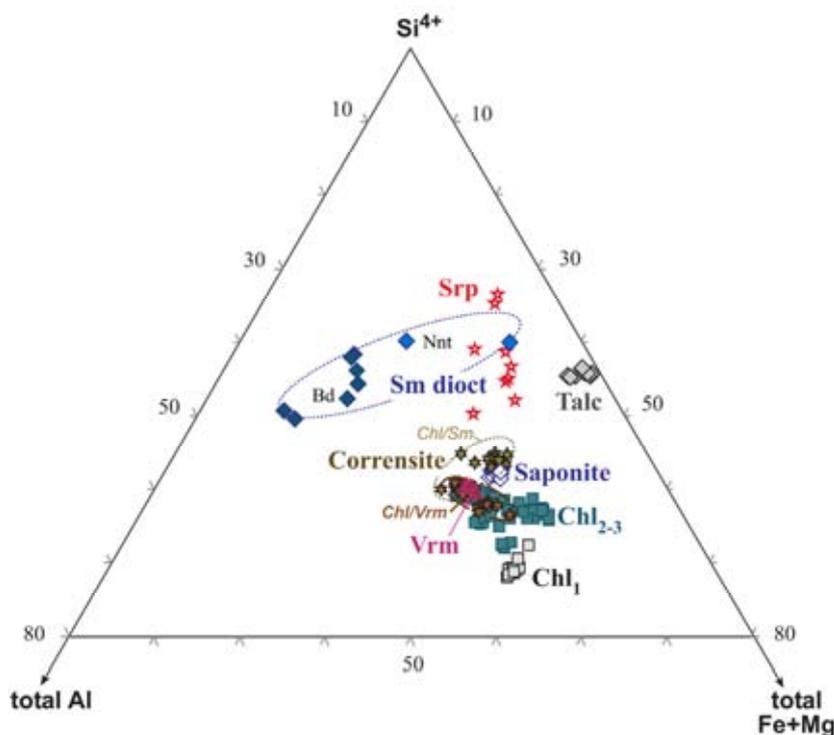


Figura 18. Diagrama $Si^{4+}-Al^{3+}$ total- $Fe^{2+}+Mg^{2+}$ que muestra la variación composicional entre los filosilicatos de los perfiles de suelo en la reserva minera de Aguablanca; según los análisis por EMPA y EDS (en el caso de la serpentina). Bd beidellita, Chl_1 clorita en la roca fresca (horizonte R), Chl_{2-3} clorita en los horizontes de suelo, Nnt nontronita, Srp serpentina, Vrm vermiculita.

Figure 18. Si^{4+} -total Al^{3+} - total $Fe+Mg^{2+}$ triangular diagram showing compositional variations among sheet silicates within soil profiles throughout the Aguablanca mineral reserve, as determined by EMPA and EDS analyses (in the case of serpentine). Bd beidellite, Chl_1 chlorite in the fresh rock (R horizon), Chl_{2-3} chlorite within soil profiles, Nnt nontronite, Srp serpentine, Vrm vermiculite.

5.3. CONTENIDO EN METALES BASE

Los contenidos brutos de Ni y Cu en las principales fases silicatadas que componen los perfiles de suelo, obtenidos mediante las técnicas de análisis convencional de EMPA y EDS (en el caso de la serpentina), se han representado en la **Fig. 19** y se resumen en la **Tabla 9**.

Los análisis realizados en perfiles en **zonas de alta ley** ($A_hB_{tg}CR$) reflejan que la mineralogía residual presenta siempre unos contenidos bajos en Ni o Cu, excepto para la clorita. Los contenidos de NiO y CuO registrados en anfíboles, piroxenos, feldspatos, flogopita o talco varían entre 0 y 0.3 wt.%, con los máximos valores detectados en flogopita y talco. Sin embargo, el clinocloro Chl_{2-3} en la parte meteorizada de los perfiles (no en la roca fresca infrayacente), muestra contenidos de hasta 12.5 wt.% NiO y 9 wt.% CuO. Estas concentraciones son mucho más elevadas que las detectadas en otros silicatos heredados en el suelo, aunque no se puede descartar que parte del Ni detectado en la clorita no sea debido a una contaminación con la serpentina intercrecida. Todas las fases secundarias identificadas retienen contenidos variables de Ni y Cu, pero esta serpentina presenta los contenidos de Ni más altos registrados: hasta un 44 wt.% NiO y

Cu ocasional (0–5.8 wt.% CuO). Por otro lado, los minerales de tipo esmectita, vermiculita y corrensitita parecen ser fases algo menos efectivas para la retención de metales base en estos suelos, ya que sólo han registrado contenidos máximos cercanos al 4 wt.% NiO y 2.8 wt.% CuO.

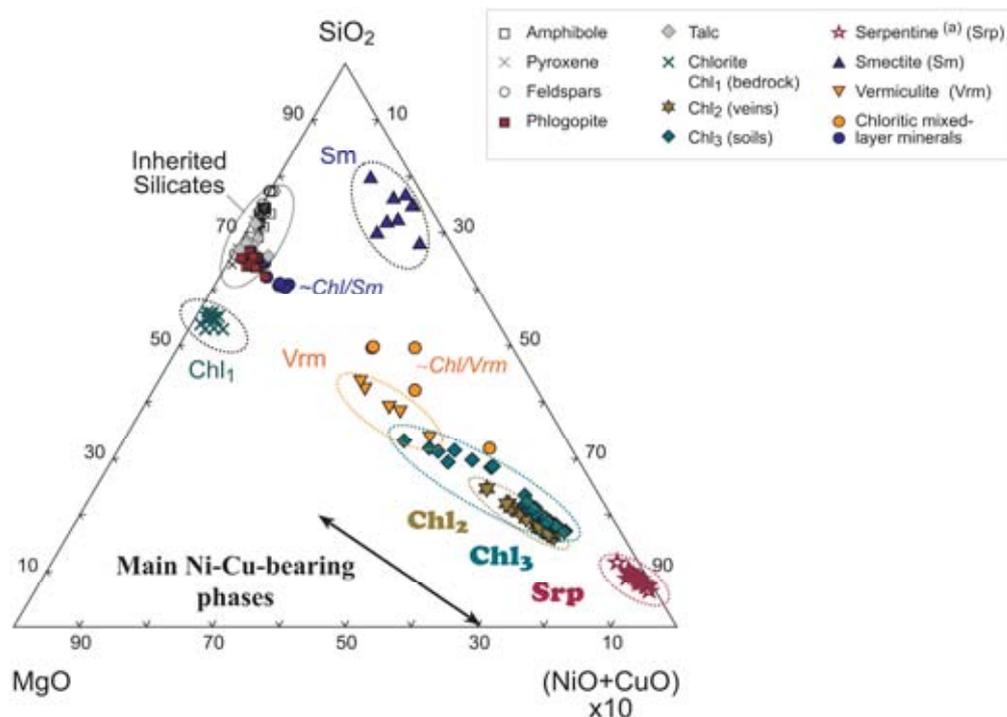


Figura 19. Contenidos totales de Ni y Cu de las principales fases que componen los perfiles de suelo de Aguablanca (horizontes A, B y C, y relleno de fracturas) a partir de los análisis de EMPA y EDS^(a). Se han incluido los análisis de la clorita en la roca fresca (Chl₁) para su comparación. La analítica completa se da en el [Apéndice III.4.](#)^(a) Análisis SEM-EDS de los agregados de serpentina asociada a la clorita alterada (Chl₂₋₃).

Figure 19. Bulk Ni and Cu contents in major mineral phases within the Aguablanca soil profiles (horizons A, B, C, and veins) as determined by EMPA and EDS^(a) analyses. Analyses of chlorite in the underlying fresh bedrock (Chl₁) are also included for comparison. Complete analytical data are available in [Appendix III.4.](#)^(a) SEM-EDS analyses of serpentine aggregates related to weathered chlorite (Chl₂₋₃) in soils.

Por lo que respecta al análisis de las fases silicatadas en los perfiles de suelo en **zonas de baja ley** (A_hCR), éstos muestran que ni la mineralogía residual, ni la fracción arcillosa secundaria (análoga a la presente en los perfiles de alta ley), presentan contenidos significativos de Ni o Cu en su composición. En los perfiles de suelo de la *Unidad de Contacto*, estas fases presentan una concentración máxima de 0.5 wt.% NiO y 0.1 wt.% CuO.

Estos resultados indican que la clorita, junto con la lizardita asociada, representan las principales fases portadoras de metales base en los perfiles de suelo relacionados con las áreas de alta ley del depósito de Aguablanca. Se observa que el Ni aparece favorablemente concentrado en la serpentina mientras que el Cu está principalmente ligado a la clorita. El estudio de estos minerales y de sus mecanismos de retención de metales base, se presenta con mayor amplitud en el [Capítulo IV](#) de esta memoria.

Tabla 9. Contenido en NiO y CuO (wt.%) de la mineralogía principal en los perfiles de suelo de Aguablanca, según los análisis con EMPA y SEM-EDS.

Table 9. Bulk NiO and CuO (wt.%) contents for the main mineralogy within the Aguablanca soil profiles, as determined by EMPA and SEM-EDS analyses.

Σ wt.% NiO	Mineralized Areas						Σ wt.% NiO	Barren Areas					
	n	Mean	Min	Max	Range	StdDv		n	Mean	Min	Max	Range	StdDv
Amphiboles	16	0.06	0.00	0.27	0.27	0.06	Amphiboles	13	0.04	0.00	0.07	0.07	0.03
Pyroxenes	14	0.05	0.00	0.13	0.13	0.04	Pyroxenes	7	0.05	0.00	0.08	0.08	0.04
Feldspars	8	0.02	0.00	0.06	0.06	0.03	Feldspars	6	0.01	0.00	0.06	0.06	0.02
Phlogopite	34	0.14	0.00	0.31	0.31	0.07	Phlogopite	9	0.08	0.00	0.17	0.17	0.06
Talc	16	0.11	0.00	0.24	0.24	0.07	Talc	3	0.02	0.00	0.03	0.03	0.02
Chlorite	59	7.15	2.33	12.47	10.14	2.92	Chlorite	15	0.10	0.05	0.16	0.11	0.03
Smectite	27	0.55	0.04	2.07	2.03	0.50	Smectite	12	0.19	0.04	0.43	0.39	0.12
Vermiculite	17	1.48	0.20	3.85	3.65	1.00	Vermiculite	17	0.01	0.00	0.06	0.06	0.02
Serpentine ^(a)	18	37.61	28.15	47.41	19.26	5.97	—						
Fe oxides	12	0.30	0.00	0.69	0.69	0.21	—						
Σ wt.% CuO	n	Mean	Min	Max	Range	StdDv	Σ wt.% CuO	n	Mean	Min	Max	Range	StdDv
Amphiboles	16	0.05	0.00	0.19	0.19	0.05	Amphiboles	13	0.04	0.00	0.12	0.12	0.04
Pyroxenes	14	0.03	0.00	0.10	0.10	0.03	Pyroxenes	7	0.03	0.00	0.07	0.07	0.03
Feldspars	8	0.02	0.00	0.05	0.05	0.02	Feldspars	6	0.02	0.00	0.05	0.05	0.02
Phlogopite	34	0.03	0.00	0.15	0.15	0.04	Phlogopite	9	0.01	0.00	0.05	0.05	0.02
Talc	16	0.08	0.00	0.25	0.25	0.07	Talc	3	0.10	0.06	0.19	0.13	0.08
Chlorite	59	3.05	0.24	9.06	8.82	2.78	Chlorite	15	0.03	0.00	0.16	0.16	0.04
Smectite	27	0.20	0.01	0.52	0.51	0.17	Smectite	12	0.07	0.01	0.16	0.15	0.05
Vermiculite	17	1.04	0.02	4.01	3.99	1.13	Vermiculite	17	0.05	0.00	0.15	0.15	0.05
Serpentine ^(a)	18	2.95	0.86	5.83	4.97	1.73	—						
Fe oxides	12	0.29	0.12	0.37	0.25	0.07	—						

Max maximum, Min minimum, n number of analyses, StdDv standard deviation, — unidentified phases

^(a) EDS analyses of serpentine

6. MICROMORFOGRAFÍA Y MICROMORFOLOGÍA

La “micromorfografía” se entiende como un sistema de descripción de las características de un suelo observado en lámina delgada a nivel microscópico, y la “micromorfología” utiliza estas características para interpretar determinados procesos en la formación de los suelos (Bullock et al. 1985, Stoops 2003, <http://www.edafologia.net>). El estudio petrográfico y micromorfológico combinado de los perfiles de alteración del Stock de Aguablanca ha permitido observar la evolución que sufren los gabros encajantes de la mineralización a medida que progresa la meteorización.

En esta sección se compara el grado de alteración de los horizontes más profundos (horizontes R y C) frente a los niveles más superficiales y meteorizados (horizontes B y A), mostrando algunas de las reorganizaciones características del material del suelo no atribuibles a una herencia del material original. El estudio de microscopía óptica realizado se ha complementado con un estudio por SEM (Figs. 20 y 21, respectivamente).

PERFILES EN ZONAS DE ALTA LEY (ABCR)

El horizonte lítico de partida R (*bedrock*) muestra evidencias de fracturación y alteración incipiente a favor de fisuras o planos de debilidad que favorecen la posterior desestabilización del gabro para formar los agregados minerales que componen la matriz del suelo (**Figs. 20a y 20b**).

El horizonte lítico C (*saprock*) suprayacente, representa el gabro en un estado de alteración mucho más avanzado, aunque todavía no se han formado agregados individuales y la masa basal del suelo o matriz es prácticamente inexistente. La estructura del horizonte suele presentar una elevada porosidad, con grandes huecos resultado del mal empaquetamiento del material. El horizonte C está habitualmente formado por un armazón de granos con una textura macrocristalina muy grosera. Los componentes básicos de la roca como anfíboles, piroxenos o plagioclasas están presentes de forma dominante (abundancia > 70%) y aparecen en cristales subhedrales de superficie irregular sin orientación preferente, con tamaños que pueden superar los 2 mm y un *sorting* muy pobre (**Fig. 20c**). Estos silicatos presentan características que evidencian que han sufrido una intensa alteración hidrotermal previa, siendo constante la presencia de recristalizaciones a clorita, talco y mica blanca (**Fig. 20d**). Aquí, los cristales heredados del material parental resisten moderadamente la alteración aunque aparecen intensamente fracturados a favor de planos de debilidad y presentan un estado de oxidación incipiente. Los rellenos rojizos de las fisuras reflejan la presencia de compuestos de Fe^{3+} finamente dispersos, quizás a modo de pátinas de geles amorfos de hierro y más probablemente en forma de hematites. Esto da una coloración anaranjada a las muestras y en general, a todo el horizonte.

El horizonte B (~*Mottled Clay*) refleja el cambio textural más brusco en la vertical de los perfiles. Aquí ya no aparecen fragmentos de roca, sino que el gabro se descompone para formar unidades estructurales de suelo. Éstas presentan una matriz o “micromasa” criptocristalina rica en material arcilloso, muy desarrollada con respecto al material heredado que resiste la meteorización (**Fig. 20e–g**). Los mesocristales heredados son frecuentes (15–30% abundancia) y exhiben bordes redondeados, un hábito subhedral o anhedral y un tamaño medio entre 50 y 100 μm (muy inferior al de los relictos preservados en el horizonte C infrayacente). En general, el horizonte B presenta una granulometría más regular que el resto de horizontes y los clastos preservados no tienen una orientación preferente. Raramente se ha observado una granoclasificación negativa hacia las zonas de borde de los agregados (e.g. **Fig. 20g**), donde se acumula favorablemente el material más fino formando revestimientos.

Destaca la presencia de abundantes fragmentos milimétricos de filosilicatos que presentan un retrabajamiento muy inferior al de la matriz en la que están embebidos. Se han distinguido principalmente cristales de clorita, flogopita y agregados de talco. Su habitual disposición en las zonas de borde de los agregados del suelo, o acomodados en huecos, grietas u otros planos de debilidad con los que no tienen una relación aparente, evidencian una incorporación y acomodación tardías en estos espacios (**Fig. 20h**). Es probable que en parte procedan del relleno de fracturas hidrotermales y que se incorporen a los suelos a medida que el gabro se va descomponiendo. No se descarta una cierta eluviación del material de las zonas más porosas y superficiales del perfil.

Este horizonte subsuperficial B aparece frecuentemente saturado, por lo que es muy probable que el exceso de agua de gravedad se infiltre a través del perfil y arrastre el material arcilloso que es inmovilizado y depositado por un proceso de iluviación primaria. Son frecuentes las acumulaciones de arcilla iluvial que muestran una fina laminación, con capas alternantes de arcilla y óxidos de Fe de diferentes coloraciones (e.g. **Fig. 20h, interior**). La formación de masas homogéneas de arcilla de relleno es poco frecuente.

Las distinta coloración de la matriz del horizonte B a través de un mismo perfil, o a través de los distintos perfiles muestreados en el depósito, indica que el comportamiento del material edáfico es variable frente a los procesos de oxidación-reducción. En general, las micromasas con coloraciones verdosas o grisáceas (e.g. **Fig. 20e**) son indicativas de una mayor presencia de compuestos ferrosos y reflejan una cierta hidromorfia y condiciones moderadamente reductoras asociadas al estado temporal de saturación del horizonte. La matriz de coloración más rojiza o la presencia de manchas en tonos rojizos en los agregados (e.g. **Fig. 20f**), por el contrario indicarían una mayor presencia de compuestos férricos y así, condiciones moderadamente oxidantes. Otra característica distintiva de la matriz de estos horizontes arcillosos es la presencia de texturas de encogimiento tipo *shrink-swell* que seccionan al suelo y a las fases minerales embebidas en la matriz. Estas grietas presentan revestimientos de material arcilloso probablemente originados por presión (se evidencian especialmente bien en las imágenes BSE). Son básicamente arcillas acumuladas por procesos de contracción y expansión debidos a la variable humectación del suelo.

La microestructura del horizonte B en Aguablanca es variada. En algunos casos, el suelo aparece fragmentado formando agregados subangulares, escasos y poco desarrollados, con más de 2 mm de longitud y relativamente bien acomodados (e.g. **Fig. 20e**). En otras ocasiones la microestructura no presenta agregados discretos y permanece como una micromasa más continua (e.g. **Figs. 20f-g**). El horizonte B presenta huecos planares, aunque también son frecuentes las vesículas (**Fig. 20i**). Los componentes orgánicos básicos en la matriz son escasos y sólo se distinguen residuos de pequeñas raíces de plantas actuales (**Fig. 20f**).

Los rasgos edafológicos de este horizonte a nivel microscópico son sobre todo de tipo textural, relacionados con la concentración tardía de fracciones granulométricas asociadas al transporte mecánico del material (a la escala del perfil de alteración). Se forman revestimientos (*coatings*) que recubren superficies naturales del suelo, como las paredes de los poros, la superficie de los granos o la de los agregados. Suelen ser revestimientos de espesor regular (*típicos*) de óxidos de Fe de grano fino o de tipo arcilloso, denominados *cútanos* (**Fig. 20i**). Los *cútanos* se aprecian más fácilmente a la escala de visu del agregado o bien en las imágenes de SEM realizadas para las muestras de estos horizontes B (**Fig. 21**). También son muy habituales los rellenos (*infillings*) densos incompletos de geles ferruginosos o de arcillas que pueden aparecer posteriormente cuarteados (**Fig. 20j**). Dentro de los edaforrasgos criptocristalinos, hay que destacar la fuerte presencia de micro-nódulos de hematites (**Fig. 20k-l**).

El **horizonte A (Surface Soil)** presenta de nuevo una textura más grosera, similar a la que presentaba el horizonte C. Sin embargo se aprecia un mayor grado de desintegración de la roca y la formación de unidades estructurales que presentan una fábrica inequigranular porfirotópica (**Fig. 20m**). Las partículas tamaño arena son comunes (abundancia 30–50%) y muestran una forma

angular o subangular, aunque es frecuente ver material filosilicatado fibroso, principalmente clorita y flogopita. La fracción arena presenta cristales con una fuerte variación de tamaño y sin orientación preferente. La matriz de los horizontes A superficiales es macrocristalina y tiene una coloración muy rojiza en comparación con el resto de horizontes que refleja su mayor exposición a los agentes externos y mayor presencia de óxidos de Fe. Esta matriz adopta una microestructura esponjosa y la continuidad del material sólido se pierde debido a los numerosos poros o huecos que a veces están interconectados. Los agregados de suelo son escasos y están separados, con una mala acomodación.

La frecuente presencia de gravas no favorece un buen empaquetamiento de la microestructura ni su compactación. Sin embargo, esta separación de los agregados favorece un buen drenaje en este horizonte superficial y así la percolación del material en suspensión o lixiviación de determinados cationes hacia el horizonte B infrayacente. Los horizontes superficiales presentan una mayor concentración de material orgánico procedente de las raíces (**Fig. 20n**). En cuanto a los edaforrasgos, en el horizonte A son escasos en comparación con el horizonte B. Hay presencia de nódulos de hematites, y en algunas casos, rellenos o reemplazamientos pseudomórficos ferruginosos de silicatos heredados (e.g. **Fig. 20n**).

PERFILES EN ZONAS DE BAJA LEY (ACR)

Estos perfiles presentan un desarrollo del suelo inferior a los de las zonas de alta ley, con frecuente presencia de gravas y abundantes relictos de componentes minerales básicos heredados de gran tamaño, incluso en la micromasa. El **horizonte superficial A** es el de evolución pedogénica más avanzada, pero presenta megacristales heredados de frecuencia dominante (abundancia ~ 70%). Son cristales angulares-subangulares sin orientación preferente y pueden sobrepasar los 3 mm de tamaño, aunque en general el tamaño es variable. De hecho, son estos megacristales los que establecen la división de los agregados del suelo. La matriz del suelo es pobre comparada con la micromasa observada en los perfiles evolucionados, y exhibe un color marrón rojizo indicativo de una mayor abundancia de compuestos férricos. La agregación de la microestructura es pobre, con fragmentos de suelo pequeños, poco acomodados y frecuentes huecos de empaquetamiento o planares en *zig-zag*. Los edaforrasgos que presentan estos perfiles son escasos. La **Fig. 20o** (a la misma escala que la **Fig. 20m** para su comparación) muestra un ejemplo de una sección delgada del horizonte A en las zonas estériles del depósito. El horizonte C, es muy similar al descrito para los perfiles en zonas de alta ley de la reserva minera de Aguablanca desde un punto de vista petrográfico y micromorfológico.

Figura 20. ►

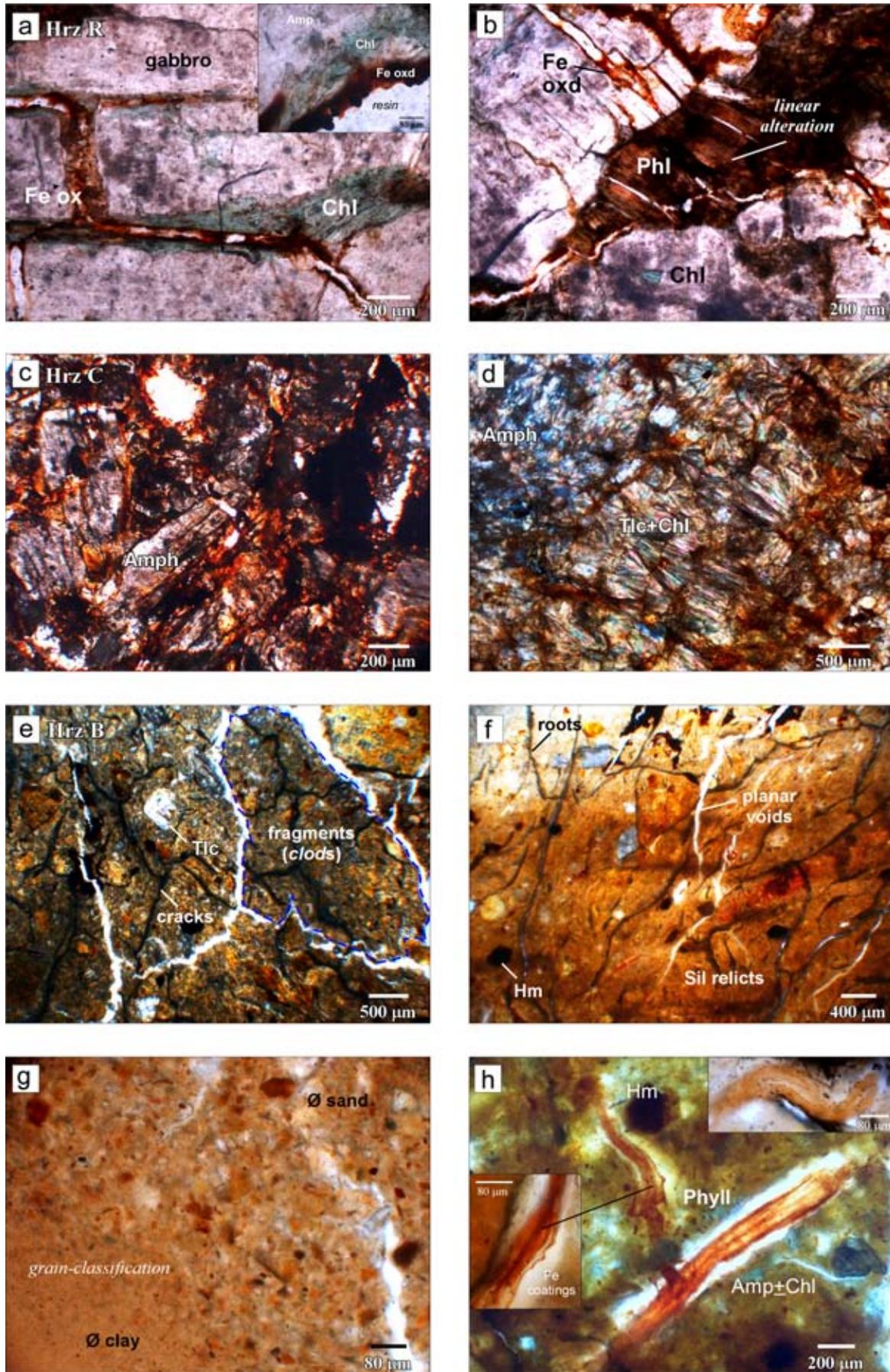


Figura 20 (cont).

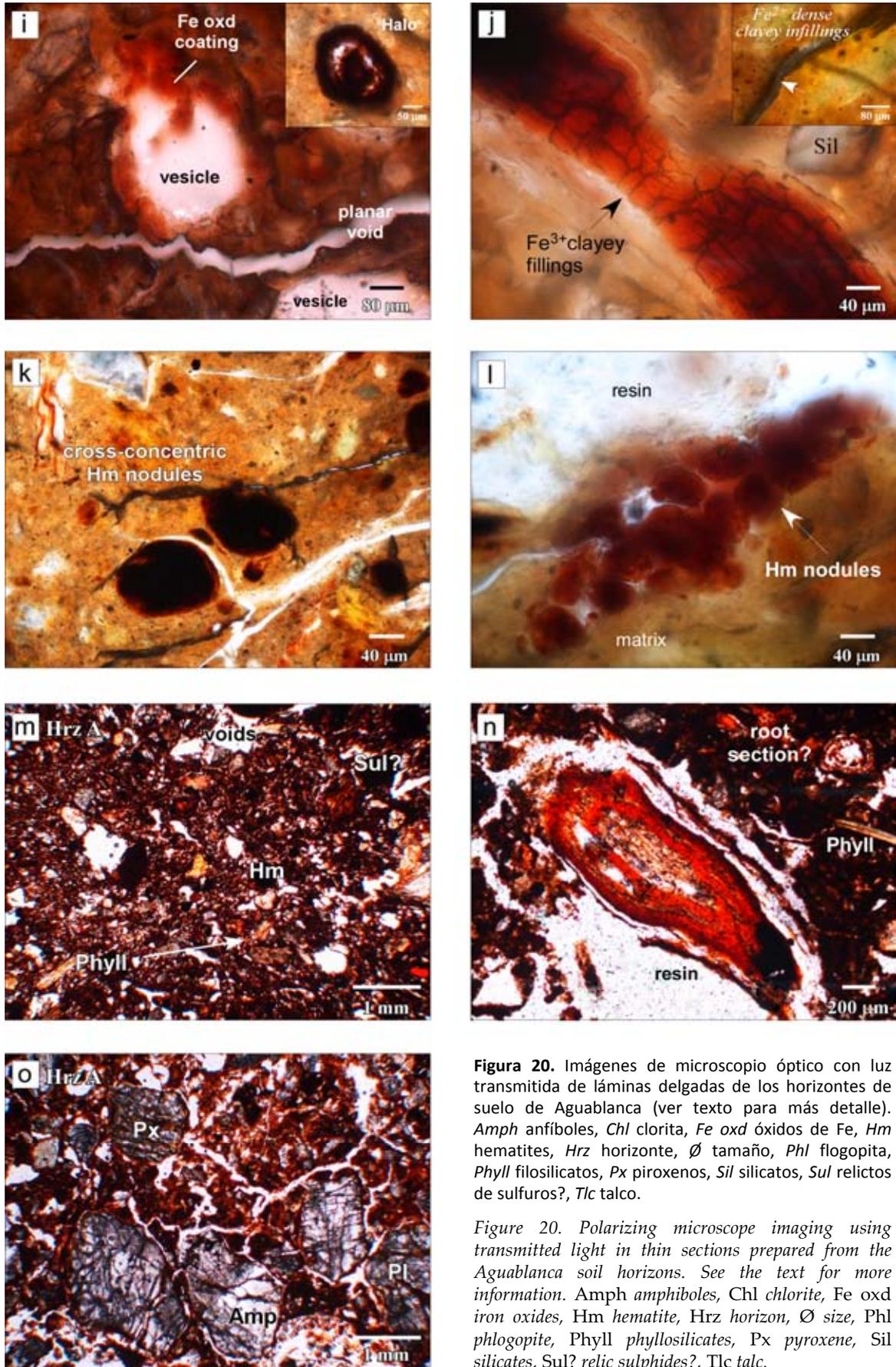


Figura 20. Imágenes de microscopio óptico con luz transmitida de láminas delgadas de los horizontes de suelo de Aguablanca (ver texto para más detalle). *Amph* anfíboles, *Chl* clorita, *Fe oxd* óxidos de Fe, *Hm* hematites, *Hrz* horizonte, \emptyset tamaño, *Phl* flogopita, *Phyll* filossilicatos, *Px* piroxenos, *Sil* silicatos, *Sul?* relictos de sulfuros?, *Tlc* talco.

Figure 20. Polarizing microscope imaging using transmitted light in thin sections prepared from the Aguablanca soil horizons. See the text for more information. *Amph* amphiboles, *Chl* chlorite, *Fe oxd* iron oxides, *Hm* hematite, *Hrz* horizon, \emptyset size, *Phl* phlogopite, *Phyll* phyllosilicates, *Px* pyroxene, *Sil* silicates, *Sul?* relic sulphides?, *Tlc* talc.

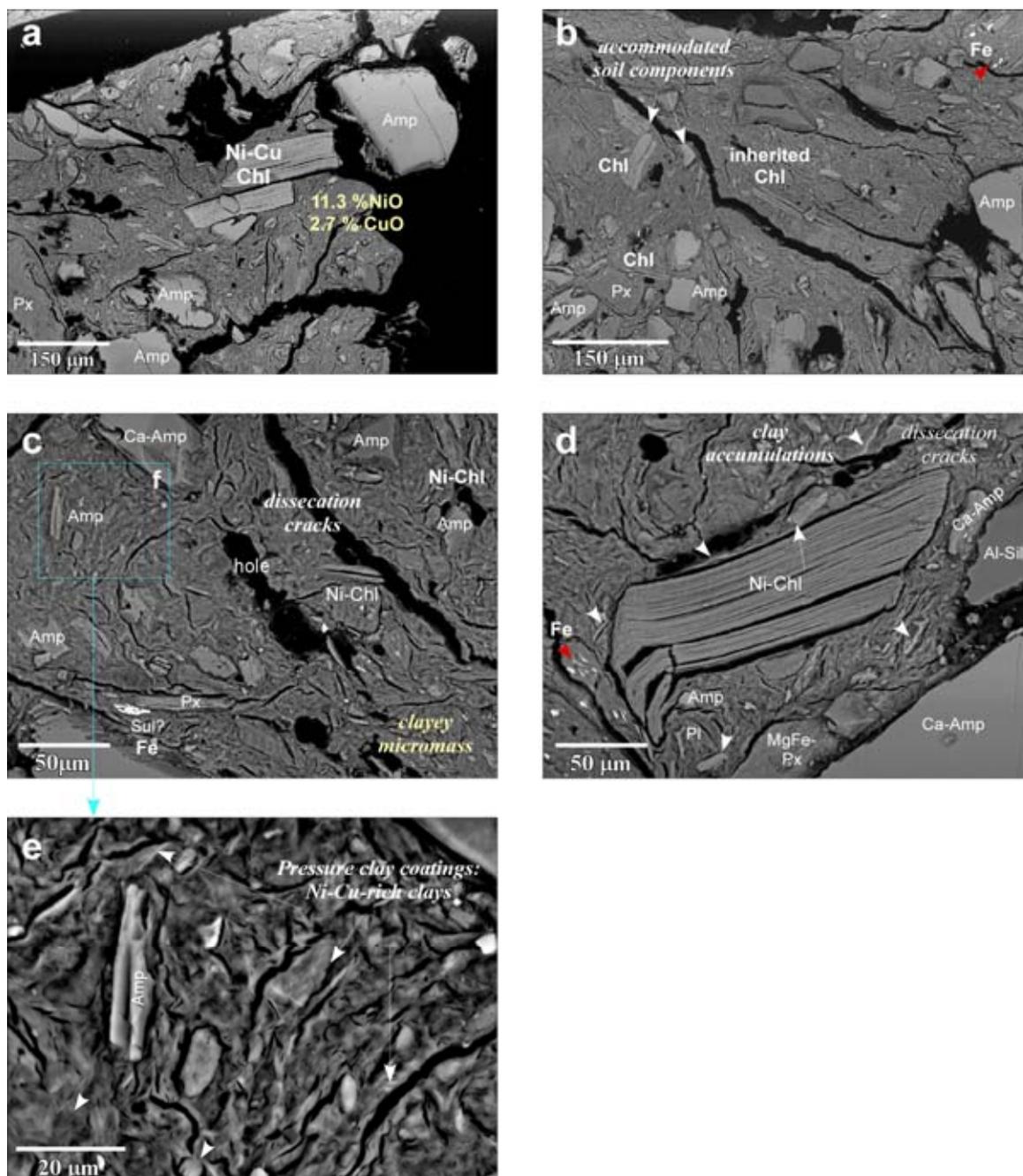


Figura 21. Imágenes BSE del horizonte diagnóstico B desarrollado sobre gabros en zonas de alta ley con mena irregular (perfil 4₁, Fig. 2). (a, b, c) Fragmentos de componentes minerales básicos embebidos en la matriz arcillosa del suelo con huecos planares (grietas), cavidades y vesículas esféricas de finas paredes. La microestructura del horizonte es porfídica abierta; (d) Filosilicatos heredados ricos en Ni y Cu; (e) Material arcilloso relleno de poros y fisuras de los agregados del suelo. Amp anfíboles, Chl clorita, Ens enstatita, ox óxidos, Pl plagioclasa, Phl flogopita, Phyll filosilicatos, Px piroxenos, Sil silicatos, Sul? relicto de sulfuro?, Tlc talco.

Figure 21. BSE images of the diagnostic B horizon over gabbros in ore-grade areas with irregular ore (profile 4₁, Fig. 2). (a, b, c) Coarse inherited mineral fragments included within a clayey soil matrix. The matrix has an open porphyric microstructure showing planar voids (dissection cracks), cavities, and spherical vesicles with smooth walls; (d) Inherited Ni-Cu rich phyllosilicates; (e) Clayey material coating pores and fissures of the soil aggregates. Amp amphiboles, Chl chlorite, Ens enstatite, ox oxides, Pl plagioclase, Phl phlogopite, Phyll phyllosilicates, Px pyroxenes, Sil silicates, Sul? relic sulphide?, Tlc talc.

7. GEOQUÍMICA

La geoquímica multielemental refleja una composición relativamente constante de los perfiles de suelo a través del depósito de Aguablanca, y con respecto a los acumulados gabronoríticos del Stock a partir de los cuáles se forman. La roca precursora de los perfiles, expuesta durante las labores mineras en Aguablanca (horizonte R), puede presentar ocasionalmente un grado muy incipiente de meteorización. Pero como se discute a continuación, la composición básica de los gabros muestreados en la *Unidad Gabronorítica* y de *Contacto* es muy similar a la obtenida en otros estudios para la roca fresca del Stock de Aguablanca (e.g. Casquet et al. 1980, 2001; Tornos et al 2006; **Tabla 10**). Las mayores diferencias composicionales en la vertical de los perfiles de suelo se observan entre los horizontes más superficiales (A y B), donde el proceso de meteorización es muy intenso, y el horizonte C (roca meteorizada) – R (roca fresca), con un menor grado de alteración. La composición media obtenida para estos horizontes en las zonas de baja y alta ley del depósito se presenta en la **Tabla 11** (la analítica completa se encuentra en el **Apéndice III.5**). Las tendencias composicionales observadas en las zonas de baja y alta ley se han representado en la **Fig. 22**, y se describen a continuación.

Tabla 10. Composición representativa de gabros, noritas y gabronoritas del Stock de Aguablanca.

Table 10. Representative composition of gabbros, norites and gabronorites from the Aguablanca Stock.

Sample	(1) Gabbronorite & norite			Sample	(2) Norite Gabbronorite Gabbro Contact Gabbro							(3) Gabbro (Contact Unit & Gabbronorite Unit)										
	C3	C19	C23		AG-159	AG-160	AB-37	AG-97	SO-32	AG-85	AG-213	Low-grade areas					Ore-grade areas					
(wt. %)				(wt. %)								(wt. %)	C-R horizon									
SiO ₂	48.64	56.57	53.34	SiO ₂	53.67	52.64	53.25	53.46	51.8	53.6	52.09	50.93	51.69	52.70	51.71	50.20	46.39	47.70	52.30	53.52	51.18	
Al ₂ O ₃	12.81	10.76	13.59	Al ₂ O ₃	7.24	9.17	10.22	8.1	13	9.95	13.7	10.86	11.71	11.78	20.60	13.01	15.17	16.09	17.23	16.21	13.55	
FeOt	8.81	7.46	7.11	FeOt	9.62	9.34	8.04	8.96	7.94	8.14	5.94	6.74	7.33	7.08	6.31	8.18	6.10	6.10	6.54	5.79	8.43	
MnO	0.16	0.14	0.14	MnO	0.19	0.18	0.19	0.22	0.16	0.18	0.12	0.15	0.16	0.14	0.09	0.16	0.28	0.58	0.09	0.10	0.13	
MgO	16.31	12.64	12.26	MgO	18.69	16.98	17.5	19.13	14	15.92	13.59	12.57	15.21	14.72	4.49	12.90	4.38	2.15	10.18	8.65	11.47	
CaO	7.75	8.30	9.11	CaO	6.12	7.01	7.04	6.08	8.71	6.65	8.75	11.20	8.38	8.09	8.41	7.83	13.33	17.81	2.23	1.86	9.37	
Na ₂ O	2.17	1.67	2.00	Na ₂ O	1.09	1.46	1.15	0.98	1.64	1.44	1.75	1.84	1.53	1.56	4.46	1.79	1.93	2.12	3.29	3.91	1.92	
K ₂ O	0.58	0.67	0.58	K ₂ O	0.59	0.65	0.54	0.56	0.52	0.74	0.89	0.68	1.39	1.04	1.34	0.38	0.14	0.16	2.23	2.13	0.82	
TiO ₂	0.52	0.42	0.47	TiO ₂	0.32	0.5	0.24	0.36	0.58	0.33	0.32	0.38	0.43	0.37	1.43	0.28	0.62	0.62	0.42	0.37	0.37	
P ₂ O ₅	0.20	0.08	0.33	P ₂ O ₅	0.02	0.07	0.02	0.03	0.04	0.09	0.02	0.02	0.07	0.06	0.59	0.02	0.13	0.14	0.02	0.02	0.08	
H ₂ O	2.03	1.07	0.91	LOI	1.38	0.96	0.93	1.13	0.93	2.41	2.18	4.19	2.90	3.40	2.21	1.96	9.37	6.29	7.96	7.62	2.41	
Total	99.99	99.79	99.85	Total	99.23	99.27	99.38	99.43	99.55	99.69	99.63	99.55	100.8	100.9	101.6	96.72	97.83	99.75	102.5	100.2	99.75	
S (wt.%)	0.20	0	0	S (wt.%)	0.05	0.09	0.06	0.09	(*)	(*)	(*)	0.04	0.23	0.21	0.22	0.07	0.09	0.11	0.07	0.08	1.08	
Ni (ppm)	515	351	317	Ni (ppm)	454	431	419	545	292	348	444	336	490	354	110	315	5102	3189	1899	2231	4578	
Cu	109	24	10	Cu	60	67	66	122	66	61	407	266	59	56	97	54	615	504	1046	1149	3574	
Co	75	57	57	Co	60	61	63	68	58	64	64	697	58	57	35	62	41	39	153	165	116	
Cr	1200	837	738	Cr	1473	1252	1176	1394	880	1110	1084	659	1016	1015	117	856	84	72	460	401	699	
Rb	17	27	18	Rb	22	21	22	22	25	31	36	23	42	35	38	10	7	8	56	61	25	
Sr	235	266	311	Sr	154	213	219	170	319	260	278	312	316	260	651	298	109	83	284	325	342	
Ba	423	171	462	Ba	144	160	98	129	211	174	206	129	416	224	311	95	40	58	437	536	253	
Zn	90	45	117	Zn	70	57	54	66	93	73	38	43	51	53	16	58	126	68	74	78	55	
Pb	—	—	—	Pb	8	5	10	7	3	5	10	10	4	4	1	2	13	14	53	68	18	

— not given, (*) Concentration included in LOI

(1) Data from Casquet et al. (2001); (2) Data from Tornos et al. (2006); (3) Data from this study. Numbering of the samples refers to the soil profiles sampled, as indicated in Fig. 2.

Tabla 11. Geoquímica de los perfiles de suelo en la reserva minera de Aguablanca. La analítica completa se presenta en el **Apéndice III.5.**
Table 11. Soil Geochemistry in the Aguablanca mineral reserve. Complete data are available in the **Appendix III.5.**

Prof Horz	n	(wt. %)										(ppm)													
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	ΣOx	S	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ba	Pb	
1	Ah C R	(3)	48.27	11.61	11.87	0.17	12.79	5.91	0.96	0.35	0.50	0.05	9.91	102.38	828	1207	131	575	291	63	13	13	123	106	14
		(2)	48.80	8.47	12.03	0.18	16.16	5.60	0.73	0.18	0.37	0.03	7.63	100.17	689	1372	160	538	108	71	2	7	102	82	10
		(2)	51.91	10.09	9.86	0.16	17.66	7.42	0.94	0.29	0.29	0.03	3.94	102.58	300	1247	274	480	86	66	2	10	194	89	10
2	Ah C R	(1)	50.53	10.77	7.43	0.15	12.47	11.11	1.82	0.67	0.38	0.02	4.19	99.55	367	659	697	336	266	43	0	23	312	129	10
		(2)	47.84	14.67	10.02	0.13	9.76	4.00	0.91	0.54	0.46	0.04	12.06	100.43	847	1075	115	2091	1616	48	9	21	129	141	15
		(2)	46.84	15.17	11.85	0.23	8.19	4.64	1.05	0.91	0.63	0.06	10.25	99.82	848	1020	156	2483	2500	59	16	40	152	249	20
3 ₂	C R	(2)	50.06	12.97	8.54	0.13	13.18	6.63	1.13	0.47	0.34	0.03	7.35	100.81	942	976	67	862	400	50	4	16	205	125	6
		(3)	51.63	14.58	7.62	0.13	11.38	8.23	2.50	1.25	0.74	0.24	2.84	101.12	2207	716	50	318	71	40	4	38	409	317	3
		(1)	45.6	15.57	11.92	0.16	8.48	4.66	0.84	0.37	0.88	0.04	10.19	98.73	660	1038	71	432	154	55	4	15	144	134	10
4 ₁	Ah ₁ Ah ₂ B _{lg} C	(1)	49.3	13.09	9.66	0.14	12.57	8.02	1.93	0.32	0.98	0.04	2.41	98.48	901	797	58	296	61	0	0	4	317	89	4
		(1)	49.7	12.89	9.00	0.15	12.78	7.76	1.77	0.38	0.28	0.02	1.96	96.76	721	856	62	315	54	58	2	10	298	95	2
		(2)	47.85	13.75	11.95	0.25	9.05	5.05	1.45	0.85	0.65	0.10	8.67	99.53	1260	1064	287	3140	2260	64	27	37	186	264	4
5	A B _{lg} C C-R	(1)	46.80	13.00	13.00	0.20	9.60	4.10	1.00	0.70	0.50	0.10	10.50	99.40	2694	1090	171	4738	2959	74	28	28	143	206	9
		(3)	47.07	11.77	12.73	0.13	9.27	2.50	0.53	0.33	0.40	0.00	14.12	98.81	3263	1425	130	5944	3572	83	23	16	80	141	0
		(3)	49.95	7.92	10.74	0.18	16.83	3.08	0.44	0.21	0.32	0.01	8.84	98.75	1903	1557	151	4620	921	74	12	9	55	83	6
6	A B _{lg} C R	(1)	53.75	14.78	9.16	0.21	2.71	6.42	2.15	2.07	0.79	0.11	7.77	99.93	742	270	201	694	450	53	30	69	369	526	28
		(2)	54.28	15.42	9.31	0.17	2.74	5.16	2.24	1.73	0.76	0.07	8.37	100.23	934	246	122	1381	650	64	36	55	312	414	32
		(2)	54.20	15.70	8.82	0.08	4.60	0.98	2.86	1.35	0.95	0.06	10.54	100.14	1368	255	185	6175	1677	278	66	40	147	187	110
7	A B _{lg} C R	(1)	51.59	16.70	7.12	0.25	2.80	10.24	2.35	1.09	0.77	0.12	8.27	101.31	954	123	65	3212	822	89	31	24	174	273	19
		(2)	46.70	15.52	6.73	0.43	3.24	15.46	2.01	0.15	0.61	0.13	7.83	98.79	1013	78	40	4146	559	97	15	7	96	49	13
		(3)	46.91	14.31	13.50	0.22	7.60	5.96	1.30	1.25	0.63	0.12	10.01	101.80	1439	823	198	2828	3615	64	27	46	201	315	27
8	A B _{lg} C R	(2)	45.30	13.78	12.51	0.20	9.98	5.75	1.35	0.86	0.61	0.09	10.17	100.60	1965	1048	150	3095	3892	59	16	37	198	203	26
		(3)	48.05	12.32	11.97	0.14	10.73	3.75	1.22	0.32	0.46	0.03	11.58	100.56	754	1220	133	4296	4494	72	15	15	90	93	19
		(1)	51.90	17.10	7.22	0.09	10.10	2.21	3.27	2.21	0.42	0.02	7.96	102.48	704	460	153	1899	1046	74	5	56	284	437	53
9	A B _{lg} C R	(1)	53.15	16.10	6.39	0.10	8.59	1.85	3.88	2.12	0.37	0.02	7.62	100.18	813	401	165	2231	1149	78	5	61	325	536	68
		(2)	45.25	14.15	11.72	0.28	9.31	3.58	1.25	0.69	0.50	0.05	13.73	100.51	1889	980	213	4229	2968	81	44	31	150	250	42
		(4)	43.10	11.78	13.96	0.37	12.32	2.73	0.50	0.37	0.43	0.03	13.90	99.48	938	1100	358	7764	5917	125	40	43	94	204	60
10	A B _{lg} C R	(2)	39.73	3.04	20.92	0.23	15.40	5.57	0.28	0.20	0.24	0.04	11.66	97.31	26307	1773	453	16128	6792	92	7	7	39	1436	15
		(2)	42.68	9.16	19.26	0.26	9.20	3.24	0.36	0.26	0.43	0.04	16.49	101.36	1391	1355	405	8851	7009	128	41	14	52	109	29
		(2)	39.93	3.05	28.99	0.12	5.88	2.24	0.21	0.10	0.25	0.03	18.04	98.84	1606	2413	432	11477	6838	91	0	5	35	80	19
11	A B _{lg} C R	(1)	49.85	10.64	11.72	0.24	16.42	4.05	0.65	0.32	0.36	0.02	7.89	102.15	2106	1555	464	6688	4513	87	4	9	91	94	7
		(1)	50.69	13.43	9.28	0.13	11.36	9.28	1.90	0.81	0.37	0.08	2.41	99.75	10765	699	116	4578	3574	55	5	25	342	253	18
		(1)	49.7	12.89	9.00	0.15	12.78	7.76	1.77	0.38	0.28	0.02	1.96	96.76	721	856	62	315	54	58	2	10	298	95	2

Horz soil horizon, n number of samples analyzed, Prof profile (the numbering is given as in Fig. 2)

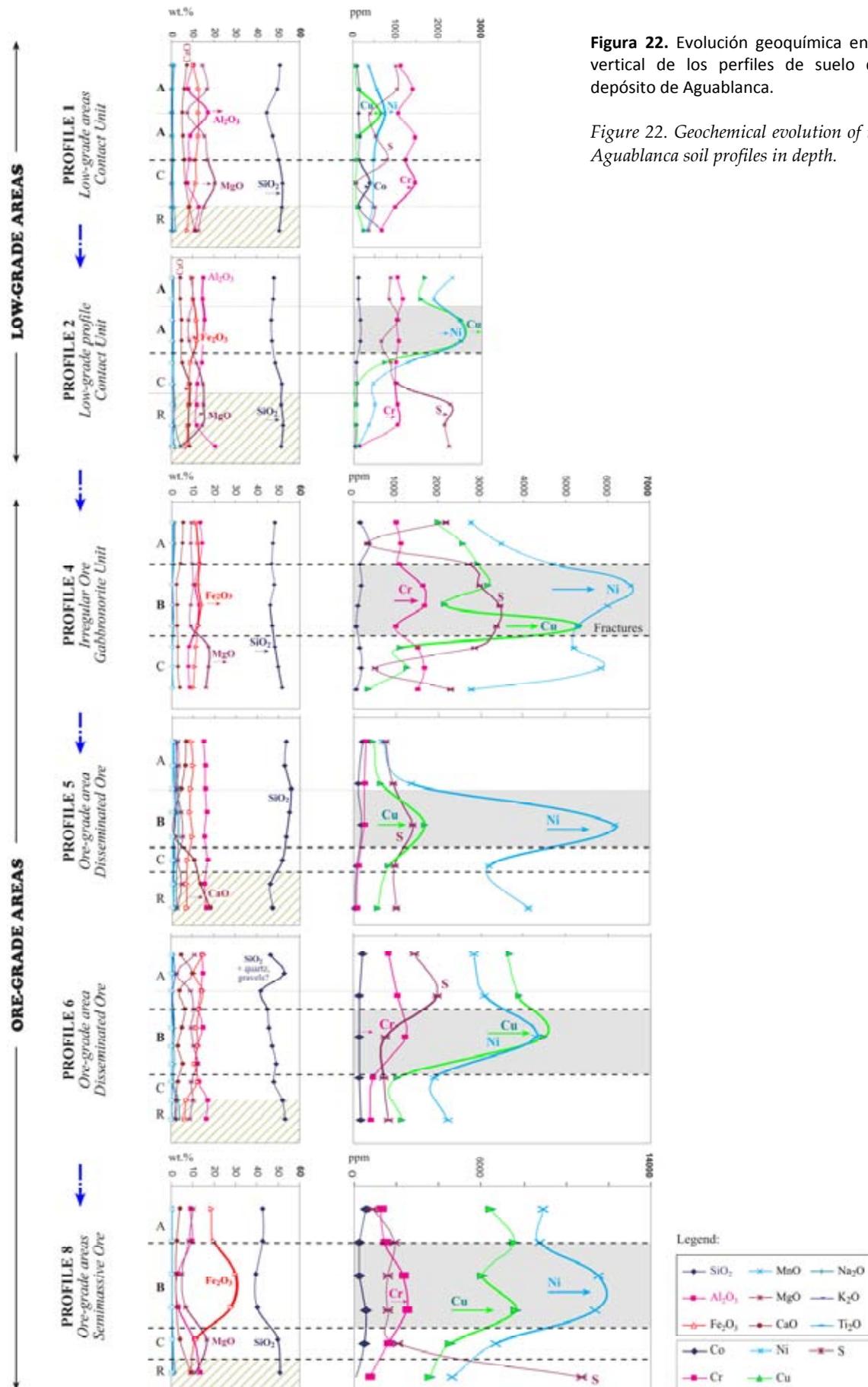


Figura 22. Evolución geoquímica en la vertical de los perfiles de suelo del depósito de Aguablanca.

Figure 22. Geochemical evolution of the Aguablanca soil profiles in depth.

PERFILES EN ZONAS DE BAJA LEY (ACR)

El horizonte R en las zonas de baja ley está formado por gabros con un contenido elevado de SiO₂ [50.2–52.7 wt.%]; moderado de MgO (media de 12 wt.%, CaO (8.8 wt.%) y FeO (7.1 wt.%); y bajo de MnO (0.14 wt.%) y álcalis (Na₂O+K₂O= 3.2 wt.%) (**Tabla 10**). La concentración media en alúmina es más elevada (13.6 wt.%), mientras que la de TiO₂ y P₂O₅ es muy baja (≤ 0.6 wt.%). En cuanto a los elementos traza en la roca, como sucede en todo el depósito, los más abundantes son Ni, Cu y Cr (**Tabla 11**). Las rocas en zonas de baja ley tienen un contenido medio de Ni y Cu bajo (~ 430 ppm), similar al del Cr (~ 500 ppm). El Co, como elemento asociado de interés, presenta una concentración más baja (~181 ppm), al igual que Sr, Ba, Zn, Pb o las tierras raras (REE ≤ 55 ppm). Por su parte, el S es escaso [0.04–0.23 wt.%] y no aparece bien correlacionado con los metales base (e.g. $r_{Ni/S} = -0.08$, $r_{Cu/S} = 0.1$; $r_{Fe/S} = -0.3$). De éstos, el Ni presenta una buena correlación positiva con Cr, Mg, Mn y Fe ($r = 0.5$ – 0.93), mientras que el Cu sólo presenta una buena correlación con el Co ($r \sim 0.97$). El Fe, además de con el Ni, está bien correlacionado con Mn, Mg, Zn y Cr, mientras que el Zn y Pb presentan correlaciones más aleatorias. Algunas de estas características composicionales del material parental varían en los horizontes meteorizados que forman el suelo, especialmente en el horizonte A superficial.

Los horizontes de suelo (A, C) en zonas de baja ley reflejan una pérdida importante de componentes mayores respecto al material parental (R). Se observa un lavado moderado de SiO₂ (media de 48.7 wt.%, desviación estándar $\sigma = \pm 2.3$) y CaO (5.8 wt.%, $\pm 1.5 \sigma$), y más ligero de MgO (11.5 wt.%), especialmente en el horizonte A. El lavado más intenso tiene lugar para los álcalis (sobre todo para el Na₂O), que presentan una concentración media de ≤ 2.4 wt.% y mínima de 0.8 wt.%. El Fe₂O₃ es el único compuesto que refleja un aumento hacia la superficie del perfil (desde un 7.85 wt.% en la roca, hasta un 12 wt.% Fe₂O₃ en el suelo; **Tabla 11**). Hay que señalar que los valores máximos de Fe₂O₃ se suelen registrar en la base del horizonte A y no en la parte más superficial. El resto de compuestos mayores son más constantes en la vertical del suelo, como es el caso del MnO y especialmente Al₂O₃, TiO₂ y P₂O₅, que se comportan de forma relativamente inmóvil.

Al contrario de lo que sucede con gran parte de los compuestos mayores, algunos elementos traza de interés como Ni, Cu y en menor medida Co y As, se encuentran relativamente enriquecidos en el horizonte superficial A. Este horizonte presenta medias de 2300 ppm Ni, 2050 ppm Cu, 135 ppm Co y 10 ppm As. Sin embargo, estas concentraciones decrecen bruscamente en el horizonte C infrayacente (Ni < 500 ppm, Cu < 160 ppm, Co < 70 ppm de Co y As < 3 ppm. La tendencia opuesta (pérdida en la parte alta del perfil) sólo se observa para elementos menores como S (753 ppm), Sr (212 ppm) y Ba (154 ppm). Otros elementos de interés no describen una tendencia definida en la vertical y mantienen una concentración relativamente constante respecto al horizonte R. Es el caso del Cr (1220 ppm) y elementos muy minoritarios como Zn, Pb o las REE (≤ 65 ppm).

La **Tabla 12** muestra la correlación estadística de los principales elementos traza detectados en los regolitos de la reserva minera. Como se observa para las zonas de baja ley (**Tabla 12a**), el S no está correlacionado positivamente con ningún elemento, incluidos los metales base, aunque Ni y Cu aparecen correlacionados ($r_{Ni/Cu} = 0.98$). El Fe tampoco aparece bien correlacionado con Ni,

Cu, Co o As. Estudiando por separado las muestras del horizonte A (Tabla 12b) se observa una relación similar entre los elementos traza excepto para el Co, que no se correlaciona con los otros elementos. Tanto en la vertical de los perfiles, como en propio horizonte A, el Ni y Cu presentan una aceptable correlación negativa con Mg y Ca ($r = -0.7$), y más pobre con el Si ($r = -0.5$).

Tabla 12. Producto de correlación de Pearson para los principales elementos traza tanto en la profundidad de los perfiles de suelo, como en los horizontes destacados de cada zona muestreada a través del depósito de Aguablanca. En negrita se dan las correlaciones más destacadas.

Table 12. Pearson's correlation products of the main trace elements within both the complete soil profiles and the outstanding horizons in the different areas studied throughout the Aguablanca mineral reserve. Significant correlations are in bold.

(A) LOW-GRADE PROFILES (Profile 1-3) (n=15)											(B) A horizon (Profile 1-3) (n=10)										
	S	Ni	Cu	Co	Cr	As	Pb	Zn	Sr	Ba		S	Ni	Cu	Co	Cr	As	Pb	Zn	Sr	Ba
S	1										S	1									
Ni	0.19	1									Ni	0.15	1								
Cu	0.18	0.98	1								Cu	0.11	0.98	1							
Co	-0.71	-0.03	-0.03	1							Co	-0.12	0.20	0.22	1						
Cr	-0.40	-0.24	-0.29	0.70	1						Cr	-0.02	-0.56	-0.61	0.48	1					
As	-0.08	0.54	0.62	-0.03	-0.18	1					As	-0.37	0.40	0.51	0.16	-0.56	1				
Pb	-0.09	0.66	0.74	0.13	0.03	0.85	1				Pb	-0.16	0.64	0.75	0.20	-0.54	0.86	1			
Zn	-0.39	-0.33	-0.31	0.70	0.88	-0.18	0.01	1			Zn	-0.01	-0.55	-0.53	0.60	0.83	-0.41	-0.47	1		
Sr	0.27	-0.27	-0.22	-0.36	-0.66	-0.42	-0.48	-0.43	1		Sr	0.51	0.23	0.26	-0.51	-0.62	-0.01	0.11	-0.38	1	
Ba	0.34	0.80	0.87	-0.21	-0.46	0.52	0.64	-0.31	0.05	1	Ba	0.21	0.82	0.89	0.07	-0.69	0.46	0.70	-0.43	0.52	1

(C) ORE-GRADE PROFILES (Profile 4-8) (n=36 samples)											(D) B horizon (Profile 4-8) (n=14)										
	S	Ni	Cu	Co	Cr	As	Pb	Zn	Sr	Ba		S	Ni	Cu	Co	Cr	As	Pb	Zn	Sr	Ba
S	1										S	1									
Ni	0.62	1									Ni	-0.02	1								
Cu	0.12	0.69	1								Cu	-0.28	0.59	1							
Co	0.29	0.67	0.59	1							Co	-0.28	0.72	0.64	1						
Cr	0.25	0.67	0.60	0.46	1						Cr	0.21	0.61	0.56	0.36	1					
As	-0.23	-0.19	-0.18	-0.02	-0.61	1					As	-0.19	-0.24	-0.50	-0.08	-0.88	1				
Pb	-0.17	0.02	0.02	0.11	-0.47	0.69	1				Pb	-0.45	0.06	-0.25	0.25	-0.69	0.86	1			
Zn	-0.07	0.29	0.14	0.21	-0.18	0.62	0.78	1			Zn	-0.10	0.03	-0.47	0.03	-0.67	0.81	0.89	1		
Sr	-0.27	-0.70	-0.59	-0.35	-0.78	0.22	0.17	-0.20	1		Sr	-0.25	-0.53	-0.48	-0.28	-0.92	0.83	0.66	0.62	1	
Ba	0.61	0.41	0.20	0.24	0.00	-0.17	-0.03	-0.04	0.14	1	Ba	-0.04	-0.01	-0.15	0.03	-0.54	0.72	0.51	0.50	0.49	1

PERFILES EN ZONAS DE ALTA LEY (ABCR)

El horizonte R en la Unidad Gabronorítica tiene un contenido en compuestos mayores similar al de la Unidad de Contacto (Tabla 10). Decrecen sensiblemente el SiO₂ (media de 50.22 wt.%), MgO (7.3 wt.%), FeO (6.6 wt.%), TiO₂ (0.48 wt.%) y P₂O₅ (0.08 wt.%). El CaO se mantiene (8.9 wt.%), y sólo se incrementan la alúmina (15.7 wt.%) y MnO (0.3 wt.%). La mayor diferencia observada recae en el contenido en metales base y elementos asociados. Las rocas en zonas de alta ley presentan más Ni y Cu (medias 3400 y 1380 ppm, respectivamente) y algo más de Zn y Pb (80 y 33 ppm, respectivamente). Sin embargo, registran un menor contenido medio de Cr (< 350 ppm) y Co (< 100 ppm). Los valores de Rb, Sr, Ba y REE (≤ 130 ppm), son similares a los detectados en zonas de baja ley. La concentración media de S (0.29 wt.% S, ± 0.44 σ) duplica la detectada en las zonas de baja ley, llegando de manera anecdótica hasta un 1 wt.% S (Tabla 10). En esta ocasión, el S aparece correlacionado con el Cu ($r_{Cu/S} = 0.97$) y Fe ($r_{Fe/S} = 0.96$), pero no con

Ni o Co. De hecho, el Ni no aparece correlacionado con el resto de elementos, mientras que el Co presenta una correlación positiva con Si ($r= 0.98$), Mg ($r= 0.83$), Na ($r= 0.82$) y K ($r= 0.95$) y otros elementos traza como Rb, Sr, Ba y Pb.

Los horizontes de suelo (A, B, C) en zonas de alta ley muestran un comportamiento de los compuestos mayores más variable que el observado en zonas de baja ley. El SiO_2 (media de 47 wt.%) presenta un lavado mucho más intenso en la parte alta de los perfiles, con una pérdida puntual de más del 8 wt.% SiO_2 . Se mantiene el lavado de CaO (4.02 wt.%) y en menor medida de MgO (9.6 wt.%). El contenido medio de álcalis en el suelo (≤ 1.75 wt.%) es inferior al del horizonte R. Sin embargo, la mayoría de los perfiles muestra un importante enriquecimiento en álcalis a media altura (**Tabla 11**), que es muy acusado en el horizonte B (hasta 4.7 wt.% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$). Lo mismo sucede con el Fe_2O_3 , que presenta valores más altos en el suelo (13.6 wt.%) que en la roca fresca (6.6 wt.%), y que son especialmente altos en el horizonte B (hasta 30 wt.%). Los contenidos medios en MnO (0.21 wt.%), Al_2O_3 (11.6 wt.%), TiO_2 (0.51 wt.%) y P_2O_5 (0.05 wt.%) se mantienen relativamente constantes en la profundidad del suelo y con respecto al horizonte R, mientras que la alúmina y P_2O_5 decrecen ligeramente.

El contenido medio de Ni, Cu y Co en los suelos de alta ley (horizontes A, B, C) es siempre superior al de los gabros (R). Los suelos contienen una media de 5800 ppm en Ni ($\pm 3600 \sigma$), 3700 ppm en Cu ($\pm 2500 \sigma$), 1135 ppm en Cr ($\pm 573 \sigma$) y 241 ppm en Co ($\pm 145 \sigma$), para un contenido medio en S de 0.29 wt.% ($\pm 0.6 \sigma$) que describe una tendencia general de pérdida a techo del perfil (**Tabla 11**). Otros elementos como Rb, Sr, Ba, Pb o Zn reflejan concentraciones muy bajas y en general inferiores a las de la roca fresca (**Tabla 11**). Los contenidos elevados (y variables) de Ni y Cu en la vertical del suelo son el resultado de su notable enriquecimiento en el horizonte B, donde exceden en más de 2000 ppm el valor medio registrado en los horizontes supra e infrayacente (A y C). Por el contrario, el horizonte A suele reflejar un pérdida generalizada de metales (ver **Tabla 11** y **Apéndice III.5**), de tal forma que el techo de los perfiles en zonas de alta ley presenta contenidos medios marcadamente inferiores de Ni y Cu (≤ 0.36 wt.%), Co (220 ppm) y S (0.15 wt.%) respecto al resto de horizontes.

El horizonte B medio contiene hasta un 1.15 wt.% Ni ($\pm 0.2 \sigma$) y 0.77 wt.% Cu ($\pm 0.18 \sigma$), denotando un fuerte enriquecimiento en estos dos elementos (ver **Fig. 22**). También muestra un enriquecimiento moderado de Co (hasta 590 ppm) y Cr (hasta 2500 ppm). Por el contrario, el S es muy inferior al detectado en los otros horizontes (media de 0.15 wt.%). Al igual que en el horizonte R (**Tabla 10**), la presencia de Rb, Sr, Ba, As, Pb o Zn es despreciable (< 270 ppm). Como se observa en la **Tabla 12**, el S del horizonte B no está bien correlacionado con los metales base o Co. Níquel, Cu y Co aparecen correlacionados entre sí ($r \sim 0.6-0.7$) y con el Fe ($r \sim 0.6-0.8$). El Co además aparece correlacionado positivamente con el Mn ($r \sim 0.62$). Hay que destacar que el Ni, Cu y en menor medida el Co, están en general inversamente correlacionados con gran parte de los elementos mayores (especialmente con Si, Al, Na, K; $r = -0.6 - -0.87$). Estas correlaciones negativas son siempre mejores para el Cu que para el Ni.

EN RESUMEN, las características descritas sugieren un comportamiento geoquímico desigual en los dos tipos de suelos formados en la reserva minera de Aguablanca (**Fig. 22**).

► **Zonas de baja ley:** En cuanto a los elementos mayores, presentan un lavado gradual de Na, K, Si, Ca y Mg que afecta a toda la profundidad del perfil. El Fe es el único elemento que aumenta hacia superficie. En cuanto a los elementos menores de interés, la concentración de Ni y Cu es pobre y no asociable a la presencia de sulfuros, ya que el contenido en S es bajo en toda la profundidad del perfil y aparece mal correlacionado con los metales base. Sin embargo, el horizonte A más superficial muestra un enriquecimiento relativo en Ni, Cu, (Co) en todos los perfiles. Esto podría indicar la incorporación tardía de metales en relación a la disolución de mena adyacente (*ore breccia*), pero no como residuo del enriquecimiento de la roca madre meteorizada. Teniendo en cuenta las relaciones lineales entre elementos, parece que Ni y Cu podrían estar más favorablemente asociados a silicatos que a óxidos de Fe en estos puntos.

⇒ **Relativo aporte externo de Ni y Cu en la parte superficial de los perfiles, pero contenidos en general pobres y asociados a silicatos.**

► **Zonas de alta ley:** Muestran un lavado moderado de elementos mayores restringido a la parte alta del horizonte A. Sin embargo, tanto la base de este horizonte A, como el horizonte B infrayacente, presentan un incremento importante en álcalis, Mg y Ca. Esta tendencia puede explicarse por la mayor presencia de arcillas en estos niveles (ver **Tabla 7**), que favorecerían la saturación de bases e impedirían su pérdida progresiva. El suelo en zonas de alta ley presenta concentraciones elevadas de Ni, Cu, Co y Cr para una concentración de S muy inferior, mal correlacionada y que refleja una lixiviación en la vertical del suelo. En este caso, el techo de los perfiles presenta una pérdida sistemática de metales, y el máximo enriquecimiento tiene lugar en el horizonte infrayacente arcilloso B_{tg} (hasta 1.1 wt.% Ni y 0.8 wt.% Cu). Aquí, el Ni, Cu y Co aparecen bien correlacionados entre sí y con el Fe, Mn, Si, Al y álcalis, pero no con el S. Este horizonte B representa la mayor acumulación de Fe y silicatos heredados y neoforzados de estos perfiles. Esto sugiere que los metales podrían asociarse más favorablemente a estos compuestos.

⇒ **Aporte externo de Ni y Cu, y de la roca meteorizada infrayacente. Los metales quedan favorablemente concentrados en el horizonte B, asociados a silicatos y óxidos de Fe ± Mn.**

8. DISCUSIÓN

La mineralización en el depósito de Aguablanca consiste en gran medida en una diseminación de sulfuros a través de litologías gabroicas (Río Narcea Recursos SA 2003, 2009; Tornos et al. 2006). Esta dispersión de los sulfuros en la roca no favorece el desarrollo extensivo del gossan sobre el depósito. De hecho, como se ha descrito en el **Capítulo II**, los afloramientos de gossan están circunscritos a las zonas superficiales de la brecha magmática (*ore breccia*) donde se localiza la mineralización masiva. Así, la alteración supergénica en las áreas que rodean a la brecha se limita más bien a la formación de cubiertas ferruginosas derivadas del proceso de meteorización de los gabros encajantes. Esta alteración no supera los 30 m de profundidad, pero en las zonas superficiales más meteorizadas ha formado perfiles de suelo residual de espesor

moderado (< 6 m). Estos perfiles presentan una división de horizontes y unas características texturales y químicas propias, que al igual que los afloramientos de gossan, los convierten en testigos e indicadores de la mineralización económica.

Los perfiles de suelo desarrollados en Aguablanca se pueden definir como:

- 1) **Intrazonales**. Se desarrollan bajo unas condiciones en las que predominan los factores edafogenéticos pasivos, como son la naturaleza de la roca madre o la pendiente del terreno, pero no están intensamente condicionados por otros procesos formadores como son el clima (son *aclimáticos*) o la actividad de organismos.
- 2) **Moderadamente evolucionados**. Presentan perfiles bastante uniformes, con poca diversidad de horizontes debido a la escasa actividad de los procesos edáficos. Y sobre todo, debido a la naturaleza resistente del material original, que ralentiza el efecto de los procesos formadores del suelo. Sin embargo, se ha visto que los perfiles en las zonas de alta ley son más evolucionados (*Luvisoles epigléricos*) que los desarrollados en las zonas estériles o de baja ley del depósito (*Leptosoles eútricos*).
- 3) **Residuales**. Su composición se relaciona directamente con la composición de las rocas infrayacentes.
- 4) **De grado medio de alteración**. Estos suelos están compuestos por minerales que pueden resistir en parte las condiciones de lixiviación del medio, que no reducen la sílice u otros macroelementos de forma generalizada. No obstante, se dan algunas excepciones en el horizonte superficial A, más lavado, donde decrece la presencia de ciertos minerales menos estables.

Como se ha mostrado en este capítulo, el horizonte diagnóstico B formado en la parte media de los perfiles en zonas de alta ley, ejerce de trampa para los metales base que son liberados con la alteración progresiva de la mineralización de sulfuros en el depósito. Por su contenido en metales base respecto a los horizontes infra- y suprayacentes, y por su ubicación respecto a los cuerpos mineralizados, este horizonte B puede considerarse un nivel guía de la mineralización económica. Sus posibles condiciones de formación se discuten a continuación.

8.1. FORMACIÓN DEL HORIZONTE DIAGNÓSTICO B_{tg}

Como se ha descrito previamente, el horizonte B en los suelos residuales de Aguablanca se ha formado *in situ* por la meteorización química y física del gabbro encajante de la mineralización. Este horizonte B presenta una fuerte ganancia de material, derivada de la desintegración del horizonte C infrayacente, así como de la precipitación de sus componentes más solubles, gracias a procesos como: circulación de aguas subterráneas, ascenso del agua por capilaridad, evaporación, y especialmente en este caso, humectación. Pero además, el horizonte B refleja cambios en la coloración, textura, estructura y consistencia respecto al resto de horizontes en la vertical de los perfiles. Éstos son rasgos indicativos de procesos de lixiviación y arrastre de material desde los horizontes superficiales u otros puntos adyacentes, y su posterior acumulación a esta profundidad del perfil. Así, parece que los procesos de *eluvación* (lavado de sustancias desde los horizontes

superiores hacia los inferiores del perfil) – *iluvación* (acumulación de dichas sustancias), también han intervenido de forma importante en su desarrollo.

Procesos a la escala del depósito

La **lixiviación** de las zonas más superficiales de un depósito y la **acumulación** de elementos en niveles inferiores como los horizontes de tipo B, son procesos típicos de taludes estabilizados que tienen un drenaje moderado. Este drenaje se favorece principalmente de una topografía inclinada y de la textura gruesa de los agregados del suelo que permitirá una fácil percolación de las soluciones (Dorronsoro 1998, <http://www.edafologia.net>; Ollier & Collin 1996). Como se ha descrito en este capítulo, ambas características son favorables en el área de estudio (**Fig. 23**).

La formación del horizonte B subsuperficial también se favorece de estados de **humectación variable** del perfil del suelo. Es necesario que el material precursor pase por unas etapas húmedas intensas, para que haya un exceso de agua de gravedad que se infiltre a través del material, y episodios posteriores de sequedad, importantes para la total desecación de los macroporos del horizonte. Como se observó en las campañas de campo y queda reflejado en los agregados de suelo, los perfiles en Aguablanca han sido sometidos a periodos intermitentes de humectación-sequedad. En época de lluvia, el horizonte B queda saturado en agua, favoreciendo la desintegración del gabra a favor de zonas de debilidad. En cambio, en las épocas secas de verano, aparece cuarteado y da lugar a una estructura externa poliédrica en bloques angulares que delimitan los agregados del suelo. La presencia de **minerales meteorizables** (fases inestables en la mineralogía del material de partida) es igualmente necesaria para la formación de minerales de la arcilla en cantidades significativas, los cuáles se acumularán en el horizonte B favoreciendo su textura y progresivo desarrollo.

Por otro lado, el contacto neto del horizonte B con las litologías gabraicas infrayacentes, y en zonas de taludes estabilizados, da una idea de la escasa actuación que han tenido los procesos de **erosión** y posterior **transporte mecánico** a la escala del depósito. Los horizontes de suelo no reflejan un aporte de material externo significativo que haya supuesto una reorganización del perfil. Por el contrario, sus características denotan un carácter autóctono.

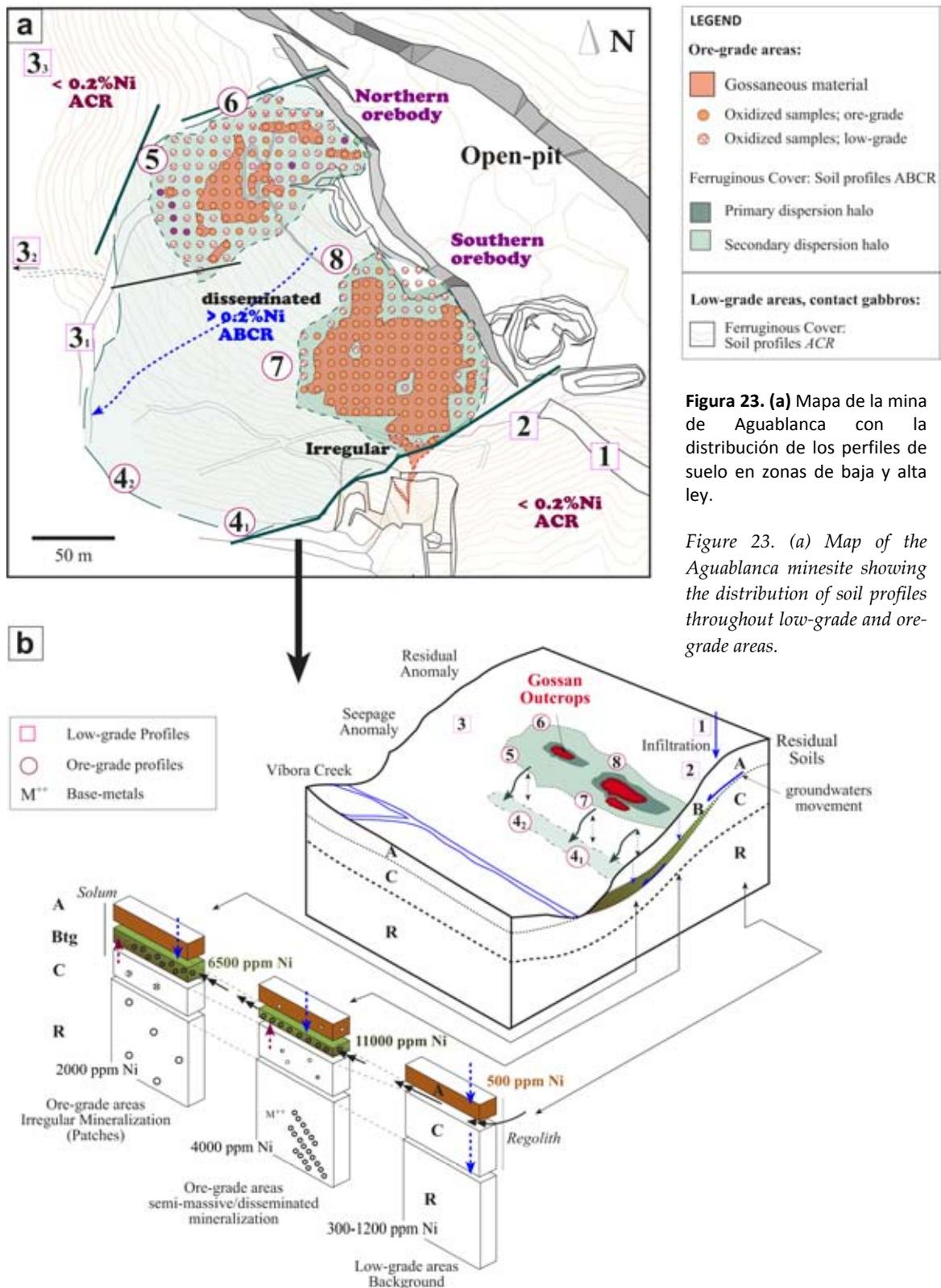


Figura 23. (a) Mapa de la mina de Aguablanca con la distribución de los perfiles de suelo en zonas de baja y alta ley.

Figure 23. (a) Map of the Aguablanca minesite showing the distribution of soil profiles throughout low-grade and ore-grade areas.

Figura 23. (b) Bloque diagrama ideal de dispersión de elementos móviles y formación de perfiles de suelo en la reserva minera de Aguablanca. A partir de los modelos de Bradshaw (1975) para suelos residuales drenados, y los modelos de Hoffman & Thomson (1986).

Figure 23. (b) Ideal geochemical dispersion of mobile elements and formation of soil profiles in the Aguablanca area. From models proposed by Bradshaw (1975) for drained residual soils, and by Hoffman & Thomson (1986).

Procesos a la escala del perfil de alteración: Eluviación-Iluviación

La **eluviación** conlleva un proceso inicial de movilización, transporte y pérdida de material de los horizontes suprayacentes por suspensión de partículas, lixiviación de iones disueltos o la formación de complejos organometálicos (e.g. Hering 1995; Liang & McCarthy 1995). Una vez que la roca y los minerales que la forman son meteorizados, y tiene lugar la acumulación de materia orgánica, la formación del suelo prosigue con la traslocación de compuestos. Esta traslocación afecta a los compuestos solubles (eluviación química) y/o coloidales (eluviación mecánica) en el perfil. Teóricamente, el orden de migración de los compuestos solubles durante la eluviación química suele ser: sales solubles > medianamente solubles > bases intercambiables (Na, K, Ca, Mg) > óxidos de Fe^{3+} y Al > materia orgánica > sílice (Robinson 1960). Por otro lado, la eluviación mecánica afecta especialmente al movimiento de la arcilla.

La evolución geoquímica y mineralógica de los perfiles de suelo en el depósito apoya este proceso de eluviación superficial. Los perfiles reflejan un lavado extensivo de muchos componentes mayores en la superficie, especialmente de álcalis, Ca y Mg. Al mismo tiempo, estas zonas superficiales presentan una menor estabilidad de determinados minerales de la arcilla como esmectita, vermiculita o serpentina. Estos constituyentes aparecen así más favorablemente concentrados a una mayor profundidad del perfil; lo cual representa una característica distintiva del subsiguiente proceso de iluviación. La materia orgánica por su lado también ha podido jugar un papel importante en el proceso de eluviación. Aparece concentrada en los horizontes superficiales, y sobre todo en el horizonte A, donde hay vegetación actual y una mayor acumulación de hojas, raíces y ramas. La descomposición de esta materia orgánica, además de generar CO_2 y H_2O que son liberados al medio, puede producir ácidos húmicos u otras sustancias orgánicas de marcado carácter ácido. Estos compuestos influyen en el pH del suelo, que tiende a acidificarse, como ocurre en el horizonte A (ver **Tabla 7**). Las sustancias orgánicas también son agentes de alteración efectivos, favoreciendo la descomposición de los minerales. Además tienen propiedades coloidales debido a su tamaño y carga, por lo que son capaces de reaccionar con la solución del suelo (retienen agua, hinchan, contraen, fijan soluciones en superficie, dispersan y floculan; <http://www.edafologia.net>). Teniendo en cuenta el contenido moderado a alto de materia orgánica presente en los horizontes más superficiales de Aguablanca (**Tabla 7**), no se puede descartar una cierta eluviación previa mediante procesos de quelación (formación de compuestos de muy bajo peso molecular con iones de carga positiva).

El proceso de **iluviación** es en parte responsable de la intensa acumulación de arcillas en el horizonte B. Aquellos perfiles en los que la iluviación y/o formación *in situ* de minerales de la arcilla ha sido intensa, muestran una secuencia completa de horizontes A, (E), B_t, C y coinciden con las zonas de alta ley del depósito, donde el perfil de suelo es más evolucionado (ver **Figs. 10 y 12**). En este caso, el horizonte E de lavado no aparece o no está bien definido, pero su ausencia en perfiles de escaso espesor, como los desarrollados en Aguablanca, es un rasgo habitual de este orden de suelo (*Luvisol*). La ausencia de este horizonte E podría también deberse a la actuación de procesos de erosión local, que hayan ocasionado la reorganización y movimientos superficiales a pequeña escala dentro de los perfiles de suelo. La manifestación macromorfológica más significativa del proceso de iluviación en la zona de estudio es la presencia de revestimientos de arcilla (*clay-skins*) que tapizan las paredes de los macroporos, y especialmente de *cútan*es que

recubren la superficie de los agregados de suelo. Esta acumulación de minerales de la arcilla favorece la mayor retención de la solución del suelo en el horizonte B, y así, su progresivo desarrollo. El contenido en materia orgánica del horizonte B es inferior al detectado en el horizonte A (**Tabla 7**), aunque su presencia también puede contribuir en la evolución del horizonte. Además de conferir un color más oscuro y una estructura más estable, los compuestos orgánicos favorecen la retención de agua y la capacidad de cambio (la capacidad de cambio de la materia orgánica puede ser entre 3 y 5 veces superior al de las arcillas; [Dorronsoro et al. 1998](#)).

Así, tanto los minerales de la arcilla como la materia orgánica son óptimos fijadores de iones de la solución del suelo, aunque el tipo de cationes retenidos dependerá de las condiciones redox que dominen en el horizonte. La saturación intermitente que presenta el horizonte B en los perfiles de Aguablanca provoca una **hidromorfía** temporal de estadio 1-2 (*pseudogleyización*, [Dorronsoro et al. 1998](#)), fenómeno que implicará unas condiciones redox variables en el suelo. Cuando el horizonte esté húmedo o saturado, el agua se desplazará más lentamente y se irá empobreciendo en oxígeno a la vez que se puede ir acidificando si hay presencia de materia orgánica. Esto hace que las condiciones del medio se vuelvan reductoras, permitiendo la movilización de algunos elementos como son Fe, Mn, y especialmente Ni y Cu, que serán distribuidos a través del perfil (**Fig. 24**). Si estas etapas de saturación son largas, el horizonte aparecerá decolorado, con tonos verdes o grisáceos. Durante las condiciones de sequedad se producirá la oxidación, con la subsiguiente inmovilización de elementos y precipitación de compuestos férricos en vesículas, poros, fracturas u otras zonas de acumulación favorables del suelo. En fases de desecación estacionales más o menos largas (por alternancia climática o fluctuación de la capa freática), es frecuente que se origine una alternancia de condiciones oxidantes y reductoras, como parece ser el caso del horizonte B de Aguablanca (ver **Fig. 20**).

8.2. BARRERA GEOQUÍMICA: RETENCIÓN DE Ni y Cu

El Ni y el Cu son elementos de movilidad elevada a un pH relativamente ácido (< 5.5) para un suelo común. Esto significa que si los metales base solubilizados (soluciones de $\text{pH} \leq 4.0$) alcanzan horizontes superficiales de suelo relativamente oxidantes, con pH ligeramente ácido y drenaje moderado, podrán percolar sin problema a los horizontes inferiores. Es interesante notar que el horizonte medio B_{tg} implica un cambio en las condiciones de pH, que pasan a ser neutras en el resto del perfil ($\text{pH} \sim 6-7$) (**Tabla 7**). Además, la hidromorfía le confiere un carácter reductor (al menos temporal), y por tanto valores de Eh bastante más bajos de los habituales en el perfil (**Fig. 24**). Así, si la solución percolante se encuentra con un horizonte neutro-alcalino y con valores de Eh más bajos, la movilidad de los metales base se verá muy reducida, y tanto el Ni como el Cu podrán ser precipitados, absorbidos y finalmente inmovilizados en este punto (e.g. [Brady & Weil 1996](#); [Pais & Benton Jones 2000](#); [Smith & Lo Huyck 1999](#); [McGrath 1995](#); [Baker & Senft 1995](#); [Piñeiro et al. 2002](#)). Además, la fuerte presencia de arcillas en el horizonte B le confiere una mayor capacidad de retención de las soluciones y de intercambio catiónico, restringiendo así su permeabilidad, y por tanto, la lixiviación de los metales.

La profundidad a la que tiene lugar el proceso de iluviación en un perfil de suelo es siempre dependiente de la reducción de la acidez de agua durante la percolación y del incremento del contenido de sólidos disueltos (Dorronsoro 1998, <http://www.edafologia.net>). En este sentido, un cambio importante de alguno de los parámetros fisicoquímicos del suelo puede resultar una barrera geoquímica efectiva. Estos cambios suelen ser las condiciones de pH, Eh, o la presencia masiva de Fe/Mn óxidos, silicatos o materia orgánica, que son trampas habituales para los metales (e.g. Levinson 1980; Stucki et al. 1995; Koppelman & Dillard 1977). Así, el cambio en las condiciones de Eh, pH y la gran cantidad de minerales de la arcilla presentes en el horizonte B, parece que han sido factores claves en la inmovilización de los metales en los perfiles de Aguablanca. Además de los metales base u otros compuestos en solución provenientes de puntos de mineralización masiva y gossan adyacentes, hay que tener en cuenta la posible presencia *in situ* de relictos de sulfuros en los gabros infrayacentes del horizonte C. A pesar de su aparente escasez en los perfiles muestreados, su presencia supone una fuente adicional de metales base que serían incorporados al horizonte B con la progresiva desintegración del gabro meteorizado.

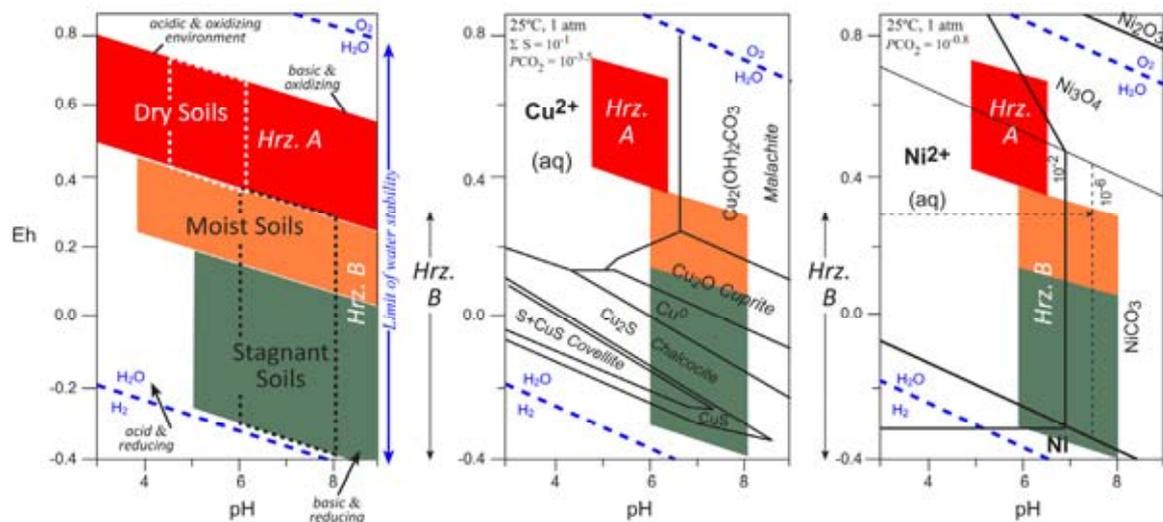


Figura 24. Diagrama Eh-pH para materiales de suelo afectados por procesos de hidromorfía (Dorronsoro et al. 1998). Las líneas de puntos marcan los campos más probables para los horizontes del *solum* en el depósito de Aguablanca. A la derecha, se muestran diagramas equivalentes para sistemas acuosos ricos en Cu y Ni (Garrels & Christ 1965, ver Capítulo I).

Figure 24. Eh-pH diagram for soil materials affected by hydromorphic conditions (Dorronsoro et al. 1998). Black dotted lines shown probable fields occupied by the *solum* horizons at the Aguablanca deposit. On the right, equivalent Eh-pH diagrams for Cu- and Ni-rich aqueous systems (Garrels & Christ 1965, see chapter I).

Este tipo de anomalías en horizontes de suelo con propiedades hidromórficas, y localizados pendiente abajo, pueden ser ocasionalmente desplazadas lateralmente, lo que favorecería la continuación de este horizonte B rico en zonas más alejadas del foco de la mineralización. Parte de los constituyentes en solución pueden descender hasta el nivel piezométrico pasando con las aguas subterráneas a la superficie de drenaje, lo que también favorecería una mayor dispersión de los metales base (Fig. 23).

9. CONSIDERACIONES FINALES

Los perfiles de suelo formados en la reserva minera de Aguablanca son buenos indicadores de la presencia de la mineralización económica de sulfuros de Ni-Cu-(PGE). El proceso de meteorización en las zonas de alta ley en torno a la brecha magmática mineralizada ha desarrollado perfiles de suelo evolucionados *in situ*, de tipo *Luvisol epigléico*. Estos perfiles se caracterizan por presentar un horizonte B diagnóstico a una profundidad media, el cual está enriquecido en Ni y Cu de forma muy significativa en comparación con el fondo geoquímico de las rocas del entorno. Más aún, los contenidos de Ni y de Cu en este horizonte B exceden en más de 2000 ppm a los detectados en los horizontes A (suprayacente) y C (infrayacente) en la vertical del perfil de suelo. Este enriquecimiento se mantiene, e incluso es más marcado, en los puntos más alejados de la mineralización. Sin embargo, desaparece al contacto con las litologías estériles del depósito (e.g. dioritas o gabro de contacto), donde se desarrollan suelos menos evolucionados de tipo *Leptosol-Regosol eútrico*. Por tanto, este horizonte B aparece directamente vinculado a las zonas de alta ley del depósito de Aguablanca, permitiendo además diferenciar las áreas estériles.

El horizonte B tiene un carácter residual, por lo que su evolución depende ampliamente de la ganancia de material derivado de la meteorización del gabro infrayacente (horizonte C). Este podrá incluir relictos de sulfuros capaces de liberar metales base que serán incorporados favoreciendo el enriquecimiento en metales de este horizonte. Sin embargo, este estudio ha mostrado como los procesos de eluviación e iluviación también han contribuido de forma importante al desarrollo del horizonte diagnóstico B. Así, este horizonte está afectado por (i) la percolación de soluciones supergénicas provenientes de puntos mineralizados adyacentes; y (ii) la acumulación de los compuestos solubles (Ni^{2+} , Cu^{2+}) y de otros componentes de horizontes suprayacentes, especialmente arcillas. La localización fisiográfica y subsuperficial del horizonte B, y especialmente sus propiedades fisicoquímicas, parecen ser los factores más decisivos en su actuación como barrera geoquímica y así, como nivel guía de la mineralización. Las determinaciones analíticas han revelado al menos dos factores clave para la intensa retención de Ni y Cu en el horizonte B, que son:

(i) su textura, que refleja la presencia de abundantes minerales de la arcilla (hasta un 56% en volumen) incluyendo fases expandibles que reducen la permeabilidad del horizonte. Esta característica marca un fuerte contraste textural en la vertical de los perfiles. La relevancia de los minerales de la arcilla se ha corroborado además mediante la química mineral, que muestra cómo los filosilicatos son las principales fases silicatadas portadoras de Ni y Cu, y en especial, en el horizonte B.

(ii) las condiciones hidromórficas, que mantienen el ambiente reductor debido principalmente a la saturación de agua, al menos durante las estaciones húmedas. La hidromorfía estará en gran medida condicionada por la fuerte reducción en la permeabilidad del horizonte B, en cuya base quedarían retenidas las soluciones percolantes serían retenidas a modo de láminas de agua. Sin embargo, el buen drenaje del horizonte suprayacente A y a la escasa accesibilidad de las soluciones al horizonte C infrayacente evitan la hidromorfía en el resto de horizontes del perfil. Así, la hidromorfía en el horizonte B implica cambios en algunas propiedades del suelo, especialmente en el Eh. Estos cambios parecen haber sido determinantes para la inmovilización de Fe, Ni y Cu.

En resumen, las características fisicoquímicas de este horizonte B, y su elevado contenido en metales base, lo convierten en un buen vector para campañas de prospección de suelos en regiones con litologías similares a las de Aguablanca, ya que resulta un indicador efectivo de la presencia de una mineralización.

CONCLUDING REMARKS

Soil profiles formed throughout the Aguablanca mineral reserve are successful indicators of the economic Ni-Cu-(PGE) mineralization at depth. Weathering in ore-grade areas around the ore breccia has formed *in situ*, moderately evolved soil profiles of the *luvisol epigleyc* order. These profiles are characterized by the presence of a B diagnostic horizon at a medium depth, which occurs outstandingly enriched in Ni and Cu compared to the geochemical background of the Aguablanca Stock. Furthermore, Ni and Cu concentrations in this B horizon exceed those recorded in the A and C horizons by more than 2000 ppm, and become even higher within the profiles far away from the orebodies. On the contrary, the B horizon disappears at the contact with barren lithologies (i.e. dioritic lithologies or contact gabbros), which are covered by thinner and less evolved soils of the *eutric leptosol/regosol* type. Therefore, it seems that the B horizon is directly associated with the areas affected by the mineralization in the Aguablanca area, allowing the distinction between low-grade and ore-grade areas through the deposit.

The B horizon has a residual character, and so its evolution depends mostly on the material gained from the breakdown of the underneath gabbro (horizon C). This may include relict sulphides able to release base-metals, favoring the metal enrichment of the soil horizons. However, this study has shown that during weathering, both eluviation and illuviation processes have largely contributed to the development of the profiles and thus, to the formation of the B diagnostic horizon. Consequently, this B horizon might have been also affected by: (i) percolation of supergene solutions from the above horizons or/and adjacent mineralized areas (loaded in base-metals), and (ii) accumulation of both soluble compounds ($-\text{Ni}^{2+}$ and $-\text{Cu}^{2+}$) and additional material from the above horizons, especially clayey material. The physiographic and subsurficial location of the B horizon, and furthermore, its physicochemical features, seem to constitute decisive aspects in the horizon to act as a geochemical barrier and thus, as a guide to mineralization.

Analytical determinations of the B horizon have revealed at least two key factors for the noteworthy base-metal retention:

(i) the clayey texture, which evidences the abundance of clay minerals (up to 56% in volume) with copious swelling phases. This strongly reduces the permeability of the horizon and denotes a strong textural contrast downprofiles. The mineral chemistry has also corroborated the relevance of sheet silicates, as these arise as the main Ni- and Cu-bearing silicates within the profiles and particularly, within the B illuvial horizon.

(ii) the reducing hydromorphic conditions caused by water saturation stages of the horizon, at least during humid seasons. Percolating solutions could have been retained at the base of this horizon forming a perched water table responsible for this distinctive hydromorphism. This process involves changes in several of the soil features, especially the Eh conditions, which are favorable for the immobilization of base-metals like Fe, Ni and Cu.

These distinctive physico-chemical features, together with the high base-metal contents recorded, turn this B horizon into a first-class vector in subsurface soil prospecting throughout potential mineral resources in lithologies similar to the Aguablanca ones. This study provides an insight into the weathering processes (geochemical and pedogenetic processes) in the subsurface of a Ni-Cu-(PGE) deposit, and its ability to develop natural base-metal traps, which may be useful tools for delineating geological anomalies.



CAPÍTULO IV

*Fases Portadoras de Ni-Cu en
los Perfiles Regolíticos del
Depósito de Aguablanca*

FASES PORTADORAS DE Ni-Cu EN LOS PERFILES REGOLÍTICOS DEL DEPÓSITO DE AGUABLANCA

Estudio de la retención y distribución de metales base en filosilicatos¹

RESUMEN

La meteorización en torno a la mineralización de sulfuros magmáticos de Ni-Cu-(PGE, elementos del grupo del platino) de Aguablanca ha formado perfiles de suelo producto de la alteración de las rocas gabroicas encajantes. Estos perfiles muestran un horizonte subsuperficial muy arcilloso que se encuentra enriquecido en Ni y Cu en las zonas de alta ley del depósito, siendo este enriquecimiento más marcado hacia las zonas distales de la brecha magmática mineralizada. El estudio preliminar de la mineralogía que forma estos horizontes, incluyendo análisis por microsonda electrónica (EMPA) y espectrometría de energía dispersiva (EDS), muestra que una parte muy importante de el Ni y Cu ha sido retenida por filosilicatos, mientras que el resto de fases silicatadas presentan una concentración muy baja de metales base (<0.3 wt%). Clinocloro y lizardita son las principales fases portadoras de Ni y Cu en estos perfiles (hasta un 44 wt.% NiO y 9 wt.% CuO), mientras que esmectita, vermiculita y corrensita (Chl/Sm o Chl/Vrm) juegan un papel más subordinado en el proceso de retención de metales (retienen hasta un ~ 4 wt.% NiO y 3 wt.% CuO). Estos resultados pueden hacer pensar que el Ni y el Cu están en su totalidad incluidos en la estructura de los filosilicatos, pero esto no es siempre así. El estudio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) llevado a cabo en los filosilicatos, ha mostrado que una parte importante de estos metales son retenidos como partículas metálicas discretas. Además, se han observado diferencias notables en los procesos de retención y de redistribución de Ni y Cu a través de las principales fases portadoras. El Cu aparece ampliamente retenido como partículas metálicas discretas en la mayoría de las fases y particularmente en clorita. Por otro lado, el Ni parece más abundante en la estructura de los filosilicatos, especialmente en el caso de la serpentina tardía. Esto refleja que los mecanismos de retención de metales producidos, no sólo están relacionados con las fases minerales que los

¹ Parte del material recogido en este capítulo ha sido publicado en la revista *European Journal of Mineralogy*. Se adjunta la primera página del artículo en el [Apéndice IV.1](#) de esta memoria.

Referencia: Suárez S, Nieto F, Velasco F, Martín FJ (2011). Serpentine and chlorite as effective Ni-Cu sinks during weathering of the Aguablanca sulphide deposit (SW Spain). TEM evidence for metal-retention mechanisms in sheet silicates. *European Journal of Mineralogy* 23(2): 179–196.

encajan, sino también con la evolución de condiciones de alteración en el depósito. El estudio y análisis puntual de cada una de las fases portadoras de Ni-Cu ha permitido evaluar la naturaleza de estos procesos de retención en el medio supergénico de Aguablanca.

Palabras clave: Clorita • Lizardita • Nepouita • Inclusiones de Cu nativo • Partículas de Ni-(Fe±Cu) • HRTEM • Aguablanca • Badajoz (España)

ABSTRACT

Supergene alteration in the Aguablanca Ni-Cu-(PGE, platinum group elements) magmatic sulphide deposit (Spain) has formed distinctive soil profiles overlying the gabbroic host rocks. These profiles have subsurficial clayey horizons exceptionally enriched in Ni and Cu even in areas distant from the orebodies and the related gossan outcrops. A preliminary study of the mineralogy in these profiles, including bulk analyses by electron microprobe (EMPA) and energy dispersive spectrometry (EDS) showed that outstanding base-metal contents are retained by sheet silicates. Lizardite and clinocllore are the most remarkable Ni and Cu scavengers (up to 44 wt.% NiO and 9 wt.% CuO), with smectite, vermiculite and corrensite playing a subordinate role in this retention (up to 4 wt.% NiO and < 3 wt.% CuO). These results suggest that Ni and Cu could be within the structure of these sheet silicates, but high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) imaging has revealed that Ni, and especially Cu, also occur as discrete metallic particles. Besides, notable differences are detected in the redistribution of base-metals among the major carriers during weathering. Copper is largely retained as native particles in most sheet-silicates and particularly in chlorite, whereas Ni is largely bound to the structure, especially in the late serpentine. This reflects variable metal-retention mechanisms by sheet silicates at Aguablanca, which are related not only to the host phases but also to the low-temperature conditions in the deposit. Detailed analysis and imaging of the individual Ni-Cu-bearing phases were used to evaluate these retention processes.

Keywords: Chlorite • Lizardite • Nepouite • Native Cu particles • Ni-(Fe±Cu) particles • HRTEM • Aguablanca • Badajoz (Spain)

1. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que los minerales de la arcilla pueden jugar un papel importante en la retención de metales pesados durante el ciclo exogénico en depósitos de sulfuros. En general, los óxidos de Fe y Mn formados en las zonas superficiales de alteración son fases muy reactivas y actúan como excelentes almacenes de metales (Alpers & Bowles 1994; Cornell & Schwertmann 1996; Lind & Hem 1993; McKenzie 1980; Manceau & Combes 1988; Manceau et al. 1987, 1992; Thornber & Wildman 1984). Sin embargo, en los niveles subsuperficiales donde los procesos de iluviación pueden ser intensos, y no hay un desarrollo favorable de óxidos de Fe o Mn, los filosilicatos ejercen una influencia importante en la captura de metales gracias a su gran capacidad de sorción (e.g. Dinelli & Tateo 2001; Koppelman & Dillard 1977; Gustafsson 2004).

Este es el caso en los perfiles de meteorización del depósito de Aguablanca. Los horizontes de suelo desarrollados sobre los gabros encajantes y las fisuras que cortan estas litologías, acomodan abundantes filosilicatos con contenidos elevados en Ni y Cu. Según este contenido en metales, especialmente la clorita y la serpentina en Aguablanca son comparables a los filosilicatos de Ni y Cu descritos en depósitos sometidos a procesos de intensa lateritización u oxidación. Este tipo de minerales de la arcilla pueden llegar a constituir auténticas menas de Ni o Cu, por lo que su caracterización ha sido siempre de gran interés de cara a evaluar su potencial aprovechamiento y dilucidar el modo y momento en el que tiene lugar el enriquecimiento en metales.

Así, los filosilicatos portadores de Ni han sido ampliamente estudiados en las lateritas niquelíferas de Brasil (Barros de Oliveira et al. 1992; Colin et al. 1990; Melchert & Barros de Oliveira 1995), Cuba (Tauler et al. 2007, 2008), República Dominicana (Galí et al. 2009; Proenza et al. 2008; Tauler et al. 2008, 2009), Costa de Marfil (Nahon et al. 1982), Nueva Caledonia (Pelletier 1996; Trescases 1975; Troly 1979) y del W de Australia (Elias et al. 1981; Zeissink 1969), entre otros. En los perfiles lateríticos, como ocurre en los suelos de Aguablanca, los minerales del grupo de la serpentina son almacenes de Ni habituales. Es más, son los principales componentes de la *garnierita* (Pecora et al. 1949), término que hace referencia a masas verdosas extremadamente ricas en Ni típicas de zonas de alteración de rocas ultramáficas serpentinizadas (Garnier 1864) y que están formadas por una mezcla de silicatos hidratados de Ni y Mg. La *garnierita* suele incluir kerolita/pimelita (talco a 10 Å/ kerolita niquelífera), y lizardita/nepouita o crisotilo/pecoraita (nepouita y pecoraita son los términos extremos de Ni de lizardita y crisotilo, respectivamente). Estas fases pueden presentar más de un 30 wt.% NiO en su composición (Brindley & Hang 1973; Faust et al. 1969; Glasser 1907; Maksimović 1973; Pelletier 1984; Uyeda et al. 1973). La serie lizardita-nepouita es la más común en la composición de las *garnieritas* (e.g. Brindley & Wan, 1975; Golightly & Arancibia 1979; Maksimović 1975; Manceau & Calas 1985, 1986), aunque éstas suelen presentar una fuerte variación composicional, llevando asociadas otras fases ricas en Ni como esmectita, sepiolita, vermiculita o clorita (e.g. Springer 1974; Bosio et al. 1975). La extracción masiva de Ni de los silicatos hidratados se ha realizado en áreas muy concretas (e.g. depósitos de Sao Paulo en Brasil; Felicissimo 1968), pero su aprovechamiento es de gran interés debido a sus aplicaciones en el dominio de la catálisis (e.g. Vieira-Coelho & Poncelet 1990; Swift 1977; Vieira-Coelho et al. 2000b y referencias).

Por otro lado, el estudio de la retención natural de Cu en filosilicatos se ha desarrollado básicamente en rocas asociadas a depósitos de tipo pórfido cuprífero, como los de Norte América o las Islas Solomon (PNG, Oceanía) (e.g. Banks 1974; Rehrig & McKinney 1976; Hendry et al. 1981; Ilton & Veblen 1988, 1993). El origen de este enriquecimiento en Cu, bien durante eventos hidrotermales tardi-magmáticos o durante procesos de alteración supergénica, ha sido muy discutido. También se ha debatido sobre el papel que pueden desempeñar estos filosilicatos, bien como fuentes adicionales de la mineralización de Cu, o como trampas para el Cu en condiciones de baja temperatura.

El capítulo que se presenta evalúa todos estos aspectos en cuanto al enriquecimiento en Ni, pero también en Cu, que han sufrido los minerales de la arcilla en la subsuperficie de la reserva minera de Aguablanca. Estas fases, además de presentar contenidos significativos de Ni y/o Cu, ponen de manifiesto una distribución irregular de los metales base así como diferentes mecanismos para su retención. De esta manera, los objetivos del estudio han sido; *(i)* caracterizar individualmente las principales fases portadoras de Ni-Cu y evaluar su capacidad como trampas de metales base, *(ii)* estimar los mecanismos para la retención selectiva de metales y *(iii)* evaluar los controles geoquímicos que han permitido esta retención.

El estudio combinado mediante distintas técnicas de microscopía electrónica, incluyendo el HRTEM (esencial para el análisis de este tipo de asociaciones minerales complejas), ofrece una visión de la retención de Ni y Cu en filosilicatos en un ambiente natural representativo de la subsuperficie de un depósito de sulfuros de Ni-Cu-(PGE).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Como se detalló en el capítulo anterior, las distintas fracciones filosilicatadas de los horizontes de suelo fueron concentradas y caracterizadas mediante difracción de rayos-X (XRD), EMPA y SEM-EDS. Los análisis se realizaron en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU y en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la UGR. La metodología y los protocolos seguidos en cada caso se pormenorizaban en el **Capítulo III**. De forma resumida, el equipo utilizado para el estudio por XRD fue un difractómetro Philips PW1710 con generador PW1729 y radiación Cu-K α . El análisis puntual de las fases se realizó mediante microsonda electrónica, Cameca-MBX y Jeol JMS 6400, con una aceleración de voltaje de 15 kV y haz de corriente de 10 nA y 1–2 μ m de diámetro. Por último, el estudio por SEM-EDS se realizó con un microscopio electrónico de barrido modelo LEO 1430-VPSEM (presión variable), con resolución espacial de 3.5 nm, aceleración de voltaje de 20 kV, y obtención de imágenes en BSE (electrones retrodispersados). Este capítulo incorpora además el estudio microestructural y el microanálisis por HRTEM de las principales fases filosilicatadas portadoras de Ni y Cu en los horizontes de suelo, así como de otras fases filosilicatadas asociadas de interés. A continuación se detalla la metodología empleada para el estudio de microscopía electrónica de transmisión.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

El equipo utilizado es un HRTEM-STEM (*scanning transmission electron microscope*)-Philips CM20, equipado con un filamento de hexaboruro de lantano (LaB₆) y un sistema de microanálisis por EDS (CIC, UGR). Este equipo trabaja con una tensión de aceleración variable desde 20 a 200 kV y una magnificación de 600,000x en modo TEM y 300,000x en modo STEM (permite la formación de imágenes de barrido de los electrones transmitidos). La resolución máxima es de 1.4 Å entre líneas y 2.7 Å entre puntos en modo TEM, y de 50 Å en modo STEM.

Se han realizado imágenes texturales de las muestras con una resolución de hasta 500 Å con microscopía electrónica convencional (TEM), imágenes reticulares con alta resolución (HRTEM), difracción de electrones en áreas seleccionadas de las muestras (SAED) y con haz convergente (CBED), y microanálisis cuantitativos (por AEM, *analytical electron microscopy*) en modo TEM y STEM operando a una tensión de aceleración de 200 kV.

Algunas muestras se han estudiado de manera complementaria en los SGIker (UPV/EHU), empleando un TEM modelo Philips CM200 con lente supertwin, filamento LaB₆, resolución puntual de 2.35 Å y línea 1.4 Å, e inclinación de $\pm 40^\circ$. Este microscopio está dotado de un detector EDAX para la realización de los microanálisis por EDS, con ventana *super-ultra-thin* para elementos ligeros y resolución 137.4eV; un sistema de control DX-4; y entre otros, un portamuestras de Berilio de inclinación simple PW6597/05 que se ha utilizado en este trabajo.

MUESTRAS SELECCIONADAS

Las muestras seleccionadas para el estudio por TEM han sido las siguientes (**Fig. 1**):

* Muestras correspondientes al horizonte B arcilloso de la *Unidad Gabronorítica* (n= 3 muestras). La primera muestra pertenece a un perfil de suelo sobre gabros con mineralización irregular (perfil 4₁); la segunda a un perfil de suelo sobre gabros en áreas de mineralización diseminada (perfil 6) y la tercera, a un perfil de suelo sobre gabros en áreas con mineralización fuertemente diseminada-semimasiva (perfil 8).

* Grandes cristales de filosilicatos en fracturas (clorita y fases asociadas; n= 1 muestra) en la *Unidad Gabronorítica* (perfil 4₁). A esta muestra corresponde una parte importante del estudio realizado.

* Muestras de los horizontes superiores del suelo (horizonte A) en zonas estériles o de muy baja ley de la *Unidad de Contacto* para su comparación (n=1 muestra, perfil 1).

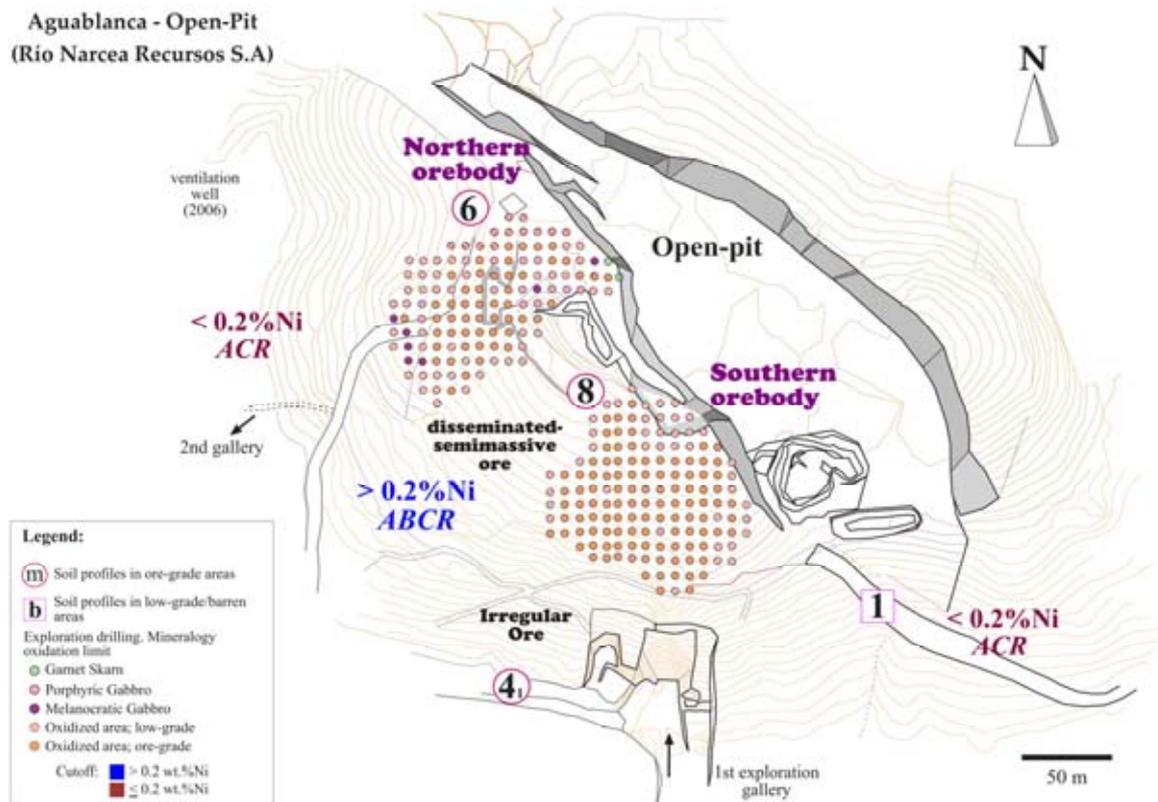


Figura 1. Localización de las muestras seleccionadas para el estudio de TEM.

Figure 1. Location of the samples used for the TEM study.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Aros adelgazados iónicamente (HRTEM, SAED, AEM)

Se prepararon un total de seis aros adelgazados correspondientes a 3 muestras de perfiles de suelo en zonas de alta ley del depósito en torno a los cuerpos mineralizados (ver [Capítulo III, Fig. 23](#)). La preparación de estas muestras se llevó a cabo en la Universidad de Granada, donde se confeccionaron láminas delgadas con bálsamo de Canadá (sin cubrir) que fueron rebajadas con una cortadora devastadora *Diamant Board* con disco de corte de 15 cm de diámetro. Sobre las láminas se colocaron los aros de cobre/oro en las zonas de interés (dimensiones de los aros: 3.05 mm de diámetro externo y 800 μm de diámetro interno), los cuales se adhieren con un pegamento tipo Araldite que es estable en el vacío del TEM. Dada la compleja asociación de filosilicatos en las muestras de suelo, la elección de las zonas de estudio se realizó inicialmente mediante SEM.

Los aros se separaron de la lámina por calentamiento una vez transcurridas 24 h desde su pegado y tras seccionar el material circundante empleando un punzón. Los aros se lavaron con acetona para retirar posibles restos del adherente. El adelgazamiento se realizó por bombardeo iónico (haz de Ar) hasta producir un orificio en la muestra cuyos bordes no superasen los $\sim 100 \text{ \AA}$

de espesor (adecuado para ser atravesados por el haz de electrones del microscopio). El equipo de bombardeo iónico utilizado fue un CIO MILL modelo Gatan 6000. Las muestras fueron posteriormente metalizadas con carbono para su estudio microscópico.

Rejillas: análisis AEM de granos individuales

Otro tipo de preparación de muestras para análisis con TEM consistió en disgregar un fragmento de suelo con mortero de ágata y poner una fracción del mismo en suspensión con alcohol. Las partículas suspendidas se capturaron manualmente con una rejilla de Au de 3.05 mm de diámetro cubierta con una película *formvar* perforada, procedimiento que permite a los filosilicatos quedar depositados horizontalmente sobre la superficie de la rejilla. Posteriormente, se procedió al metalizado con carbono para el análisis de las fases.

MÉTODO DE TRABAJO

Las imágenes de alta resolución (HRTEM) realizadas tienen una magnificación entre 350,000x y 660,000x. Éstas permiten visualizar las líneas reticulares y conocer el modo de repetición periódica de la estructura cristalina de las fases de estudio. Se han obtenido en contraste de fase (utilizando el rayo transmitido y varios difractados) con una apertura de lente condensadora de 100 μm y de 40 μm de la lente objetivo.

Previo a la toma de imágenes y microanálisis, es necesario estudiar la muestra mediante difracción de área seleccionada (SAED). Este análisis ofrece información sobre la orientación, parámetros, grado de perfección, y demás características del retículo cristalino de cada fase mineral, y permite corroborar la ausencia de mezcla de componentes. Para el estudio complementario de la estructura cristalina de algunas fases de interés se han realizado análisis por difracción electrónica de haz convergente (CBED). Para ello se emplea la lente objetiva del TEM, que permite obtener un haz enfocado en un punto sobre la muestra así como patrones de difracción en orientación de eje de zona (Kossel-Möllentdt), que proporcionan información sobre las tres dimensiones de la celda unitaria del material. Al enfocar el haz sobre la muestra y usando una apertura de lente condensadora pequeña, se logra reducir notablemente el área de la muestra que interactúa con el haz, lográndose en la práctica diámetros del orden de 5 nm.

Los microanálisis AEM sobre aros adelgazados y rejillas se han realizado mediante EDS en modo TEM o STEM. Las zonas de análisis han sido en todos los casos seleccionadas cuidadosamente a partir de las imágenes de líneas reticulares, con objeto de controlar la ausencia de contaminación con otras fases, y orientando siempre la ventana según el alargamiento de los minerales. Se ha utilizado una apertura de lente de bajo fondo de 50 μm y ventanas de entre 0.10 x 0.02 μm y 1 x 1 μm (en el caso de microanálisis con rejilla) con objeto de minimizar los efectos de difusión y volatilización, especialmente de los elementos alcalinos. Aun así, se han empleado dos tiempos de contaje distintos para reducir al máximo el error producido por la volatilización: 30 y 200 s (en rejilla) y 15 y 100 s (en aros adelgazados). El primer tiempo de contaje regula los elementos volatilizables mientras que el segundo tiempo regula el resto de elementos (Nieto et al.

1996). El margen de error generalmente aceptado para esta técnica está entre el 10 y el 15%. Una descripción más detallada de los métodos analíticos se puede encontrar en Arroyo (2010) y en la página web del CIC de la Universidad de Granada (<http://cic.ugr.es/>). Los análisis AEM complementarios de este trabajo y que no se presentan a lo largo de este capítulo están recogidos en el **Apéndice IV.2** La analítica completa mediante EMPA y EDS se presentaba en el **Apéndice III.4**.

3. ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES FILOSILICATOS DE Ni-Cu

3.1. CLORITA

La clorita en el depósito de Aguablanca tiene un origen hidrotermal y pertenece a la variedad clinocloro. Es una fase muy abundante a través de los perfiles de suelo y, como se anticipaba en el **Capítulo III**, aparece en tres contextos diferentes y con un grado de alteración diferente:

1) **Chl₁** - En primer lugar la clorita aparece como producto de una etapa temprana de hidrotermalismo que se observa en la roca fresca (horizonte R) por debajo del regolito (**Fig. 2**). La clorita aparece en asociaciones que incluyen anfíbol, piroxeno y plagioclasa, y presenta un crecimiento en pequeños cristales desorientados que forman agregados de ~10–100 μm. Esta clorita no presenta Ni o Cu en su composición.

2) **Chl₂** - Formada durante eventos hidrotermales más tardíos, esta clorita aparece en cristales de hasta 4 cm de longitud que rellenan fisuras o venas seccionando los gabros meteorizados (**Fig. 2**). Los cristales muestran de visu una coloración marrón-verdosa, plateada, pero heterogénea. Presentan zonas de color verde intenso o más amarillentas, especialmente en zonas de fractura donde hay mayor concentración de Fe, como se aprecia en las imágenes de SEM (**Fig. 3**).

3) **Chl₃** - Este tipo de clorita engloba aquellos cristales dispersos en los horizontes de suelo (**Figs. 2 y 3**). La granulometría de estas cloritas es muy diversa, por lo que es probable que las cloritas anteriormente descritas (Chl₁₋₂) sean transferidas a la matriz del suelo donde son retenidas y aparecen como cristales de entre 100 μm y 1 cm de diámetro. Las cloritas presentes en la parte meteorizada de los perfiles (Chl₂₋₃) tienen concentraciones elevadas de Ni y Cu en su composición y, como se detalla más adelante, presentan una transformación variable a otras fases arcillosas. Especialmente, aparecen asociados interestratificados cloríticos, esmectita, serpentina y vermiculita en menor medida.

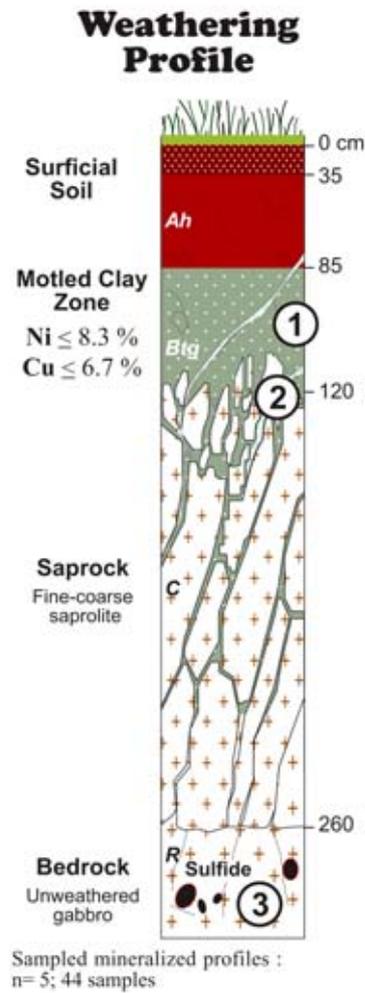
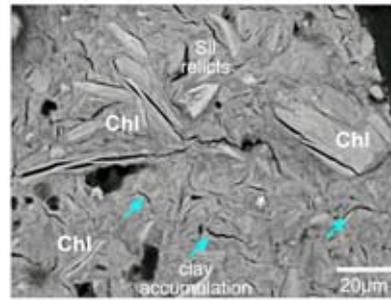


Figura 2. Distintos tipos de clorita reconocidos en los perfiles de suelo de Aguablanca en base a su localización y grado de alteración. *Amph* anfíboles, *BSE* imagen de electrones retrodispersados, *Chl* clorita, *Sil* silicatos, *Srp* serpentina.

Figure 2. Different types of chlorite throughout the Aguablanca soil profiles according to their location and degree of alteration.

Amph amphiboles, *BSE* back-scattered electron image, *Chl* chlorite, *Sil* silicates, *Srp* serpentine.

1 Soil sample



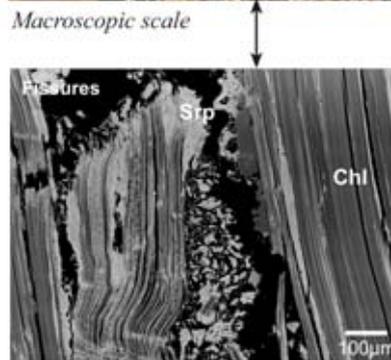
Chlorite within horizons (Chl_3)

Fragments of Chl dispersed through the upper and more weathered horizons.
 Size: 100mm-1cm



↑

2 Fissures



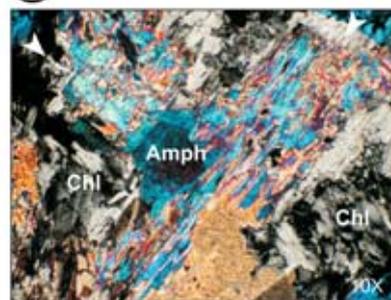
Chlorite filling fissures (Chl_2)

Centimetric crystals of Chl filling fissures or veins, probably as the result of late hydrothermal events during postmagmatic evolution of the deposit.
 Size: up to 4cm length



↑

3 Rock

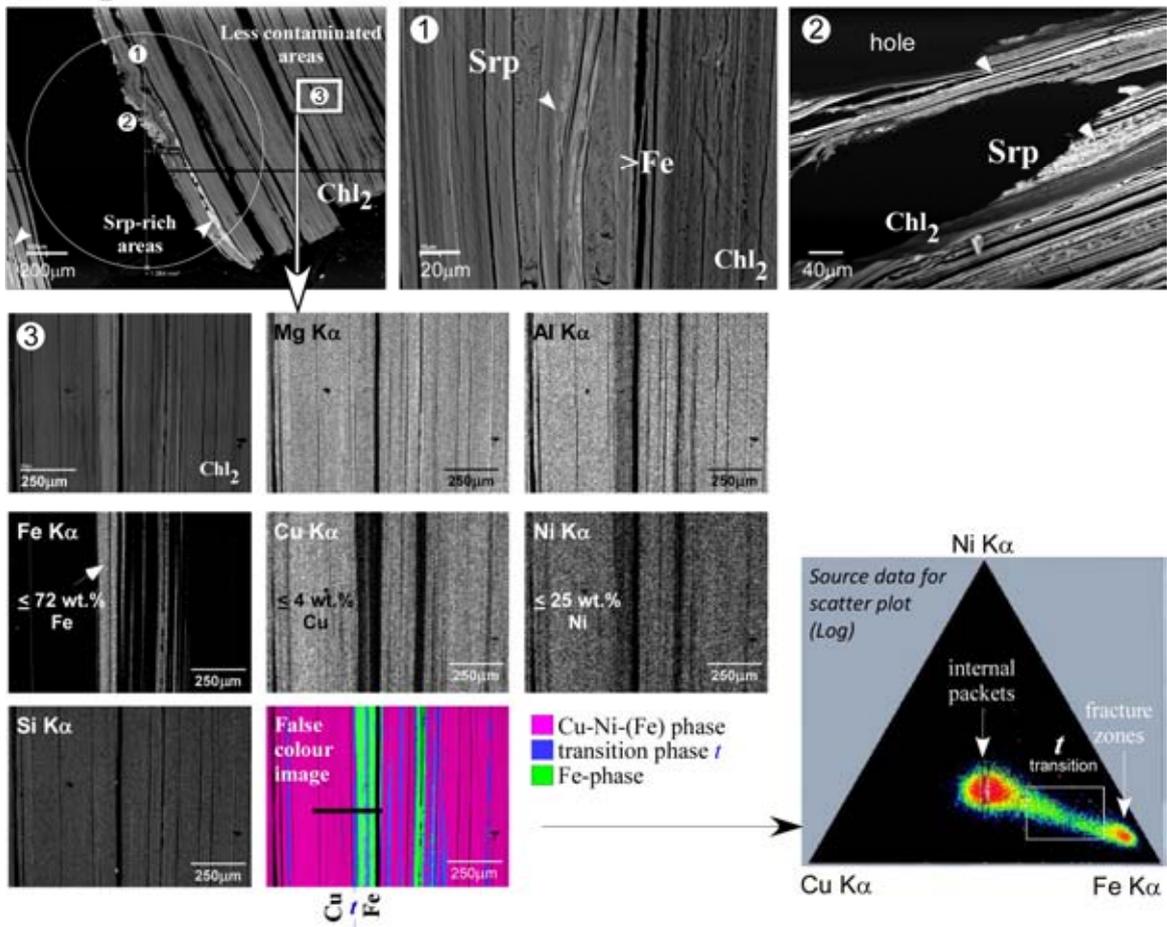


Chlorite in the host rock (Chl_1)

Chl as alteration product of primary igneous silicates during early hydrothermal stages.
 Size: Aggregates \leq 1 cm length



a Chl_2 - centimetric chlorite crystals in veins



b Chl_3 - Chlorite crystals dispersed throughout the soil horizons

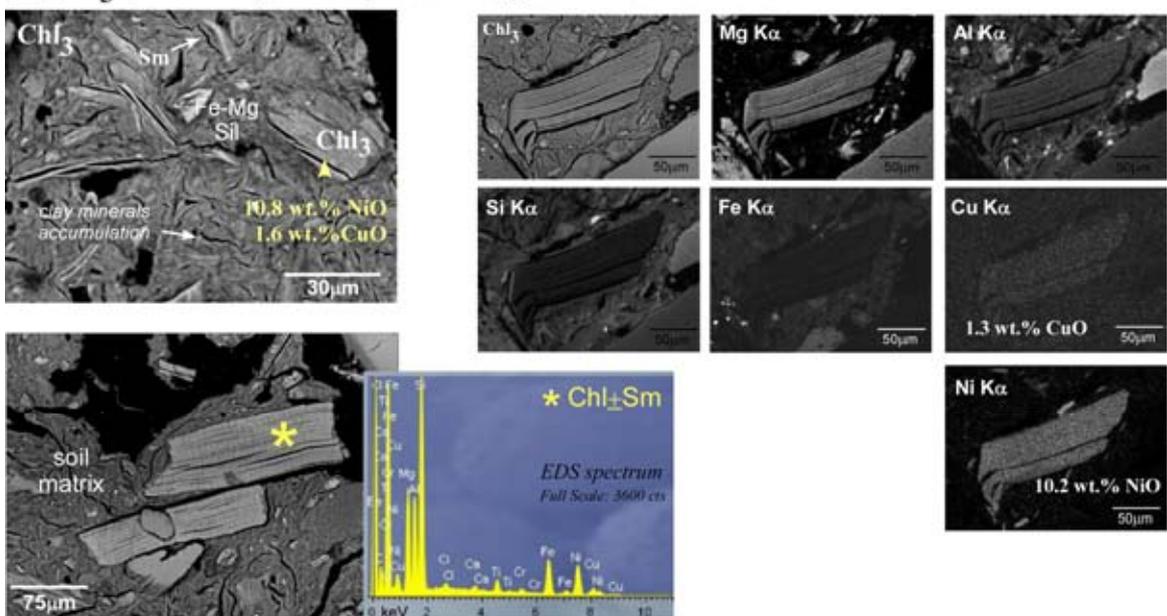


Figura 3. Estudio de SEM-EDS de los dos tipos de clorita reconocidos en el dominio de alteración de la Unidad Gabronorítica de Aguablanca: **(a)** clorita en venas y **(b)** distribuida en los horizontes de suelo. En el primer caso, los diagramas de dispersión a partir de mapas SEM-EDS en capas poco alteradas de clorita confirman un enriquecimiento tardío en Fe a favor de defectos texturales o huecos intercapa. *Chl* clorita, *Srp* serpentina. ▶

► *Figure 3. SEM-EDS study of the two types of chlorites recognized in the weathering domain of the Gabbronorite Unit at the Aguablanca deposit: (a) chlorite filling veins and (b) dispersed throughout the soil horizons. In the first case, the scatter plot obtained from the SEM-EDS compositional maps performed on poorly altered stacks of chlorite confirms a late Fe-enrichment of the mineral through textural defects or spaces between the stacks. Chl chlorite, Srp serpentine.*

ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los espectros de XRD representativos de las principales fases portadoras de Ni-Cu en los perfiles de suelo de Aguablanca se muestran en la **Fig. 4**. La clorita muestra una serie basal de picos de difracción basada en una reflexión de primer orden a $\sim 14.16 \text{ \AA}$ [14.05–14.28 \AA]. Esta reflexión suele presentar una menor intensidad para los cristales de Chl_2 incluidos en fisuras (**Fig. 4a**) comparado con los cristales de Chl_3 dispersos en los horizontes de suelo (**Fig. 4b**). Esto probablemente es debido al habitual solapamiento de fases como esmectita y en menor medida vermiculita, o bien, a la presencia de fases tipo corrensita en los cristales de Chl_3 . Pero en general, estas dos cloritas en la zona de meteorización presentan unos parámetros de XRD similares.

La clorita en fisuras (Chl_2) muestra una reflexión $d(060)$ muy constante entre 1.54 y 1.5407, un parámetro $b \sim 9.24 \text{ \AA}$, y una cristalinidad relativamente baja entre 0.14 y 0.26. La cristalinidad de las cloritas se ha determinado en la fracción $< 2 \mu\text{m}$ realizando una medida de la anchura a mitad de altura (parámetro FWHM, *full width at half maximum*) de la reflexión $d_{(002)}$ de la clorita a 7 \AA , que presumiblemente tiene menor contaminación que la $d_{(001)}$. La clorita en los horizontes de meteorización (Chl_3) muestra una reflexión (060) similar, entre 1.539 y 1.544, un parámetro $b = [9.233\text{--}9.262]$, y un parámetro FWHM mucho más variable entre 0.12 y 0.71. Cabe destacar que este valor aumenta considerablemente en las cloritas de los horizontes de suelo desarrollados sobre las litologías estériles del depósito, $\text{FWHM} = [0.31\text{--}0.94]$, que también se han estudiado para su comparación. Esto refleja una reducción de la cristalinidad de la clorita en los suelos de mayor evolución, es decir, en las zonas de alta ley del depósito (ver **Capítulo III**). En estas zonas se ha identificado además una población minoritaria de cloritas (Chl_{2-3}) que presenta una $d_{(060)} = 1.55\text{--}1.56 \text{ \AA}$ (**Fig. 4a-b**), típica de cloritas con mayor contenido en Fe (Nieto et al. 1997; Środoń et al. 2001). La clorita en los horizontes más superficiales de los perfiles suele presentar un incremento en la intensidad de las reflexiones 002 y 004 (**Fig. 4c**), posiblemente debido al habitual intercrecimiento de serpentina. El tratamiento térmico a 375°C suele reducir la intensidad basal de los picos de la clorita y hace que aparezcan más anchos. Esto indica que estas cloritas son fases en parte inestables, o al menos algunas de las capas parecen ser menos estables que otras.

El politipismo de la clorita en la roca fresca no meteorizada (Chl_1) coincide con los datos de Brown & Bailey (1962), Bailey (1988a y b) y Weiss & Durovic (1983) para el politipo *Iib*. Sin embargo, las cloritas en los niveles meteorizados (Chl_2 y Chl_3) muestran una mezcla de politipos *Iib* y *Ia* (**Fig. 4a, b**). El politipo *Ia* es poco común y está caracterizado por la ausencia del pico a 2.45 \AA , el cual es siempre muy intenso para el politipo *Iib*.

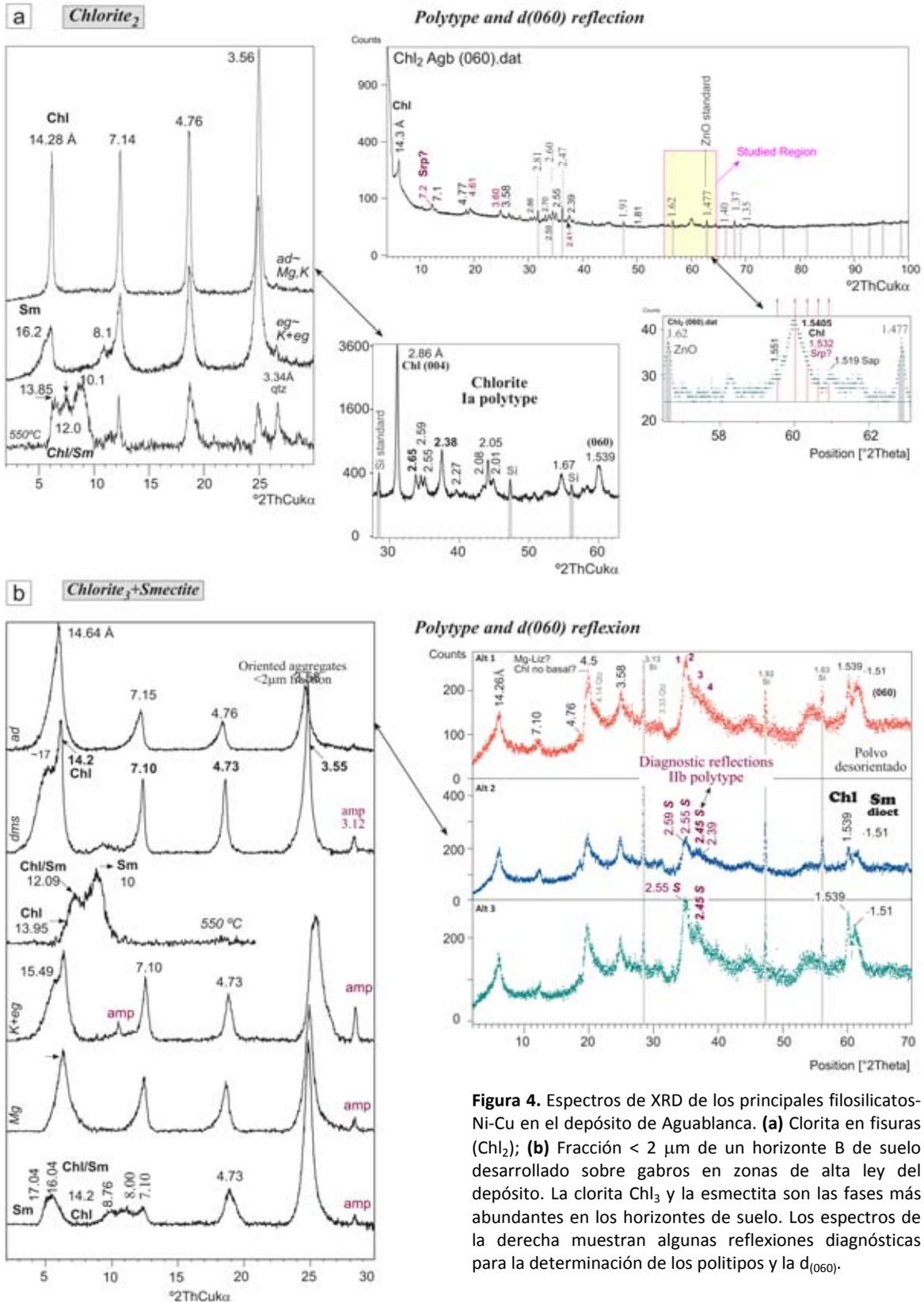


Figure 4. XRD patterns for the main Ni-Cu-bearing sheet silicates at the Aguablanca deposit. (a) Chlorite in fissures (Chl₂); (b) < 2 μm fraction of a representative B soil horizon overlying ore-grade areas of the deposit. Chlorite (Chl₃) and smectite are the most abundant sheet silicates within the soil horizons. XRD patterns on the right show some diagnostic reflections to determine the polytypes and the (060) reflections. ►

► Figure 4 (cont.)

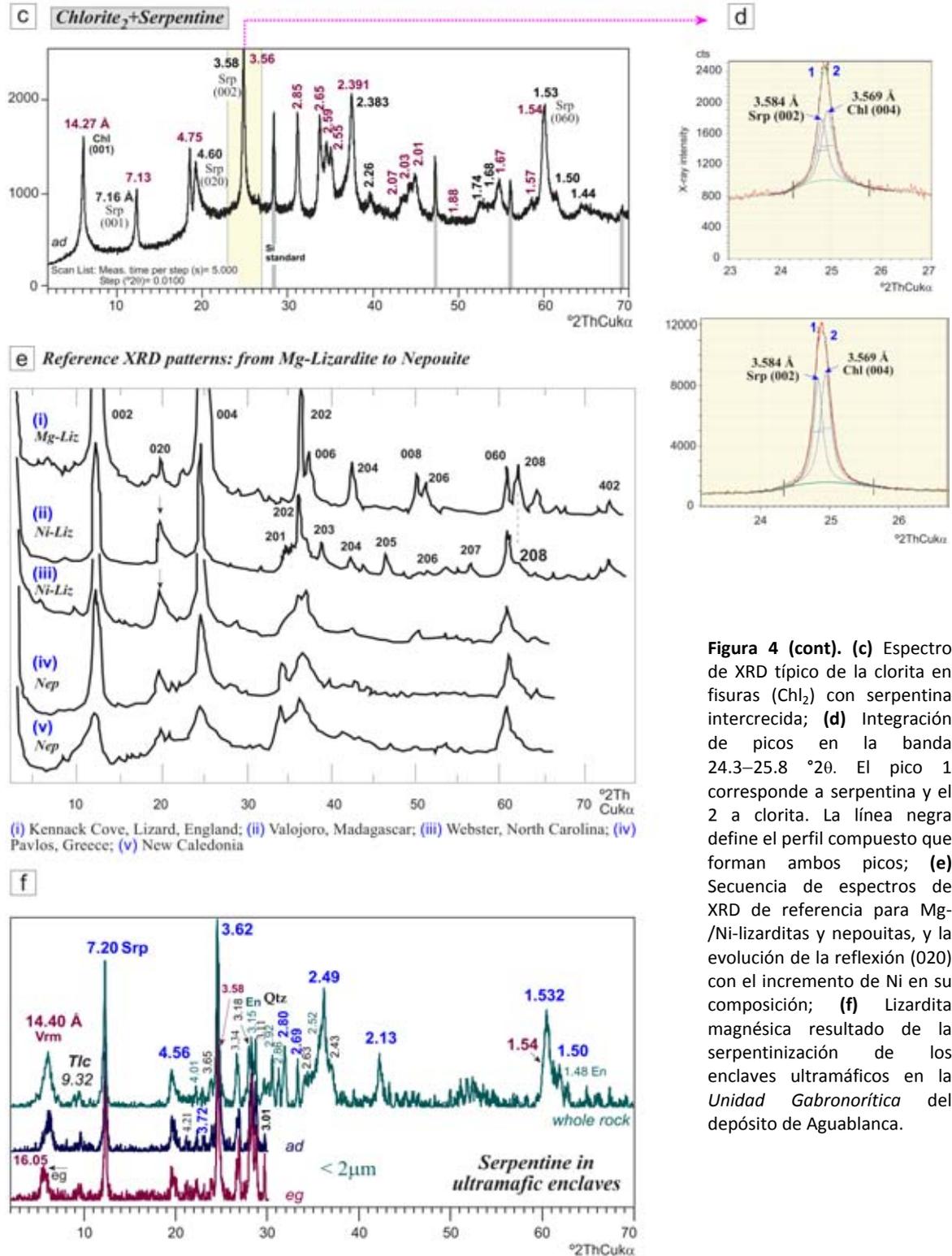


Figura 4 (cont). (c) Espectro de XRD típico de la clorita en fisuras (Chl₂) con serpentina intercrecida; (d) Integración de picos en la banda 24.3–25.8 °2θ. El pico 1 corresponde a serpentina y el 2 a clorita. La línea negra define el perfil compuesto que forman ambos picos; (e) Secuencia de espectros de XRD de referencia para Mg-/Ni-lizarditas y nepouitas, y la evolución de la reflexión (020) con el incremento de Ni en su composición; (f) Lizardita magnésica resultado de la serpentinización de los enclaves ultramáficos en la Unidad Gabronorítica del depósito de Aguablanca.

Figure 4 (cont). (c) Common XRD spectra for chlorite in fissures (Chl₂) intergrown with serpentinite; (d) Peak fitting routine of the 24.3–25.8 °2θ band. Peak 1 belongs to serpentinite and peak 2 to chlorite. The solid black line represents the composite profile formed by peaks 1 and 2; (e) Reference XRD patterns of Mg-lizardite, Ni-lizardite (< 3 afu Ni) and nepouites (> 3 afu Ni) from the literature showing the evolution of the (020) reflection with the increasing Ni in the serpentinite composition; (f) Mg-lizardite resulting from serpentinization of the ultramafic enclaves throughout the Gabronorite Unit at the Aguablanca deposit. ►

► Figure 4 (cont.)

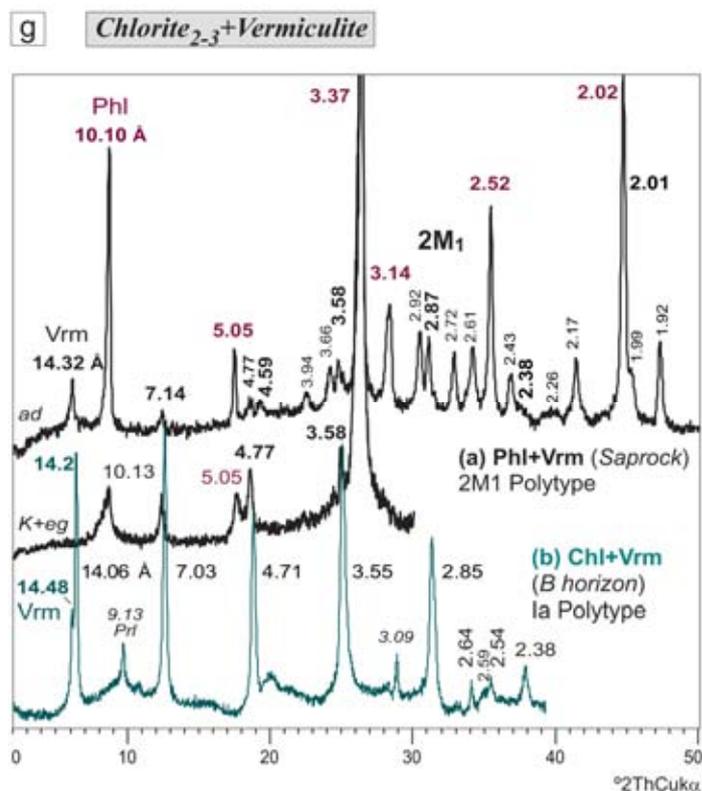


Figura 4 (cont). (g) Vermiculita asociada a flogopita o clorita en los horizontes de suelo de Aguablanca.

Figure 4 (cont). (g) Vermiculite associated with phlogopite or chlorite within soil horizons.

Abbreviations: ad air dried, Amp amphiboles, Chl chlorite, dms dimethyl sulfoxide, eg ethylene glycol, En enstatite, g glycerol solvation, K homionization with K⁺, Mg homionization with Mg²⁺, Phl phlogopite, Prl pyrophyllite, Qtz quartz, Sil silicates, Sm smectite, Tlc talc, Vrm vermiculite.

ANÁLISIS QUÍMICO (EMPA y AEM)

Todos los tipos de clorita descritos corresponden a la variedad clinocloro. Los análisis realizados con microsonda electrónica (**Tabla 1**) muestran que la clorita en la roca fresca (**Chl₁**) está caracterizada por una fuerte correlación inversa entre el Fe y el Mg (correlación de Pearson, $r = -0.91$), que son los cationes octaédricos mayoritarios en la estructura. El Al total y el Si muestran una buena correlación (e.g. $r_{Si/Al} = -0.96$, $r_{Al^{VI}/Al^{IV}} = 0.82$). La sustitución tetraédrica es constante y la suma de cationes octaédricos varía entre 5.75 y 5.98 átomos por fórmula unidad (afu), con una desviación estándar muy baja ($\sigma = \pm 0.05$). Sin embargo, esta composición varía notablemente en las cloritas presentes en los niveles meteorizados de suelo.

La clorita rellenando fisuras (**Chl₂**) presenta unos contenidos totales de Ni y Cu de hasta 4.3 wt.% NiO y 9.1 wt.% CuO, según los análisis de **EMP**. La tendencia inversa entre Fe y Mg se pierde y el Mg está ahora inversamente correlacionado con Ni y Cu. El contenido en Si es elevado (≥ 3.08 afu, $\pm 0.07 \sigma$) y se encuentra bien correlacionado con el Al total ($r = -0.759$). La sustitución tetraédrica es constante y el sumatorio de cationes octaédricos bajo, entre 5.61 y 5.79 afu.

Los análisis **AEM** realizados en la Chl₂ (**Tabla 1**) muestran un contenido medio en Ni similar al obtenido por EMP, mientras que el contenido de Cu decrece drásticamente. El Mg se mantiene inversamente correlacionado con Ni y Cu ($r_{Mg/Ni} = -0.66$ and $r_{Mg/Cu} = -0.75$). La sustitución tetraédrica es más variable y el contenido en Si es alto (media de 3.26 afu, $\pm 0.13 \sigma$). El total de cationes octaédricos varía entre 5.61 y 6.02, y se registran cantidades variables de Ca²⁺ y K⁺.

Tabla 1. Fórmula estructural de la clorita en Aguablanca a partir de análisis EMPA y AEM representativos normalizados a 28 cargas negativas (14O) y con todo el Fe como Fe²⁺. La analítica completa se muestra en los **Apéndices III.4** y **IV.2**.

Table 1. Structural formula of chlorite from representative EMPA and AEM analyses normalized to 28 negative charges (14O) and all Fe expressed as Fe²⁺. Complete data are available in **Appendixes III.4** and **IV.2**.

	EMPA DATA									AEMDATA					
	Chl ₁ (Rock)			Chl ₂ (Vein)			Chl ₃ (Horizon)			Chl ₂ (Vein)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
(afu)															
Si	2.87	2.87	2.88	3.08	3.08	3.14	3.28	3.24	3.30	3.21	3.19	3.01	3.29	3.14	3.29
Al ^{IV}	1.13	1.13	1.12	0.92	0.92	0.86	0.72	0.76	0.70	0.79	0.81	0.99	0.71	0.86	0.71
Al ^{VI}	1.21	1.17	1.21	1.20	1.22	1.14	0.73	0.81	0.70	1.17	1.32	1.09	1.10	0.82	0.86
Fe ²⁺	1.35	1.37	1.38	0.42	0.41	0.67	1.51	1.49	1.58	0.38	0.62	0.88	0.95	1.80	1.45
Mg	3.35	3.39	3.32	3.04	3.05	3.19	2.73	2.68	2.76	3.82	3.52	3.66	3.45	3.00	2.41
Mn	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	—	0.02	—	0.07	—	0.05
Ti	—	—	—	0.02	0.02	0.03	—	—	—	0.07	0.02	—	—	—	0.07
Ni	0.01	0.01	0.01	0.37	0.36	0.33	0.89	0.91	0.89	0.26	0.17	0.14	0.14	0.26	0.48
Cu	—	—	—	0.72	0.71	0.41	0.08	0.06	0.03	—	—	—	0.10	0.14	0.38
Cr	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ _{oct}	5.95	5.97	5.94	5.79	5.79	5.79	5.97	5.96	5.98	5.70	5.67	5.78	5.81	6.02	5.70
K	—	—	—	0.01	0.01	0.01	—	0.01	—	0.07	—	—	—	—	0.12
Na	—	—	0.01	—	—	0.01	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0.01	—	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	—	0.05	0.17	—	—	0.10

EMPA Average Data

Type	n	K,Na, Ca	(Mg ²⁺)	Al ^{VI}	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Ti ⁴⁺	Σ _{oct}	(Si ⁴⁺)	Al ^{IV}) ₄	O ₁₀ (OH) ₈	Ni ²⁺	Cu ²⁺	r
Chl₁	15	0.00	3.40	1.20	1.29	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	5.94	2.89	1.11		0.00	0.00	-0.08
Chl₂	13	0.01	3.13	1.24	0.43	0.33	0.55	0.02	0.00	0.02	5.73	3.15	0.85		0.03	0.12	-0.96
Chl₃	46	0.01	2.73	1.01	1.15	0.71	0.15	0.01	0.01	0.02	5.79	3.31	0.69		0.24	0.14	-0.56

AEM Average Data

Type	n	K,Na, Ca	(Mg ²⁺)	Al ^{VI}	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Ti ⁴⁺	Σ _{oct}	(Si ⁴⁺)	Al ^{IV}) ₄	O ₁₀ (OH) ₈	Ni ²⁺	Cu ²⁺	r
Chl₂	12	0.01	3.24	1.18	0.83	0.26	0.16	0.02	0.00	0.02	5.71	3.27	0.73		0.13	0.20	-0.75

afu atoms per formula unit, n number of analyses, r Mg/Ni+Cu Pearson correlation product, Σ_{oct} sum of octahedral cations, StdDev standard deviation, — not detected

La clorita distribuida en los horizontes de suelo (**Chl₃**) registra los mayores contenidos de Ni (12.5 wt.% NiO) y un contenido en Cu alto (6.88 wt.% CuO). En comparación con la Chl₁ y Chl₂, el Mg presenta una peor correlación inversa con Ni y Cu, y el total de cationes octaédricos varía

entre 5.56 y 6.01 afu ($\pm 0.14 \sigma$). Esta clorita muestra un contenido en metales más variable que los otros tipos de clorita descritos y de nuevo, se registran impurezas de K^+ , Na^+ y Ca^{2+} . Las variaciones composicionales para la clorita se muestran en la **Fig. 5**. Aunque la clorita en los horizontes de suelo (Chl_3) ha sido identificada en imágenes TEM de líneas reticulares y por SAED, no ha sido posible conseguir microanálisis AEM satisfactorios, obteniéndose en todos los casos una composición de mezcla.

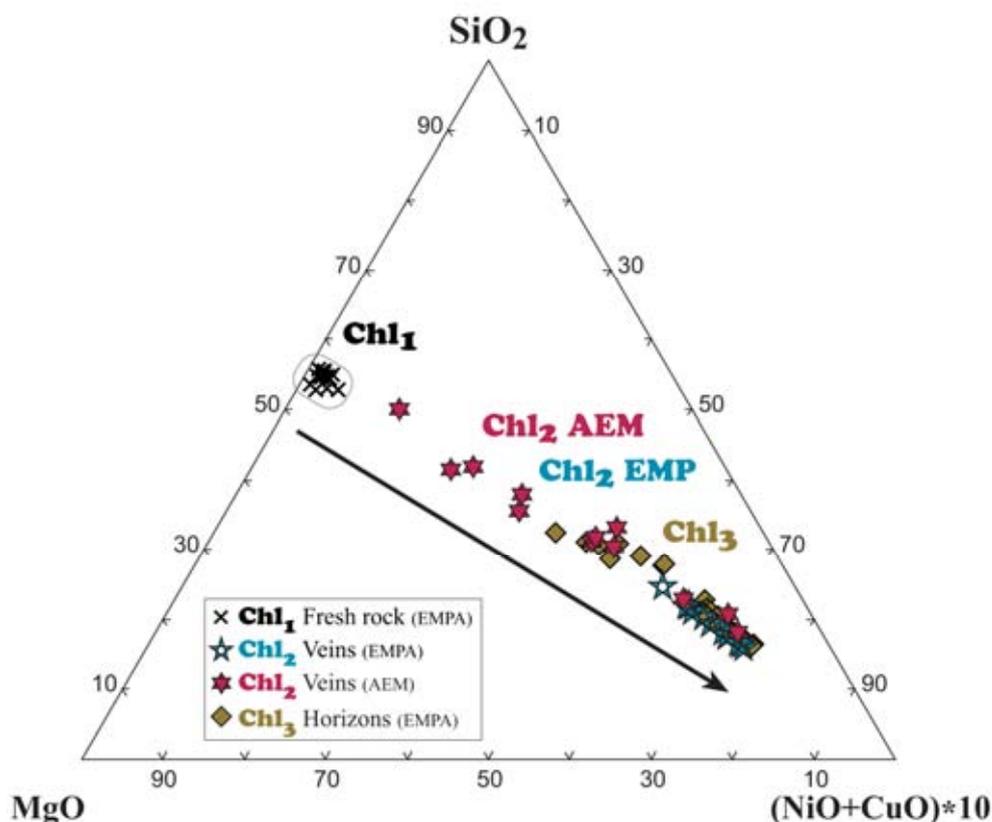


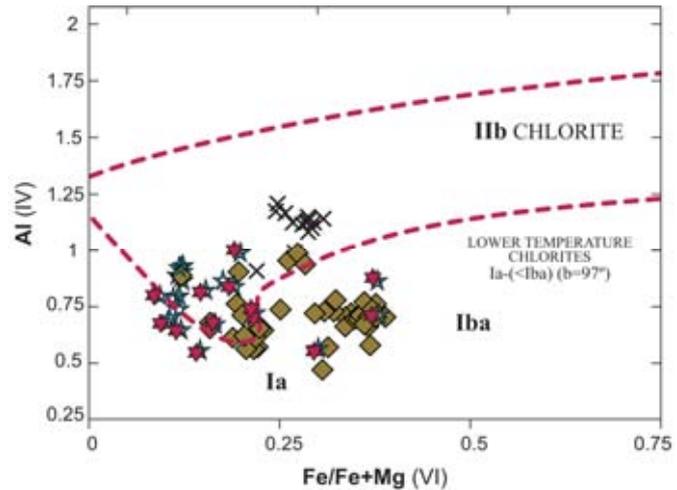
Figura 5. Tendencia de enriquecimiento en Ni y Cu de la clorita en los perfiles de suelo de Aguablanca (a partir de los análisis EMPA y AEM). *Chl* clorita.

Figure 5. Trend of Ni- and Cu- enrichment of chlorite within the Aguablanca weathering profiles based on EMPA and AEM analyses. Chl chlorite.

A pesar de la presencia de impurezas en la composición de la clorita, se ha calculado la relación $Fe/Fe+Mg^{VI}$ vs Al^{IV} para el estudio del politipismo a partir del método de análisis directo (**Fig. 6**). Según los campos definidos por Shirozu et al. (1958) y Brown & Bailey (1962), el politipismo de la clorita concuerda con el observado previamente por XRD. Las cloritas en los niveles alterados del perfil (Chl_2 , Chl_3) caen cerca o dentro del área de intersección de los dos campos definidos para la forma estable *Iib* y metaestable *Ia*. Sin embargo, la clorita de la roca fresca (Chl_1 , horizonte R) cae siempre en el campo definido para el politipo estructural *Iib*.

Figura 6. Relación Fe/Fe+Mg octaédricos vs. Al tetraédrico en las cloritas de Aguablanca, según los análisis EMPA y AEM. Los rangos composicionales son de Shirozu (1958). Modificado de Brown & Bailey (1962). Leyenda como en la Fig. 5.

Figure 6. Octahedral Fe/Fe+Mg vs. tetrahedral Al in chlorites of the Aguablanca deposit, as determined by EMPA and AEM analyses. Compositional ranges according to Shirozu (1958). Modified from Brown & Bailey (1962). Legend as in Fig. 5.



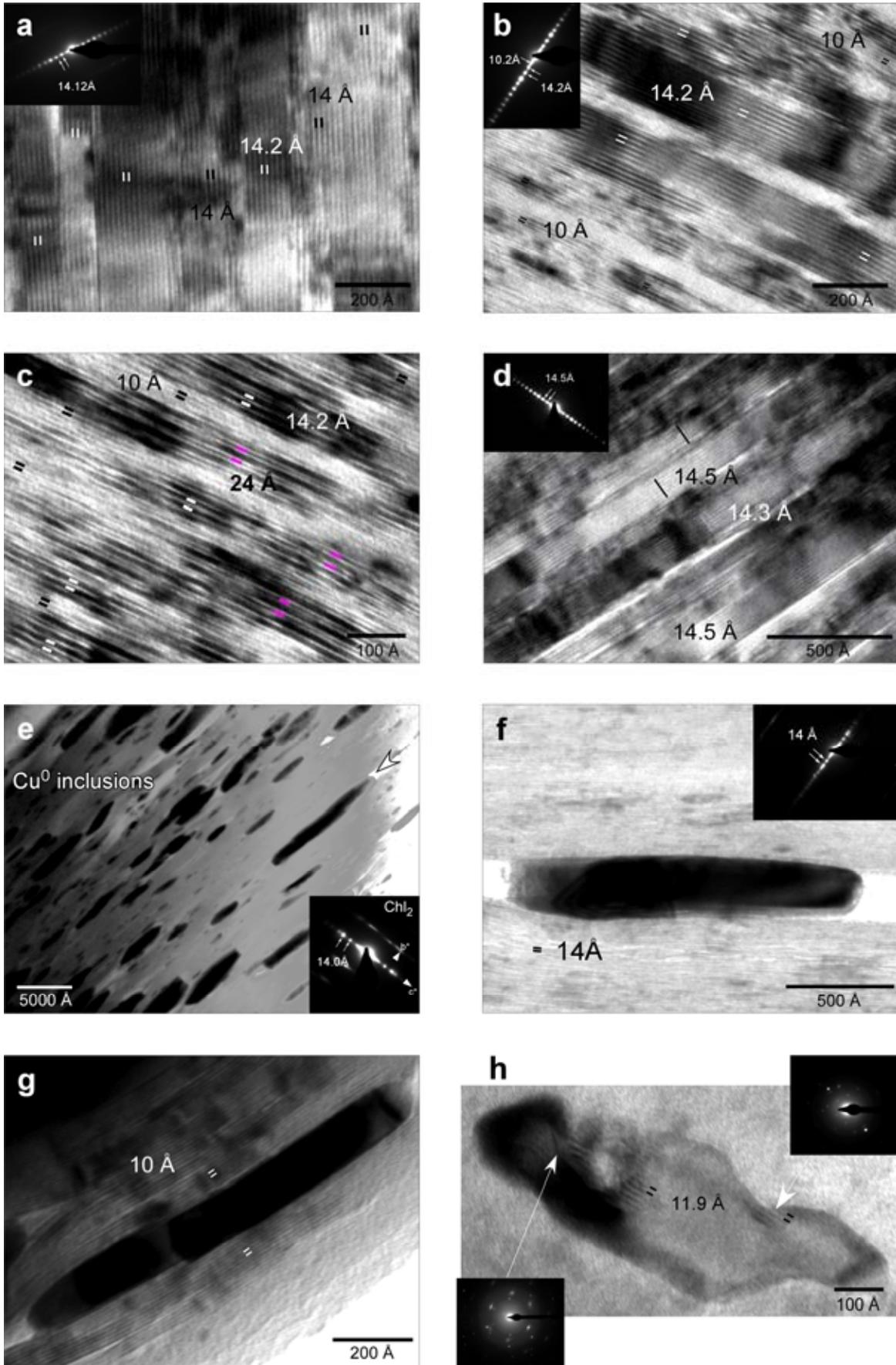
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

A la escala del TEM, la clorita en la zona de meteorización (Chl_2 - Chl_3) aparece en paquetes bien definidos de capas a 14.1 Å ([14–14.2 Å], Fig. 7a), aunque son muy frecuentes áreas con esmectita intercrecida. Estas zonas muestran alternancias irregulares de paquetes anchos con capas a 14 Å y paquetes finos con capas a 10–12 Å (Fig. 7b). Ocasionalmente se observa una interstratificación de ambas fases formando capas a 24–24.2 Å (Fig. 7c). Las zonas más alteradas de los cristales de clorita pueden presentar una transformación progresiva a vermiculita, aumentando el espaciado basal hasta los 14.5–15 Å (Fig. 7d).

En las zonas de alta ley del depósito, la clorita meteorizada presenta una fuerte dispersión de partículas de Cu nativo con dimensiones entre los 5 y 150 nm de ancho y hasta más de 1200 nm de largo (Fig. 7e). Las partículas de Cu incluidas en capas de clorita s.s. son poco frecuentes (e.g. Fig. 7f), y aparecen sobre todo en dominios alterados y expandidos de los cristales, donde comúnmente se desarrolla esmectita con espaciados entre 10 y 12 Å (Fig. 7 g-h). Son inclusiones alargadas, con formas poligonales y a veces subhedrales. Suelen presentar complejos intercrecimientos en una misma región intercapa y pueden estar macladas (Fig. 7 f, i), como ocurre habitualmente a favor de los planos {111} en metales como el Cu (e.g. Davis 2001). Es menos frecuente encontrar inclusiones individuales en un mismo dominio de alteración.

Los espectros EDS (Fig. 7j), así como los patrones de difracción de haz convergente realizados sobre las partículas de mayor tamaño (Fig. 7k), indican que estas partículas están formadas por Cu metálico, en estado nativo (Cu^0). Poseen la estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) del Cu^0 , y según los análisis semicuantitativos de EDS, tienen hasta un 92.8% de Cu en su composición. Es frecuente que estos análisis registren concentraciones menores de O, Mg, Fe, Si o Al (en general < 3 wt.%), probablemente resultado de una contaminación con el filosilicato encajante durante el análisis.

Figura 7 ▶



► Figura 7 (cont.)

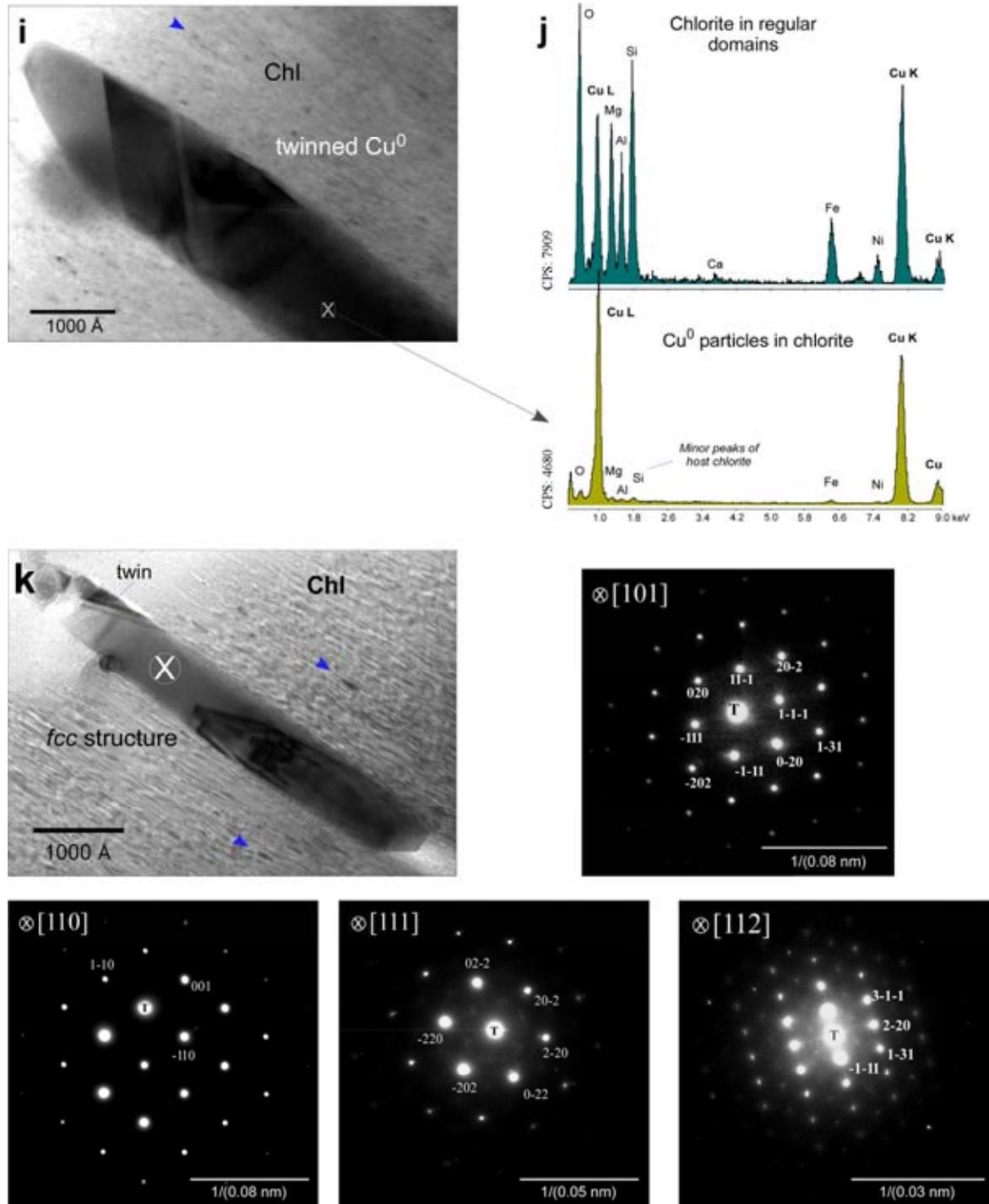


Figura 7. Imágenes TEM de la clorita en los perfiles de suelo de Aguablanca (Chl_{2-3}). (a) Imagen de líneas reticulares de clorita; (b) intercrecimientos de clorita y esmectita; (c) capas de corrensite ($10+14.2 \text{ \AA}$) desarrolladas en cristales de clorita; (d) vermiculitización de la clorita; (e) imagen textural de un cristal de clorita con una alta densidad de partículas de Cu; (f) imagen de alta resolución de una partícula de Cu en los dominios expandidos de clorita s.s.; (g) intercrecimiento de varias partículas de Cu en capas deformadas de esmectita; (h) relicto de una partícula de Cu en esmectita con espaciados cercanos a los 12 \AA ; (i) maclado en partículas de Cu; (j) espectros de EDS realizados en dominios regulares de clorita s.s. (arriba) y en una de las partículas de Cu (corresponde a la partícula de la Fig. 7i, abajo); (k) patrones de difracción de electrones con haz convergente de una partícula de Cu que muestran los ejes de zona $[101]$, $[110]$, $[111]$ y $[112]$ del Cu nativo. Chl clorita, CPS cuentas por segundo. ►

► Figure 7. TEM images of chlorite (Chl_{2-3}) within the Aguablanca soil profiles. (a) Lattice-fringe image showing regular layers of chlorite; (b) intergrowth of chlorite and smectite; (c) layers of corrensite ($10+14.2 \text{ \AA}$) in chlorite

crystals; (d) vermiculitization of chlorite; (e) low-magnification image showing the high density of Cu particles within chlorite crystals; (f) high-resolution image showing a Cu particle within expanded domains of chlorite s.s.; (g) intergrowth of several Cu particles within a deformed smectite lamellas; (h) relic Cu particle in smectite; (i) twinning in a Cu particle; (j) EDS spectrums performed on regular domains of chlorite (top) and on the Cu particle showed in Fig. 7i (bottom); (k) convergent-beam electron-diffraction patterns for a Cu particle, showing the [101], [110], [111], and [112] zone axis of metallic Cu⁰. Chl chlorite, CPS counts per second.

Como se muestra más adelante, estas partículas de Cu no son exclusivas de la clorita meteorizada. También aparecen de forma profusa en agregados esmectíticos y en menor medida en cristales de flogopita, incluidas en los dominios de alteración donde se desarrolla vermiculita o interstratificados vermiculita/flogopita con capas a $\sim 24.5 \text{ \AA}$ ($\sim 14.5 + 10 \text{ \AA}$). Estas partículas de Cu nativo se han visto de forma anecdótica en talco, pero no se han observado en la serpentina.

3.2. SERPENTINA

Las rocas meteorizadas de la *Unidad Gabronorítica* presentan una generación de lizardita excepcionalmente enriquecida en Ni y aparentemente muy pobre en Cu, que está íntimamente asociada a los cristales de clorita en la zona de alteración (Chl₂ y Chl₃) (Fig. 8). Se observa principalmente hacia las zonas de borde de los cristales de clorita, pero también rellena huecos entre capas, a lo largo de fisuras, o aparece como revestimientos en cavidades u otros defectos texturales en los cristales. Aparece más favorablemente hacia la parte media-baja de los perfiles de alteración (horizontes B y C), y su presencia en los rellenos de fracturas, asociada a los cristales de clorita (Chl₂), es constante.

Esta serpentina no parece estar asociada con otros silicatos heredados en el suelo o con los cristales de clorita Chl₁ en la roca fresca infrayacente (horizonte R). Como se mostrará en este apartado, la serpentina tampoco está ligada al proceso de serpentización que han sufrido las rocas ultramáficas del depósito, como evidencian los fragmentos de la brecha magmática (*Ore Breccia*), y a los enclaves piroxeníticos dentro de la *Unidad Gabronorítica* (Ortega et al. 2004; Tornos et al. 2006). Se trata por tanto, de una lizardita níquelífera asociada a la meteorización, y aunque aparece como una fase accesoria en comparación con la clorita, resulta la principal fase silicatada portadora de Ni en el dominio supergénico de Aguablanca. Como se vio en el **Capítulo III**, su identificación y análisis no ha sido posible mediante las técnicas convencionales de microscopía óptica y EMPA, por lo que el uso de XRD, SEM-EDS y TEM-AEM ha sido imprescindible para su caracterización.

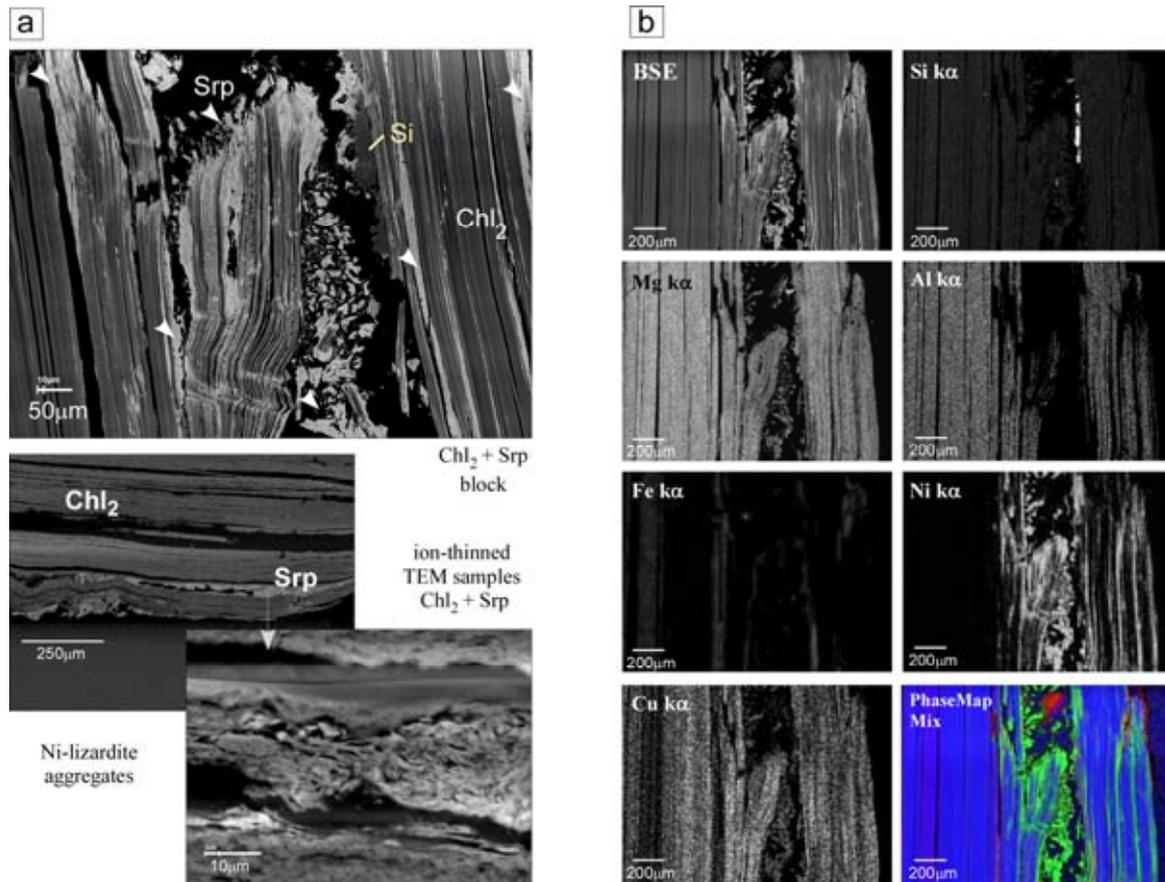


Figura 8. Imágenes BSE de la serpentina niquelífera asociada a la clorita en fisuras (Chl_2). **(a)** Lizardita niquelífera (zonas claras) intercrecida con capas de clorita (zonas oscuras). Nótese la presencia de masas de grano fino y escasa porosidad de sílice que parecen depositarse entre las capas de clorita y serpentina. Las imágenes inferiores muestran en detalle el intercrecimiento clorita-lizardita y los agregados masivos de lizardita entre las capas de clorita. **(b)** Mapas composicionales SEM-EDS para un cristal de clorita que muestra una mayor concentración de Ni hacia las zonas de borde, donde aparece la serpentina. *Chl* clorita, *Si* sílice, *Srp* serpentina.

Figure 8. BSE images of Ni-serpentine associated with chlorite filling fissures (Chl_2). (a) Nickeliferous lizardite (light areas) intergrown with laths of chlorite (dark areas). Note the presence of fine-grained, nonporous and subrounded masses of probable colloidal silica deposited between layers of chlorite and serpentine. Images at the bottom show in detail the intergrowth between chlorite and lizardite, and massive aggregates of lizardite between layers of chlorite; (b) SEM-EDS compositional maps in gray scale for the same chlorite crystal. Last image is a false-color distribution map showing the strong Ni concentrations (green-red) at the edges of chlorite crystals where serpentinite occurs. Chl chlorite, Si silica, Srp serpentinite.

ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los patrones de XRD de las zonas de borde de los cristales de clorita meteorizada, donde la serpentina es más abundante, indican un fuerte solapamiento de ambos componentes (Fig. 4c). La deconvolución de las curvas de XRD revela la presencia de dos picos que contribuyen a las bandas de reflexión de la clorita y serpentina observadas: entre 12.13 y 12.59 $^{\circ}2\theta$ (7.28 a 7.02 Å) y entre 24.3 y 25.8 $^{\circ}2\theta$ (~ 3.65 a 3.45 Å). En la primera zona, aparece un pico ancho centrado cerca de los 7.138 Å y probablemente corresponde a la clorita ($d_{(001)}=14.276$ Å), mientras que el otro pico pequeño entre las posiciones de 7.168 y 7.1940 Å, es necesario para ajustar la reflexión

y debe corresponder a la lizardita. En la segunda región observada, el patrón de XRD de la serpentina queda fijado en 3.584–3.589 Å mientras que la clorita muestra una reflexión a 3.569 Å (*picos 1 y 2*, respectivamente; **Fig. 4d**). Esto indica que la clorita aparece a espaciados basales menores de los teóricos (como también se deduce de las reflexiones impares que no comparte con la serpentina). Lo mismo ocurre en el caso de la serpentina si se comparan los espaciados obtenidos con los de las lizarditas magnéticas puras dados por **Bailey (1969)** para los filosilicatos 1:1. Sin embargo, este es un comportamiento habitual en lizarditas níquelíferas y nepouitas (e.g. **Brindley & Wan 1975**) (**Fig. 4e**), de tal forma que en este caso la serpentina podría estar afectando a la clorita asociada.

La presencia de una reflexión moderada a ~4.60 Å marca una diferencia evidente en los patrones de XRD de la clorita cuando aparece serpentina. En estos casos, la reflexión forma un pico ancho de intensidad observada ~ 30–40% entre las posiciones 4.59 Å y 4.62 Å que recuerda a la reflexión no basal (020) de las lizarditas níquelíferas. Este pico es considerado débil para las nepouitas, pero destacado para las lizarditas níquelíferas y muy prominente para las lizarditas magnéticas, con espaciados menores de ~ 4.55 Å (**Brindley & Wan 1975**) (ver **Fig. 4e**). En base a las reflexiones menores, el constante pico a 1.50 Å también sugiere la presencia de lizardita níquelífera /nepouita, ya que el crisotilo níquelífero/pecoraita suele presentar una única reflexión intensa a ~1.53 Å. En general, las diferencias en los patrones de XRD entre la nepouita y la pecoraita son similares a las que exhiben sus análogos magnéticos (**Brown & Brindley 1980**; **Nickel et al. 1994**).

En cuanto a la secuencia de apilamiento de capas, la fuerte reflexión a 2.387 Å y la invariable ausencia del pico a 2.49 Å, son indicativas del grupo A (politipo ~2M₁) definido por **Bailey (1969)** para el politipismo de los filosilicatos 1:1 trioctaédricos. La reflexión más intensa a 2.326 Å del grupo B y el pico a 1.945 Å del grupo B y D tampoco aparecen. Según **Bailey (1969)**, el grupo A es típico de filosilicatos 1:1 con una relativa baja estabilidad estructural en la naturaleza. Las reflexiones características de la lizardita níquelífera en los perfiles de suelo del depósito de Aguablanca se resumen en la **Tabla 2**.

ANÁLISIS QUÍMICO (EDS y AEM)

Debido al carácter microcristalino de la serpentina no se han obtenido análisis satisfactorios por EMPA, pero los análisis EDS y AEM (**Tabla 3**) revelan unos contenidos muy elevados de Ni (media de 1.32 afu) y menores de Cu. Los análisis brutos SEM-EDS mostraban hasta un ~ 5.8 wt.% CuO en la composición de la serpentina, mientras que el contenido en Cu registrado en los microanálisis AEM es nulo en la mayoría de los casos. A continuación se discuten los resultados obtenidos con ambas técnicas.

Los análisis EDS (**Tabla 3**) muestran una composición de mezcla para la serpentina, con contenidos medios de Si de 1.89 afu ($\pm 0.07 \sigma$) e impurezas menores de K⁺ y Ca²⁺. Las posiciones octaédricas están principalmente ocupadas por Ni (hasta 1.94 afu, $\pm 0.29 \sigma$) y menos Cu (≤ 0.24

afu, $\pm 0.08 \sigma$). El Ni se encuentra inversamente correlacionado con el Mg y Al^{VI} ($r \sim -0.8$ en ambos casos), mientras que el Cu no se correlaciona con estos elementos. La sustitución tetraédrica es variable y el total de cationes octaédricos es de 2.91 afu de media ($\pm 0.05 \sigma$).

Los análisis AEM (**Tabla 3**) se han realizado en los dominios regulares de serpentina. La serpentina aparece en agregados masivos que habitualmente presentan restos de la clorita encajante o productos coloidales, que en todos los casos se han intentado evitar. Los análisis en las capas no contaminadas de serpentina reflejan que el Ni es casi siempre el catión octaédrico dominante en su estructura. El Ni muestra una correlación inversa con el Mg ($r = -0.78$) y Al^{VI} ($r = -0.83$), aunque está débilmente correlacionado con otros parámetros químicos (**Fig. 9a**). Sin embargo, la presencia de Cu en los dominios regulares de serpentina es rara y los microanálisis sólo registran de manera anecdótica concentraciones de hasta 0.09 afu en Cu. La sustitución tetraédrica es variable y el total de los cationes octaédricos es 2.85 afu de media ($\sigma = \pm 0.09$). La composición obtenida permite así clasificar a la serpentina como una fase intermedia entre los miembros magnésicos y niquelíferos de la serie lizardita–nepouita, aunque muestra una mayor tendencia hacia la composición de la nepouita ($Ni > Mg$ y $Ni > 1.5$ afu). De acuerdo con el contenido en Ni registrado en los análisis, esta serpentina entra dentro del campo de las *garnieritas* delimitado por Gleeson et al. (2003) (**Fig. 9b**).

Tabla 2. Parámetros de los picos de XRD de la serpentina niquelífera en el depósito de Aguablanca. Como referencia, se incluyen las reflexiones diagnósticas presentadas por Bailey (1969) y Brindley & Brown (1980) para la identificación de los politipos en filosilicatos hidratados 1:1.

Table 2. XRD peak parameters of nickeliferous serpentine at the Aguablanca deposit. Diagnostic reflections reported by Bailey (1969) and Brindley & Brown (1980) for the four polytypic groups in hydrous 1:1 phyllosilicates are also included as reference.

Aguablanca XRD data		Reference data (Bailey 1969; Brindley y Brown 1980)							
		Group A 1M-2M ₁ -3T		Group B 2Or-2M ₂ -6H		Group C 1T-2T-3R		Group D 2H ₁ -2H ₂ -6R	
d(Å)*	I	d(Å)	I	d(Å)	I	I	I	I	I
7.168	s	2.649	26	2.670	6	5	3		
4.600	m	2.590	12	2.624	27	0	12		
3.584	s	2.387	100	2.499	51	100	98		
2.646	m	2.262	6	2.326	78	0	35		
2.589	m	2.007	25	2.134	18	45	17		
2.411	w	1.886	6	1.945	10	0	35		
2.389	vs	1.665	32	1.771	24	32	12		
2.270	w	1.568	14	1.615	34	0	20		
2.010	vw	1.396	3	1.478	2	28	21		
1.745	w	1.322	16	1.358	16	0	8		
1.681	vw	1.191	32	1.254	7	8	6		
1.535	m	1.134	7	1.162	<1	0	2		
1.506	m								
1.433	w								

I reflection intensity, vs very strong, s strong, m medium, w weak

Tabla 3. Fórmula estructural de la serpentina a partir de análisis EDS y AEM normalizados a 14 cargas negativas (7O) y todo el Fe como Fe²⁺.

Table 3. Structural formula of serpentine from EDS and AEM analyses normalized to 14 negative charges (7O) and all Fe expressed as Fe²⁺.

SEM-EDS DATA										AEM DATA											
(afu)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	(afu)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	1.88	1.85	1.90	1.74	1.97	1.95	1.92	1.89	1.89	Si	1.82	1.80	1.98	2.03	1.97	1.98	1.92	1.92	1.94	1.98	1.86
Al _{tot.}	0.18	0.40	0.32	0.60	0.22	0.31	0.42	0.39	0.37	Al _{tot.}	0.27	0.31	0.30	0.27	0.37	0.17	0.54	0.34	0.42	0.47	0.72
Al ^{IV}	0.12	0.15	0.10	0.26	0.03	0.05	0.08	0.11	0.11	Al ^{IV}	0.18	0.20	0.02	—	0.03	0.02	0.08	0.08	0.06	0.02	0.14
Al ^{VI}	0.05	0.25	0.23	0.34	0.19	0.26	0.33	0.28	0.26	Al ^{VI}	0.09	0.11	0.28	0.27	0.34	0.15	0.46	0.26	0.36	0.45	0.58
Fe	0.31	0.14	0.43	0.15	0.25	0.34	0.50	0.49	0.48	Fe	0.54	0.68	0.53	0.18	0.63	0.36	0.40	0.34	0.18	0.10	0.11
Mg	0.47	0.76	0.72	1.00	0.60	0.75	0.86	0.71	0.71	Mg	0.68	0.73	0.66	0.61	0.69	0.66	0.97	0.73	0.98	0.91	1.18
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Mn	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—
Ti	—	0.01	—	0.01	—	—	—	0.02	0.02	Ti	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
Ni	1.94	1.55	1.35	1.22	1.83	1.48	1.11	1.19	1.23	Ni	1.70	1.48	1.35	1.72	1.16	1.75	0.79	1.57	1.32	1.30	0.89
Cu	0.24	0.20	0.18	0.21	0.03	0.04	0.03	0.18	0.18	Cu	—	—	—	—	—	—	0.09	—	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.03	Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ oct	3.01	2.91	2.91	2.93	2.91	2.87	2.84	2.89	2.87	Σ oct	3.01	3.01	2.84	2.78	2.82	2.91	2.75	2.89	2.84	2.77	2.76
K	—	0.01	—	0.01	—	—	—	—	—	K	0.03	0.01	—	—	0.01	0.01	—	—	—	—	—
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.04	—	0.01	Ca	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02

Average Formula: Ca²⁺_{0.02} (Si⁴⁺_{1.89} Al^{IV}_{0.11})₂ (Ni²⁺_{1.43} Mg²⁺_{0.73} Fe²⁺_{0.34} Al^{VI}_{0.24} Cu²⁺_{0.14} Ti⁴⁺_{0.01} Co_{0.01})_{2.91} O₅ (OH)₄ Average Formula: K⁺_{0.01} Ca²⁺_{0.02} (Si⁴⁺_{1.93} Al^{IV}_{0.08})_{2.01} (Ni²⁺_{1.37} Mg²⁺_{0.80} Fe²⁺_{0.37} Al^{VI}_{0.30} Cu²⁺_{0.01})_{2.85} O₅ (OH)₄

afu atoms per formula unit, tot. total, Σ oct sum of octahedral cations, — not detected

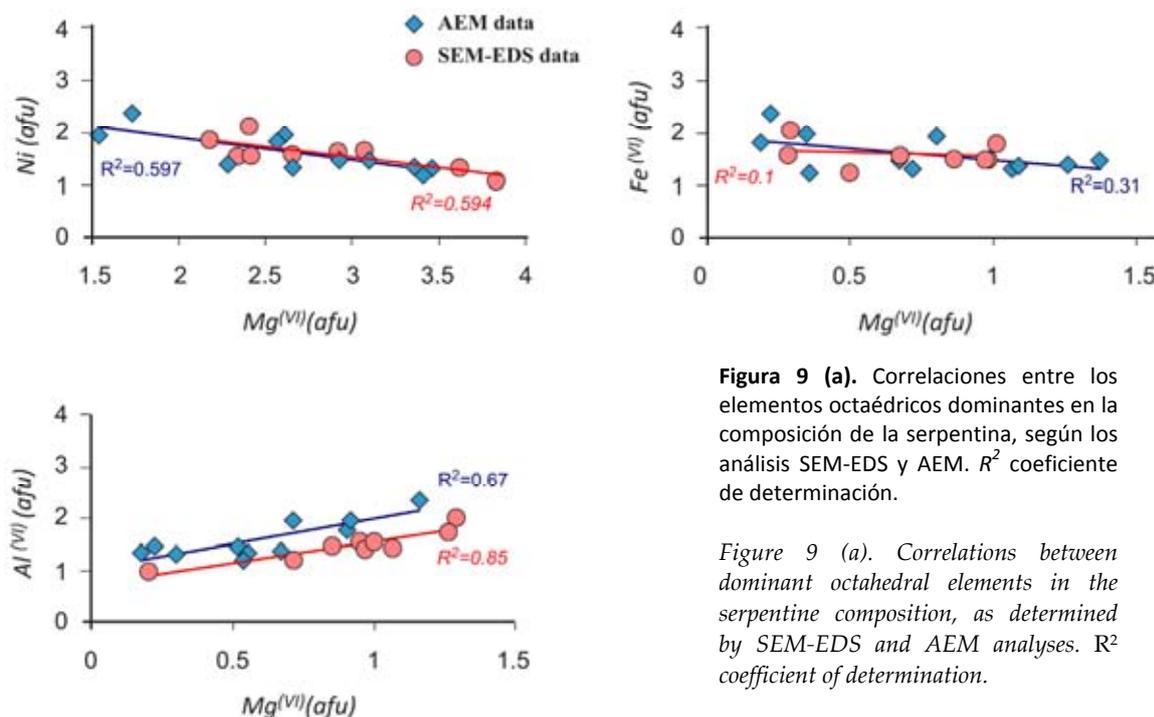


Figura 9 (a). Correlaciones entre los elementos octaédricos dominantes en la composición de la serpentina, según los análisis SEM-EDS y AEM. R² coeficiente de determinación.

Figure 9 (a). Correlations between dominant octahedral elements in the serpentine composition, as determined by SEM-EDS and AEM analyses. R² coefficient of determination.

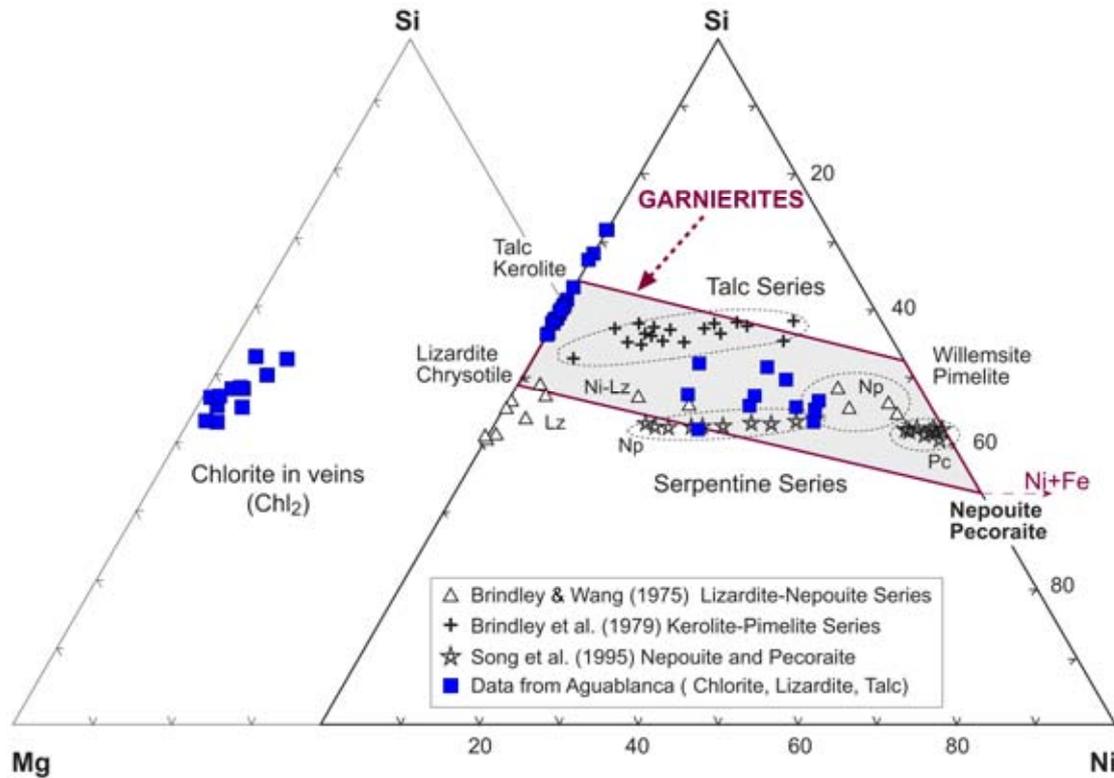


Figura 9. (b) Ratio Ni:Si:Mg para clorita, serpentina y talco en los perfiles de suelo del depósito de Aguablanca. Todos los datos en base a 28 cargas negativas y todo el Fe como Fe²⁺. Se muestran las composiciones representativas de serpentinas y talcos niquelíferos de la bibliografía para su comparación. Modificado de Gleesson et al. (2003). Lz lizardita, Np nepouita, Pc pecoraite.

Figure 9. (b) Ni: Si: Mg ratios of chlorite, serpentine and talc within the Aguablanca soil profiles. All data based on total cation valence of 28 with all Fe expressed as Fe²⁺. Representative analyses of nickeliferous serpentine and talc from the literature are also plotted for comparison. Modified from Gleesson et al. (2003). Lz lizardite, Np nepouite, Pc pecoraite.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Las imágenes reticulares de alta resolución de los dominios regulares de serpentina muestran extensas áreas con paquetes bien definidos de capas planares a 7.1–7.3 Å (Fig. 10a), típicas de lizardita y que contrastan con la naturaleza cilíndrica de las capas de crisotilo o pecoraite. Las zonas más alteradas de los contactos clorita-serpentina pueden presentar capas con espaciados a ~ 21.2 Å (14.2+7 Å), sugiriendo una cierta interestratificación de ambos componentes (Fig. 10b). Pero estas zonas presentan más habitualmente intercrecimientos regulares de clorita y serpentina, con una alternancia de paquetes delgados de clorita a 14 Å y paquetes más anchos de serpentina a 7 Å (Fig. 10c). La serpentina cristaliza en paquetes monominerálicos, aunque los análisis SAED reflejan puntualmente una cierta contaminación con esmectita (Fig. 10b). Sin embargo, no se han observado capas a 10–12 Å que evidencien la presencia de esmectita.

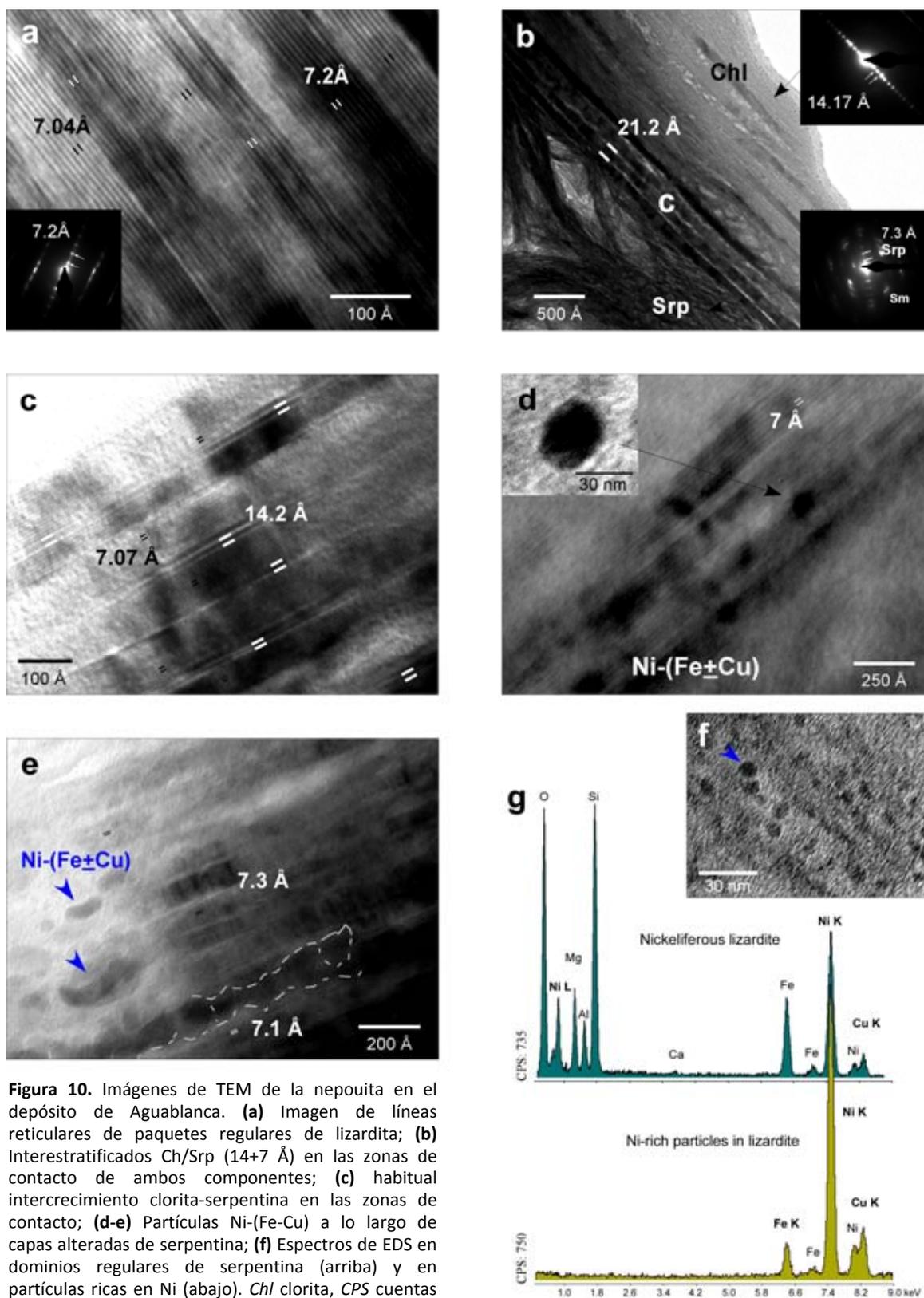


Figura 10. Imágenes de TEM de la nepouita en el depósito de Aguablanca. (a) Imagen de líneas reticulares de paquetes regulares de lizardita; (b) Interestratificados Ch/Srp (14+7 Å) en las zonas de contacto de ambos componentes; (c) habitual intercrecimiento clorita-serpentina en las zonas de contacto; (d-e) Partículas Ni-(Fe-Cu) a lo largo de capas alteradas de serpentina; (f) Espectros de EDS en dominios regulares de serpentina (arriba) y en partículas ricas en Ni (abajo). Chl clorita, CPS cuentas por segundo, Sm esmectita, Srp serpentina.

Figure 10. TEM images of nepouite-like minerals at the Aguablanca deposit. (a) Lattice-fringe image showing regular stacks of lizardite; (b) Chl/Srp (14+7 Å) at the junction chlorite-serpentine; (c) common intergrowth of chlorite and serpentinite at these junctions; (d-e) Ni-(+Fe-Cu) particles along altered laths of serpentinite; (f) EDS spectrums performed on regular domains of serpentine (top) and on Ni-rich particles (bottom). Chl chlorite, CPS counts per second, Sm Smectite, Srp serpentinite.

Una peculiaridad de esta lizardita niquelífera es que, además de Ni estructural, retiene el Ni en pequeñas partículas irregularmente distribuidas, aunque más favorablemente concentradas a borde de las capas (Fig. 10d-e). Se trata de partículas o agregados subredondeados de tan sólo 30–50 nm de diámetro, que pueden aparecer de forma individual, pero que en general forman *clusters* de hasta 100–150 nm de diámetro. Los análisis EDS realizados en las partículas de mayor tamaño (Fig. 10f) revelan una composición principalmente formada por Ni (entre un 79–97 wt.% Ni), pero siempre con proporciones variables de Fe y Cu (≤ 11 wt.% Cu). En cualquier caso, el pequeño tamaño de estas partículas impide determinar si son fases estequiométricas similares a aleaciones metálicas o intermetálicas (e.g. awaruita, Ni₃Fe), complejos metálicos multinucleares (típicamente ligados a la estructura o a la superficie de los minerales de la arcilla; e.g. Strawn et al. 2004 y referencias), o si por el contrario, se trata de compuestos intermetálicos amorfos.

3.2.1 Serpentina en enclaves ultramáficos de la Unidad Gabronorítica

De forma paralela se ha realizado un estudio de la serpentina hidrotermal presente en la Unidad Gabronorítica del depósito de Aguablanca, con objeto de identificar y comparar los distintos tipos de serpentina presentes en el área de estudio. Dentro de esta Unidad, la serpentización está restringida a los enclaves ultramáficos que aparecen en las litologías gabroicas y noríticas más máficas. Se trata de pequeños enclaves elipsoidales, de tamaño centimétrico, grano fino y composición peridotítica y/o piroxenítica. Están principalmente formados por olivino y piroxeno *cumulus*, plagioclasa *intercumulus* y en menor proporción presentan anfíboles, talco, clorita y cuarzo accesorio. Aunque los enclaves estudiados para el análisis de esta serpentina no presentan sulfuros, pueden estar encajados en litologías gabroicas que contengan sulfuros semimasivos o fuertemente diseminados (e.g. Fig. 11a-b) y ocasionalmente aparecer cortados por venas de calcopirita, como también describían Ortega et al. (2004). En estos enclaves, el olivino y piroxeno muestran una alteración variable a serpentina en venas, con textura en enrejado, que se hace mucho más evidente hacia las zonas de fractura (Fig. 11c).

Los patrones de XRD de esta serpentina en los enclaves ultramáficos se mostraban en la Fig. 4f. Se trata de una lizardita del grupo *C* definido por Bailey (1969) para los especímenes magnésicos puros. La fuerte reflexión (111) a 2.497 Å (intensidad observada ~ 62%) y la característica reflexión (112) a 2.13 Å, sugieren un politipo trigonal *1T*. En este caso, la reflexión (100) aparece a 4.56 Å y la (060) y (300) aparecen con espaciados a 1.534 Å y 1.500 Å, respectivamente, siendo la última menos intensa. Los análisis realizados por EMPA corroboran una composición puramente magnésica, con contenidos bajos de Fe y Al, y despreciables de Ca, Mn o Ni (Tabla 4). La sustitución tetraédrica es muy constante y el sumatorio de octaédricos está entre 5.88 y 5.97 afu.

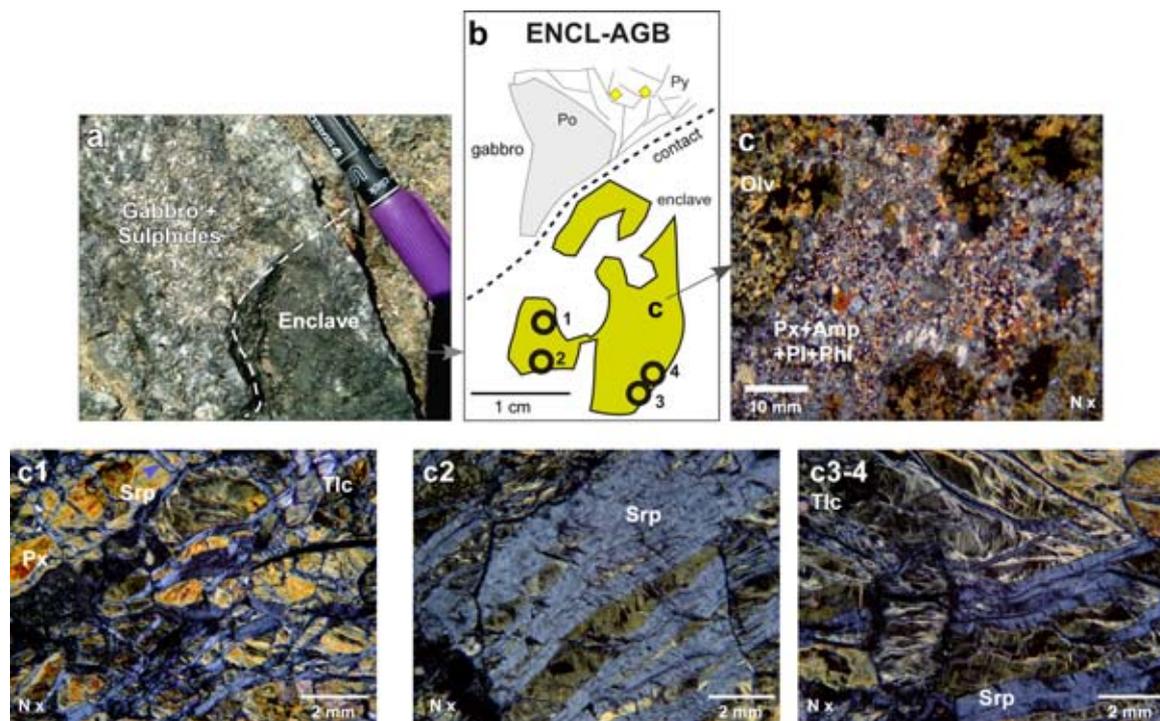


Figura 11. Lizardita 1T en enclaves ultramáficas de la Unidad Gabbronorítica. (a) Muestra de mano de gabro mineralizado con enclaves peridotíticos-piroxeníticos de grano muy fino; (b) esquema de la sección delgada analizada con EMPA; (c) imágenes de microscopía óptica de la sección del enclave. Las fotografías **c1**, **c3** y **c3-4** muestran en detalle la serpentina analizada.

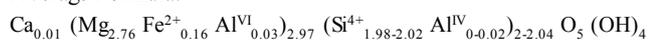
Figure 11. 1T-lizardite within the ultramafic enclaves of the Gabbronorite Unit. (a) Hand sample of a mineralized gabbro with a very fine grain-sized peridotitic-piroxenitic enclave; (b) sketch of the thin section analyzed by EMPA; (c) some optical microscopy images of the enclave. Images c1, c2 and c3-4 show in detail the veined serpentine analyzed.

Tabla 4. Fórmula estructural de la serpentina en los enclaves ultramáficos de la Unidad Gabbronorítica del depósito de Aguablanca. Formulación a partir de análisis EMPA normalizados en base a 14 cargas negativas (7O) y asumiendo todo el Fe como Fe²⁺.

Table 4. Structural formula of the serpentine within ultramafic enclaves of the Gabbronorite Unit. Formulae from EMPA analyses normalized to 14 negative charges (7O) and all Fe as Fe²⁺.

	EMPA DATA									
(afu)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	1.98	1.99	2.02	2.02	2.00	1.99	1.99	2.02	1.99	1.99
Al tot.	0.05	0.03	0.01	0.02	0.08	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04
Al ^{IV}	0.02	0.01	—	—	—	0.01	0.01	—	0.01	0.01
Al ^{VI}	0.04	0.02	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
Fe	0.14	0.15	0.07	0.15	0.29	0.19	0.16	0.14	0.17	0.17
Mg	2.80	2.82	2.86	2.77	2.56	2.75	2.79	2.77	2.77	2.77
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ oct	2.98	2.99	2.95	2.94	2.94	2.98	2.98	2.95	2.98	2.98
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0.01	0.01	—	0.01	0.02	—	0.01	—	0.01	0.01

Average Formula:



afu atoms per formula unit, Σ oct. sum of octahedral cations, — not detected

3.3. ESMECTITA

La esmectita es el mineral de la arcilla más abundante en los perfiles de suelo de la reserva minera, especialmente hacia la parte media-baja (horizontes B y C), donde las condiciones son más básicas. La esmectita se concentra favorablemente en el horizonte medio B arcilloso y forma una parte muy importante de la matriz del suelo. Aunque retiene contenidos de Ni y Cu inferiores a los registrados en la clorita y serpentina, la esmectita juega un papel relevante en la retención de metales en el perfil del suelo.

ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

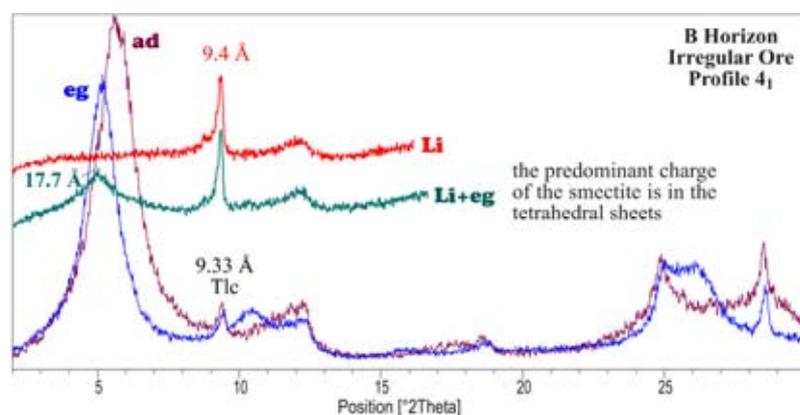
Los espectros de XRD de los horizontes del suelo (e.g. Fig. 4b) muestran una serie de reflexiones basales que comienza con una reflexión (001) muy ancha y cercana a la posición de 14.64–15.5 Å. Ésta se divide tras la solvatación con etilenglicol de la fracción < 2 µm revelando la presencia de esmectita. Las reflexiones de segundo orden producidas tras el tratamiento térmico y homoionización con Mg más solvatación con glicerina (d~12 Å y 16 Å, respectivamente), reflejan la presencia de interestratificados Chl/Sm. Sin embargo, no es frecuente la presencia de superestructuras a ~31 Å en los espectros de XRD de los agregados orientados sin tratamiento.

Existen distintas variedades de esmectita en los horizontes de suelo. Se han identificado cuatro grupos de reflexiones (060) en las regiones: *i*) 62.155–62.03 °2θ (~1.493 Å), *ii*) 61.795–61.205 °2θ (~1.508 Å), *iii*) 61.238–60.812 °2θ (~1.5171Å) y *iv*) 60.717–60.337 °2θ (1.524–1.532Å), que podrían corresponder a montmorillonita (valores de referencia en Brown & Brindley 1980), beidellita, nontronita y saponita, respectivamente. El Test de Greene-Kelly (Greene-Kelly 1952, 1953; Byström-Brusewitz 1975) revela una distribución variable de la carga de lámina, aunque parece que la montmorillonita es una fase muy minoritaria. La Fig. 12 muestra un ejemplo representativo de la aplicación del test a una muestra con abundante esmectita.

Figura 12. Test de Greene-Kelly aplicado a una muestra del horizonte de suelo B en zonas de alta ley del depósito de Aguablanca.

Figure 12. The Greene-Kelly test performed on a smectite-rich sample from a B soil horizon in ore-grade areas of the Aguablanca deposit.

ad air-dried, Bd beidellite, eg ethylene glycol solvation, Li Li⁺ homoionization, Nnt nontronite, Sp saponite, Tlc talc



Se considera que la aplicación del test de Greene-Kelly (ver **Capítulo III**) permite que los iones Li^+ migren hacia los huecos octaédricos de la estructura de la esmectita, neutralizando la carga, y sin afectar a la capa tetraédrica. Si la carga total de la esmectita se sitúa en la capa octaédrica, como es el caso de la montmorillonita, la posterior solvatación con etilenglicol no tendrá ningún efecto, ya que la carga habrá sido neutralizada por el Li^+ . Así, la saturación con Li^+ y el consiguiente tratamiento térmico de una esmectita pura de tipo montmorillonita produce su colapso irreversible, manteniéndose una reflexión de tipo pirofilita (9.4–9.6 Å) a pesar de la solvatación con etilenglicol. Por el contrario, si la carga total se sitúa en la capa tetraédrica (caso de la nontronita, beidellita y saponita), los iones Li^+ no son capaces de neutralizarla y la posterior solvatación con etilenglicol dará lugar a la reflexión característica de la esmectita a ~17 Å. Prácticamente en la totalidad de las muestras sometidas al test, la esmectita hincha a espaciados de ~17 Å, indicando una localización predominante de la carga lámina en la capa tetraédrica y descartando el carácter montmorillonítico de la mayor parte de la esmectita (**Fig. 12**).

ESTUDIO DE LA FRACCIÓN INTERCAMBIABLE

Se ha estudiado la composición de la fracción soluble e intercambiable de 16 muestras de suelo con los máximos contenidos en esmectita (\pm vermiculita) registrados, con objeto de comprobar la presencia de Ni o Cu en las posiciones de cambio de estas fases. El método usado es el descrito para el estudio del complejo de cambio en los horizontes de suelo (ver **Capítulo III**).

Los resultados obtenidos para estas muestras arcillosas (**Tabla 5**) indican que los contenidos de Ni, Cu o Fe son despreciables tanto en la fracción soluble (< 0.01 wt.%) como en la fracción intercambiable del suelo (≤ 0.006 wt.%). En la fracción de cambio se obtienen valores medios de tan sólo 18 ppm de Cu, 10 ppm de Ni y 4 ppm de Fe, por lo que no se han considerado cationes intercambiables. Por el contrario, los contenidos en Mg^{2+} y Ca^{2+} en esta fracción son moderados (valores medios de 1450 ppm y 3000 ppm, respectivamente), y hay una presencia minoritaria de Na^+ y K^+ (≤ 100 ppm).

ANÁLISIS QUÍMICO (EMPA y AEM)

Los análisis EMPA y AEM representativos de la esmectita se presentan en la **Tabla 6**. Las proporciones atómicas en las fórmulas normalizadas se han ajustado en base a 11 oxígenos asumiendo todo el Fe como Fe^{3+} . Níquel, Cu y Fe no se han considerado intercambiables y se han distribuido entre las posiciones octaédricas de la estructura. Para compensar el exceso ocasional de cationes octaédricos, se ha asignado parte del Mg a posiciones interlaminares sin superar en ningún caso la máxima carga por fórmula unidad de las esmectitas ($x \sim 0.6$, **Bailey et al. 1980**). Los análisis sugieren la presencia de varios tipos de esmectita, tanto di- como trioctaédricas (**Fig. 13a**), y todas ellas con contenidos moderados de Ni y Cu en su composición. Los resultados obtenidos mediante EMPA y AEM en este caso son muy similares, y se discuten a continuación de manera conjunta.

Tabla 5. Contenido en Ni, Cu y Fe (ppm) en la fracción soluble en agua y la fracción intercambiable de las muestras más ricas en esmectita (\pm vermiculita) de los perfiles de suelo de Aguablanca.

Table 5. Nickel, Cu and Fe contents (ppm) in both the water-soluble fraction and the exchangeable fraction extracted from selected smectite (\pm vermiculite)-rich samples of the Aguablanca soil profiles.

n	Related Ore	Hrz	Soluble Fraction			Exchangeable Fraction						
			Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺
1	I	A	2	2	35	41	126	1488	1132	2	9	0
2	I	A	1	2	27	53	157	2177	1663	3	9	6
3	I	B	1	1	7	57	102	1894	1523	3	4	18
4	I	B	1	1	9	77	157	2823	1377	0	3	7
5	D	A	2	1	3	37	184	3431	1766	13	22	1
6	D	B	2	1	1	37	149	3232	1743	12	21	2
7	D	B	3	1	3	44	35	4456	984	16	17	2
8	SM	A	2	1	3	30	46	3738	1508	23	13	3
9	SM	A	2	1	2	30	35	4017	1529	21	12	3
10	SM	B	2	1	2	30	23	4160	1706	23	22	3
11	SM	B	2	1	1	37	35	1388	531	23	15	2
12	SM	B	2	1	3	37	46	4300	1859	22	16	3
13	SM	A	1	0	13	35	87	2831	1218	1	22	2
14	SM	A	2	2	23	50	87	3380	1597	2	19	8
15	SM	B	3	2	20	42	79	3009	1430	1	22	0
16	SM	C	1	1	7	28	39	3444	1619	2	60	1
		Average	2	1	10	41	87	3111	1449	10	18	4
		StdDev	1	1	11	13	53	965	342	10	13	4
		Range	2	2	34	49	161	3068	1328	23	57	18

D disseminated ore, Hrz horizon, I irregular ore, n samples, SM semi-massive ore, StdDev standard deviation

Esmectita Trioctaédrica: Saponita

Presenta un contenido en Si bajo, entre 2.76 y 3.03 afu, que aparece mal correlacionado con el Al ($r_{Si/Al_t} = -0.26$). El sumatorio de cationes octaédricos es siempre cercano a 3.0 afu, con el Mg como catión mayoritario (entre 1.84 y 2.28 afu). Los contenidos máximos de Ni y Cu registrados son 0.23 y 0.27 afu, respectivamente. La fórmula media obtenida para la saponita es ($n = 5$ análisis):



La saponita es la única variedad de esmectita intercrecida con los grandes cristales de clorita, tanto en los horizontes de suelo como en las fracturas. Estos frecuentes intercrecimientos han provocado que muchos de los análisis reflejen una cierta mezcla de ambos componentes, pero sin ajustarse a la composición de una corrensita de baja carga *s.s.* (Chl/Sm).

Esmectitas Dioctaédricas: Beidellita > Nontronita > (Montmorillonita?)

La Beidellita muestra un contenido más alto en Si (hasta 3.35 afu) que aparece inversamente correlacionado con el Al total ($r = -0.95$). Las posiciones octaédricas están dominadas por Al hasta 1.55 afu, pero presentan un contenido en Fe bajo (≤ 0.92 afu). Los contenidos en Ni y Cu son menores que en la esmectita trioctaédrica, hasta 0.08 afu Ni²⁺ y 0.03 afu Cu²⁺, y el sumatorio de

cationes octaédricos es de 2.11 afu. La fórmula media obtenida para esta variedad es ($n=9$ análisis):



La Nontronita muestra un contenido en Si muy similar (media de 3.48 afu), pero una mala correlación con el Al total. Tiene un contenido importante en Fe (0.87–1.59 afu) y más bajo en Ni y Cu (hasta 0.14 afu Ni^{2+} y 0.03 afu Cu^{2+}). El total de cationes octaédricos es constante, entre 2.0 y 2.15 afu. La composición media obtenida para la nontronita es ($n=6$ análisis):

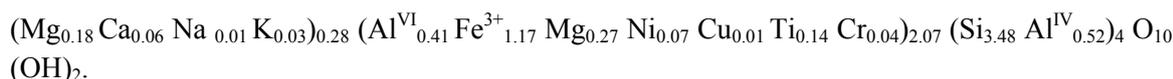


Tabla 6. Fórmula estructural de la esmectita a partir de análisis EMPA y AEM representativos normalizados a 22 cargas negativas (11 O) y con todo el Fe como Fe^{2+} . La analítica completa se presenta en los [Apéndices III.5](#) y [IV.2](#).

Table 6. Structural formula of smectite from representative EMPA and AEM analyses normalized to 22 negative charges (11O) and all Fe expressed as Fe^{3+} . Complete data are available in the [Appendixes III.5](#) and [IV.2](#).

	EMPA DATA						AEM DATA						
	Sp-1	2	Bd-1	2	3	Nnt-1	2	Sp-1	2	Bd-1	2	Nnt-1	2
(afu)													
Si	2.88	2.96	3.39	3.51	3.48	3.69	3.62	2.95	3.03	3.55	3.50	3.16	3.36
Al^{IV}	1.12	1.04	0.61	0.49	0.52	0.31	0.38	1.05	0.97	0.45	0.50	0.84	0.64
Al^{VI}	0.17	0.22	1.09	1.16	1.16	0.20	0.85	0.49	0.48	1.05	0.98	0.01	0.17
Fe³⁺	0.47	0.45	0.75	0.81	0.81	1.59	0.87	0.27	0.27	0.83	0.92	1.05	0.92
Mg	2.28	2.28	0.14	0.04	0.04	0.21	0.27	2.10	2.02	0.06	0.05	0.53	0.44
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	0.05	0.03	—	—	—	—	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.42	0.39
Ni	—	0.01	0.08	0.06	0.06	0.06	0.06	0.13	0.20	0.03	0.03	0.10	0.14
Cu	0.01	—	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	—	—	—	—	—	—
Cr	0.02	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	0.03
∑oct	3.00	3.00	2.10	2.10	2.10	2.08	2.08	3.00	3.00	2.00	2.00	2.15	2.09
K	—	—	0.05	—	—	0.02	0.03	—	—	0.03	0.05	—	—
Na	—	—	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	—	—	—	—	—	—
Ca	0.02	0.01	0.05	—	—	0.15	0.03	—	—	0.05	0.05	0.05	0.03
Mg	0.17	0.14	0.20	0.15	0.16	0.00	0.20	0.13	0.09	0.20	0.21	0.25	0.25
∑int	0.19	0.16	0.32	0.17	0.18	0.21	0.28	0.13	0.09	0.29	0.31	0.30	0.28
Q int	0.37	0.31	0.57	0.32	0.34	0.36	0.51	0.26	0.18	0.54	0.58	0.60	0.57

EMPA. Average Data													
Type	∑ int	(Mg ²⁺)	Al ^{VI}	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Ti ⁴⁺)	∑ oct	(Si ⁴⁺)	Al ^{IV}) ₄	O ₁₀ (OH) ₂
Sp	0.17	2.28	0.20	0.46	0.01	0.01	0.00	0.02	0.04	3.00	2.92	1.08	(n=2)
Bd	0.51	0.17	1.23	0.66	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	2.15	3.30	0.70	(n=7)
Nnt	0.44	0.24	0.53	1.23	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	2.08	3.66	0.35	(n=2)

AEM. Average Data													
Type	∑ int	(Mg ²⁺)	Al ^{VI}	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Ti ⁴⁺)	∑ oct	(Si ⁴⁺)	Al ^{IV}) ₄	O ₁₀ (OH) ₂
Sp	0.17	1.99	0.43	0.28	0.20	0.08	0.01	0.00	0.02	3.00	2.91	1.09	(n=3)
Bd	0.30	0.05	1.01	0.87	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	2.00	3.53	0.47	(n=18)
Nnt	0.30	0.28	0.35	1.14	0.08	0.00	0.00	0.02	0.20	2.07	3.39	0.61	(n=4)

afu atoms per formula unit, *Bd* beidellite, *Nnt* nontronite, *Q int.* interlayer charge, *Sp* saponite, $\sum oct.$ sum of octahedral cations, — not detected

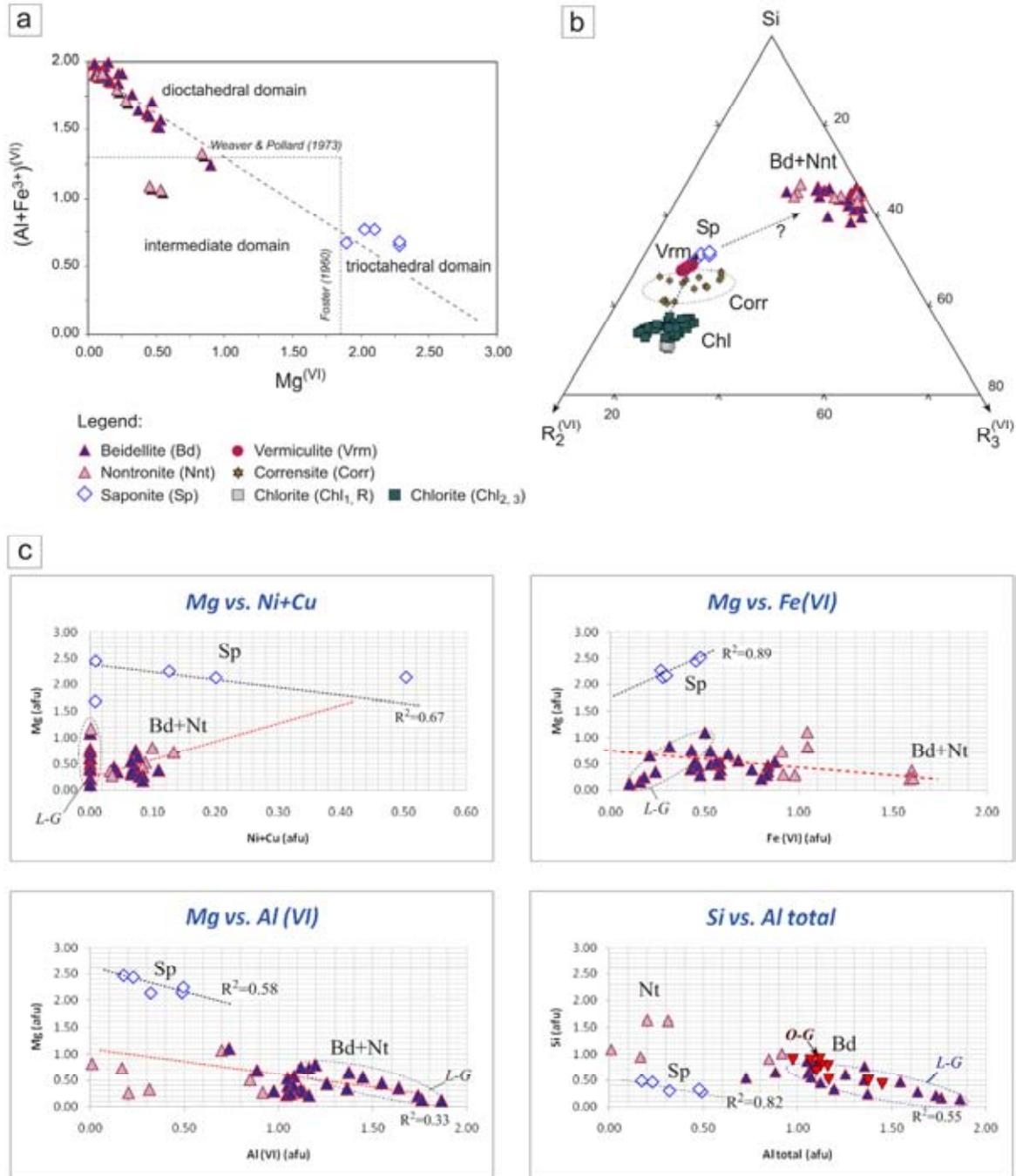


Figura 13. (a) Diagrama $(Al^{VI}+Fe^{3+})$ vs. Mg octaédricos para las distintas variedades esmectíticas identificadas en los perfiles de suelo del depósito de Aguablanca. Modificado de Paquet et al. (1987); (b) Composición de las esmectitas frente al resto de filosilicatos en los perfiles de suelo; (c) Correlaciones entre los principales elementos que componen las esmectitas. Se han incluido los análisis correspondientes a las esmectitas en las zonas estériles de la Unidad de Contacto (círculos punteados). afu átomos por fórmula unidad; L-G zonas de baja ley; O-G zonas de alta ley; R roca fresca; R2 cationes divalentes; R3 cationes trivalentes.

Figure 13. (a) Octahedral $(Al^{VI}+Fe^{3+})$ vs. Mg diagram showing the smectite species identified within soil profiles at the Aguablanca deposit. Modified from Paquet et al. (1987); (b) Triangular diagram comparing the composition of smectites with other clay minerals within soil profiles; (c) Correlations between the main elements in the smectites composition. Those analyses from barren smectites at the Contact Unit are also included (dotted circles). afu atoms per formula unit, L-G low-grade areas, O-G ore-grade areas, R Bedrock, R2 divalent cations, R3 trivalent cations.

Hay que señalar que los análisis próximos a *Montmorillonita* se rechazaron en todos los casos. Aunque su composición se ajustaba a la teórica mejor que la de otras esmectitas dioctaédricas descritas, los análisis presentaban siempre un exceso de Si y un fuerte contraste entre los contenidos de Si y Mg, reflejando una composición compleja y poco constante. Aún así, esta parece ser una característica inherente a los minerales de la arcilla en el ambiente supergénico del depósito de Aguablanca. Las variaciones composicionales de las esmectitas identificadas se muestran en la **Fig. 13b-c**.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La esmectita se observa básicamente en dos asociaciones minerales a través de los perfiles de alteración:

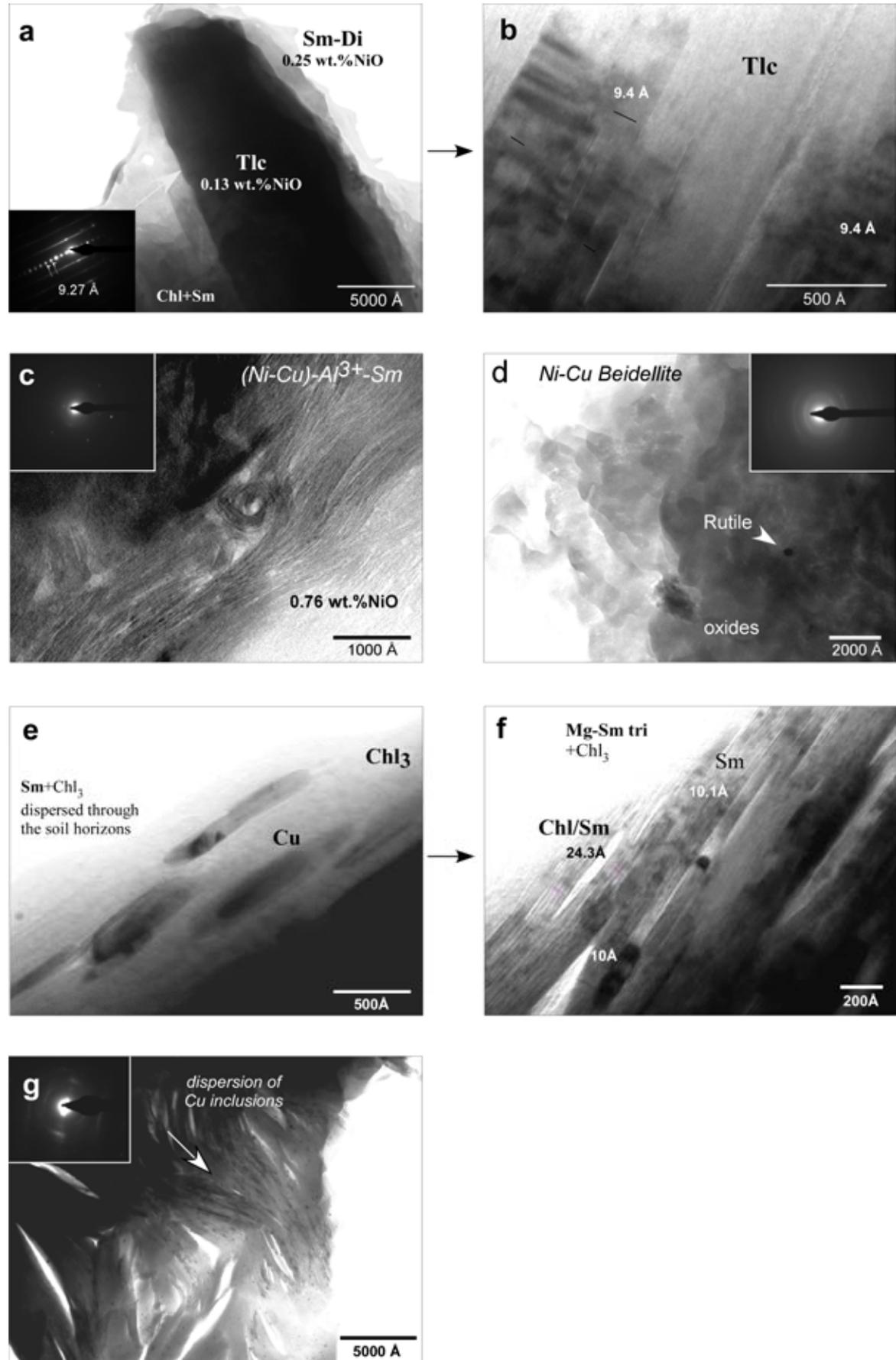
- (i) Como esmectita trioctaédrica (saponita), dispersa en la matriz de los horizontes de suelo e intercrecida con la clorita, bien en el suelo (Chl_3) o rellenando fracturas (Chl_2) (e.g. **Fig. 7b y c**).
- (ii) Como esmectita dioctaédrica (especialmente beidellita y nontronita) distribuida en los horizontes de suelo y en asociación con silicatos ferromagnesianos heredados, principalmente talco y anfíboles.

La **Fig. 14** recoge diversas imágenes de TEM de la esmectita. No es posible aclarar si las distintas variedades identificadas se han desarrollado a partir de reacciones de alteración diferentes, especialmente en el caso de beidellitas y nontronitas, que parecen coexistir en las mismas asociaciones minerales. Sin embargo, las esmectitas trioctaédricas son consideradas fases inestables con la progresiva lixiviación del medio durante la meteorización. Por tanto, no se puede descartar una transición gradual de la variedad trioctaédrica a la dioctaédrica, con la lixiviación progresiva del Mg y el enriquecimiento en Al/Fe, Ni y Cu (como sugería la **Fig. 13b-c**).

Figura 14 (página siguiente). Estudio de TEM de la esmectita y fases asociadas a través de los perfiles de suelo de Aguablanca. **(a)** Imagen textural de esmectita dioctaédrica producto de la alteración del talco (según análisis AEM de muestra en rejilla) y análisis SAED del cristal de talco (foto interior); **(b)** imagen de líneas reticulares del talco; **(c, d)** imágenes texturales de esmectita alumínica dioctaédrica y análisis SAED en cada caso; **(e)** imagen textural de un cristal de clorita en el suelo (Chl_3) alterado a esmectita trioctaédrica y que presenta inclusiones de Cu^0 ; **(f)** imagen de alta resolución del anterior cristal de clorita, en el que se aprecia el desarrollo de esmectita y la formación de interestratificados Chl/Sm ; **(g)** imagen textural del agrupamiento de paquetes de esmectita con una gran dispersión de partículas de Cu^0 . *Amph* anfíboles, *Chl* clorita, *Cu* partículas de Cu^0 nativo, *di* dioctaédrica, *Sm* esmectita, *Tlc* talco, *tri* trioctaédrica.

Figure 14 (next page). TEM study of smectite and common related phases within the Aguablanca soil profiles. (a) Low-magnification TEM image showing dioctahedral smectite as a product of alteration of talc (as determined by AEM analyses). The SAED analysis performed on this talc particle is in the inset box. The image was obtained from powdered portions of a B soil horizon deposited on a holey C-coated Au grid; (b) high-resolution lattice-fringe image of talc; (c, d) TEM images of dioctahedral Al-rich smectites and their respective SAED analyses; (e) low-magnification TEM image of a chlorite crystal from soils (Chl_3), which is partly altered to trioctahedral smectite and hosts Cu^0 inclusions; (f) HRTEM image of the same crystal showing the formation of both smectite and mix-layered Chl/Sm minerals; (g) Low-magnification TEM image showing arrangements of smectite laths with a great dispersion of Cu^0 particles. *Amph* amphiboles, *Chl* chlorite, *Cu* native copper inclusions, *di* dioctahedral, *Sm* smectite, *Tlc* talc, *tri* trioctahedral. ►

► Figura 14



3.4. VERMICULITA

La vermiculita es un mineral menos abundante que la esmectita o clorita en los perfiles de alteración, pero también retiene contenidos moderados de Ni y Cu. Aparece típicamente asociada a clorita y a flogopita, formando distintas series composicionales.

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los espectros de XRD de vermiculita (**Fig. 4g**) muestran una reflexión de primer orden $d_{(001)} \sim 14.35\text{--}14.4 \text{ \AA}$, un parámetro FWHM $< 0.1 \text{ }^\circ 2\theta$ y una reflexión (060) $\sim 1.541 \text{ \AA}$ que refleja su carácter trioctaédrico. Puede formar interstratificados regulares con clorita, especialmente hacia la parte baja de los perfiles (*Saprock*, horizonte C), los cuales presentan una reflexión $d_{(001)} \sim 29 \text{ \AA}$ no afectada tras la solvatación con etilenglicol o la homoionización con Mg^{2+} +glicerina. Los tratamientos de saturación con K^+ y tratamiento térmico colapsan la vermiculita a $\sim 10.1 \text{ \AA}$ en todos los casos, por lo que se descarta la presencia de hydroxi-vermiculitas típicas de horizontes de suelo moderadamente oxidados (e.g. [Meunier 2007](#); [Rich 1968](#)).

ANÁLISIS QUÍMICO (EMPA y AEM)

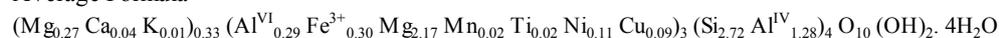
Los análisis AEM de vermiculita *s.s.* no han sido satisfactorios, ya que mostraban un déficit en Si, una carga de lámina bastante baja, y un exceso generalizado de Mg. El análisis de esta fase ha sido algo más efectivo por EMPA, ya que se ha realizado en placas individuales reconcentradas y aisladas de la muestra total de suelo (ver metodología en el **Capítulo III**). La **Tabla 7** recoge aquellos análisis EMPA representativos de vermiculita con una carga de lámina por fórmula unidad coherente, entre 0.6 y 0.9 ([Bailey et al., 1980](#)).

Tabla 7. Fórmula estructural de la vermiculita a partir de análisis EMPA normalizados a 22 cargas negativas (11O) y con todo el Fe como Fe^{3+} .

Table 7. Structural formula of vermiculite from EMPA analyses normalized to 22 negative charges (11O) and all the Fe expressed as Fe^{3+} .

n	(afu)																
	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe ³⁺	Mg	Mn	Ti	Ni	Cu	Cr	Σ_{oct}	K	Na	Ca	Mg	Σ_{int} . Q int.	
1	2.75	1.25	0.31	0.28	2.15	0.02	0.02	0.12	0.10	—	3.00	—	—	0.03	0.27	0.30	0.61
2	2.69	1.31	0.27	0.30	2.12	0.01	0.02	0.12	0.16	—	3.00	—	—	0.03	0.32	0.35	0.70
3	2.73	1.27	0.29	0.30	2.21	0.02	0.02	0.10	0.06	—	3.00	0.01	—	0.04	0.28	0.32	0.64
4	2.76	1.24	0.32	0.30	2.18	0.02	0.02	0.10	0.05	—	3.00	0.01	—	0.03	0.25	0.29	0.58
5	2.69	1.31	0.24	0.31	2.21	0.02	0.02	0.10	0.09	—	3.00	0.05	0.01	0.08	0.25	0.38	0.71

Average Formula



afu atoms per formula unit, n numbers of the analyses, Q int. interlayer charge, Σ_{int} . sum of interlayer cations, Σ_{oct} . sum of octahedral cations, — not detected

Estos análisis reflejan una sustitución tetraédrica constante y un sumatorio de cationes octaédricos de 3.0 afu, aunque en todos los casos se ha asignado parte del Mg a las posiciones interlaminares junto con los contenidos menores de Ca^{2+} y K^+ detectados. Las posiciones octaédricas están principalmente ocupadas por Mg^{2+} (≤ 2.21 afu), que se encuentra inversamente correlacionado con Ni ($r = -0.83$) y Cu ($r = -0.81$), y por Fe^{3+} y Al^{VI} ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{\text{VI}}} = -0.971$). El contenido máximo de Ni y Cu obtenido es < 0.12 afu, aunque muchos de los análisis rechazados mostraban contenidos superiores. La vermiculita asociada a clorita retiene Ni y Cu en cantidades similares, mientras que la vermiculita asociada a flogopita retiene especialmente Cu.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Vermiculita-Clorita. Las observaciones con TEM de los cristales de clorita en la zona de meteorización (Chl_{2-3}) evidenciaban una alteración incipiente a vermiculita (ver **Fig. 7d**). Además, la vermiculita aparece en delgados paquetes intercrecidos con esmectita y clorita, en los que el espaciado basal aumenta hasta los $\sim 14.5 \text{ \AA}$ (**Figs. 15a-b**).

Vermiculita-Flogopita. La vermiculita es más abundante como producto de alteración de la flogopita (**Figs. 15c-d**) que de la clorita, especialmente en zonas de borde y en los dominios expandidos de los cristales de flogopita. En estos últimos, la flogopita presenta inclusiones de Cu nativo idénticas a las observadas en la clorita y esmectita. Flogopita y vermiculita pueden aparecer interestratificadas en estos dominios, desarrollando capas con espaciados de 24.4 \AA (**Fig. 15e**). A una escala mucho mayor, en las rocas piroxeníticas del skarn magnésico de Serrezuela-Garrenchosa (~ 2 km al S del Cerro de Aguablanca), también se da una alteración similar de baja temperatura de la flogopita de reemplazamiento y en fracturas. En este caso, la alteración da lugar a la formación de placas de vermiculita de dimensiones decimétricas que constituyen un auténtico indicio de vermiculita (**González García & García Ramos 1961; Velasco et al. 1981**).

3.5. CORRENSITA

La corrensita es una especie mineral caracterizada por la interestratificación regular 1:1 de clorita trioctaédrica y esmectita ó vermiculita trioctaédricas (**Bailey et al. 1982; Lippmann 1954, 1976**), y se ha identificado en los perfiles de suelo de Aguablanca. La abundancia de clorita y esmectita (\pm vermiculita) en las rocas meteorizadas del depósito hace presuponer una mayor presencia de corrensita o interestratificados irregulares tipo Chl/Sm o Chl/Vrm. Sin embargo, su identificación por XRD (**e.g. Figs. 4a y 16**) o microscopía electrónica (**e.g. Figs. 7c y 14f**) no es tan frecuente. Estas tres fases aparecen fundamentalmente intercrecidas, y en menor grado, interestratificadas, lo que en parte ha provocado que muchos de los análisis obtenidos correspondan más bien a mezclas de fases y no a corrensitas s.s. Aunque la formación de corrensita s.s. es incipiente, parece que la corrensita de baja carga (Chl/Sm) es más abundante que la de alta carga (Chl/Vrm).

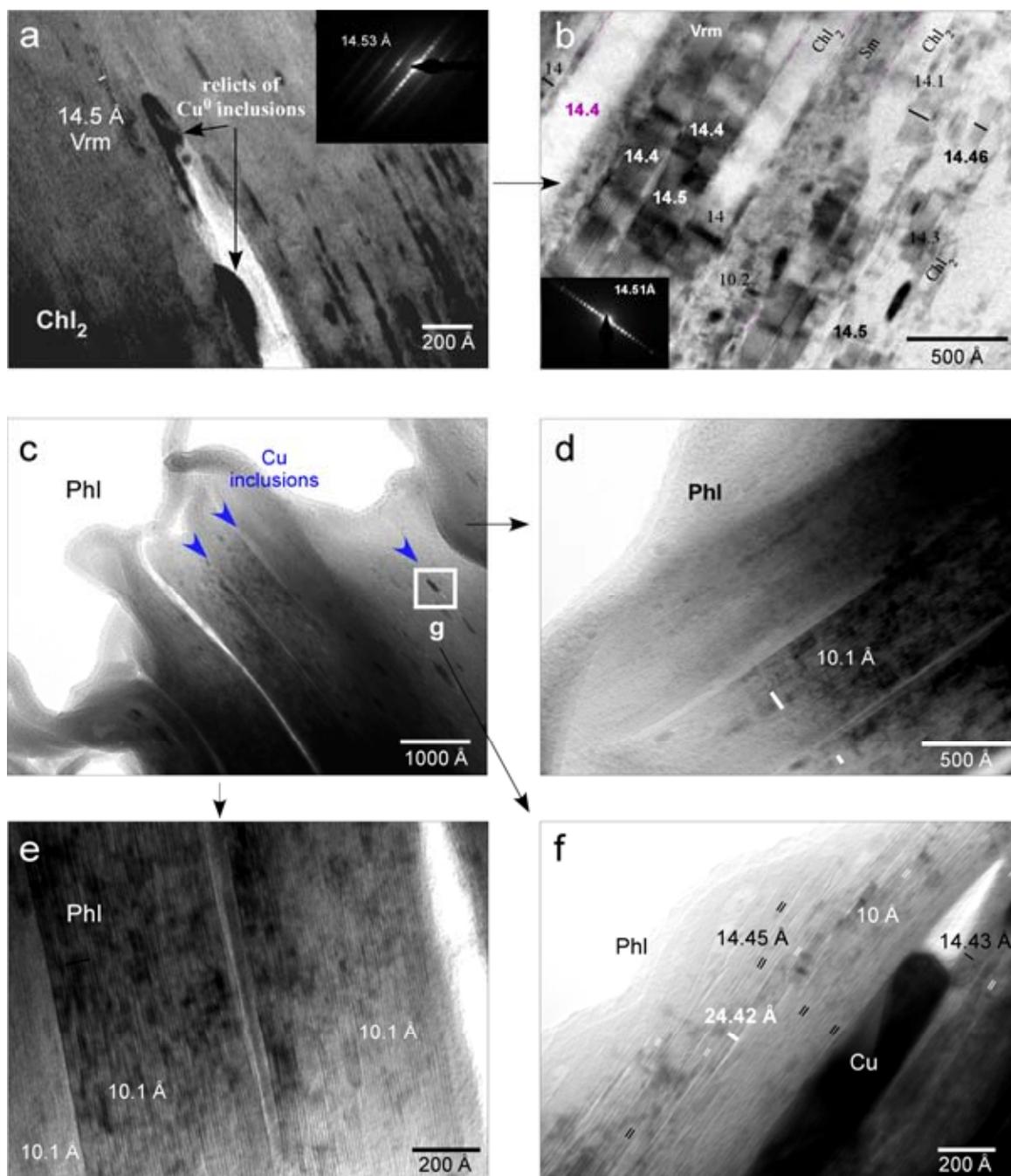


Figura 15. Imágenes TEM de vermiculita y flogopita en los perfiles de suelo de Aguablanca. **(a, b)** Vermiculita asociada a la clorita en fisuras (Chl_2). Nótese el intercrecimiento de clorita, vermiculita y esmectita en zonas de capas alteradas con dispersión de partículas de Cu^0 ; **(c)** inclusiones de Cu^0 en dominios expandidos de flogopita, pero ausentes en dominios regulares **(d, e)**; **(f)** desarrollo de vermiculita e interestratificados Vrm/Phl en dominios expandidos de flogopita donde encajan las partículas de Cu. *Chl* clorita, *Phl* flogopita, *Vrm* vermiculita.

Figure 15. TEM images of vermiculite and phlogopite within the Aguablanca soil profiles. (a, b) Vermiculite associated with chlorite in veins (Chl_2). Note the intergrowth of chlorite, vermiculite and smectite in strongly altered stacks where native Cu inclusions occur. Cu^0 inclusions are also recognized within the expanded domains of phlogopite (c), but not in the regular ones (d, e); (f) occurrence of vermiculite and chlorite/vermiculite mix-layered minerals (~24.5 Å) within expanded domains in phlogopite crystals. Chl chlorite, Phl phlogopite, Vrm vermiculite.

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

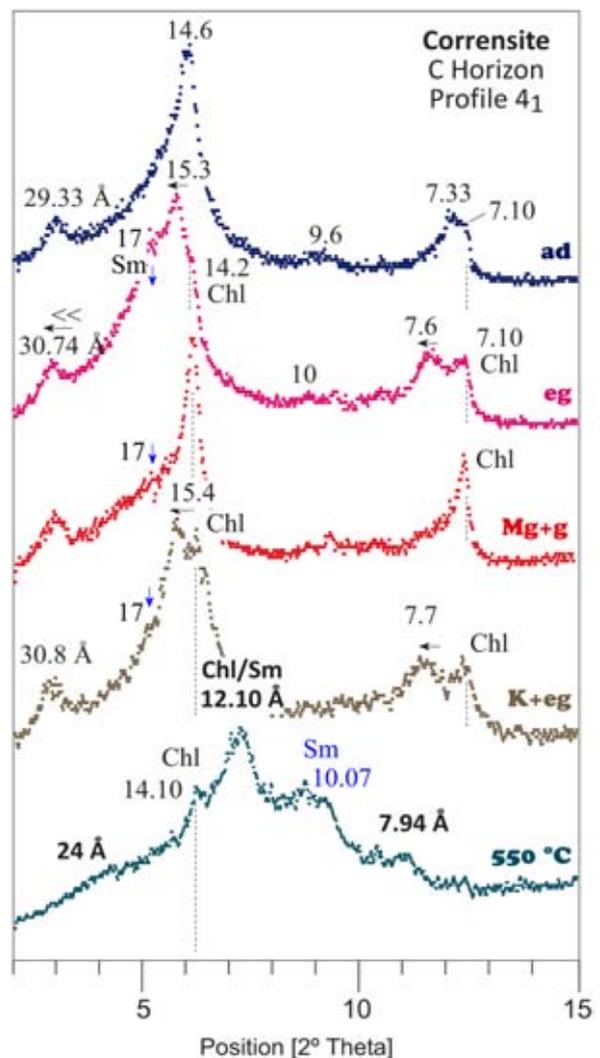
Las características de XRD de la corrensite se pueden resumir como la presencia de una serie racional de reflexiones basales que comienza con una $d_{(001)}$ entre los 29-30 Å (agregado orientado sin tratar), que con la solvatación con etilenglicol puede expandir a los ~ 31 Å, y que tras el tratamiento térmico a 550°C colapsa a ~ 24 Å. En general, si los picos de difracción de corrensite expanden tras los tratamientos con etilenglicol, y especialmente tras los tratamientos de homoionización con Mg^{2+} +glicerina o homoionización con K^+ +etilenglicol, se considera que el componente hinchable del interestratificado es la esmectita (corrensite de baja carga). Por el contrario, si el espectro de XRD no se ve afectado, entonces la mejor opción es pensar en un interestratificado Chl/Vrm (corrensite de alta carga) (e.g. Bailey et al. 1982; Moore & Reynolds 1989). La Fig. 16 muestra el comportamiento de la frecuente corrensite de baja carga en los perfiles de suelo de Aguablanca tras la aplicación de los tratamientos habituales.

Figura 16. Espectros de XRD de corrensite de baja carga (Chl/Sm) en el horizonte C (gabro meteorizado) de los perfiles de suelo de Aguablanca.

Chl clorita, Sm esmectita. Tratamientos de la fracción < 2µm: ad sin tratamiento, eg solvatación con etilenglicol, g solvatación con glicerina, Mg homoionización con Mg^{2+} , K homoionización con K^+ , 550 °C tratamiento térmico a 550 °C.

Figure 16. XRD patterns for low-charge corrensite (Chl/Sm) in weathered gabbroic rocks of the Aguablanca soil profiles (C horizon).

Chl chlorite, Sm smectite. Treatments of oriented-aggregate specimens: ad air-dried, eg ethylene glycol solvation, g glycerol solvation, K K^+ homoionization, Mg Mg^{2+} homoionization, 550 °C heating at 550 °C.



ANÁLISIS QUÍMICO (AEM)

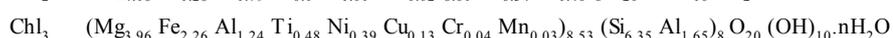
Los análisis AEM que se ajustan a corrensite *s.s.* se presentan en la **Tabla 8**. Se han obtenido en zonas alteradas de cristales de clorita (Chl_2 y Chl_3), en los que previamente se ha corroborado la presencia de interestratificados formados a partir del intercrecimiento de clorita y esmectita trioctaédricas mediante imágenes de HRTEM y análisis SAED. Así, se puede esperar a priori que en su mayoría se traten de corrensites de baja carga. Los análisis de probables corrensites obtenidos por EMPA no se han tenido en cuenta para la evaluación de esta fase, pero están recogidos en el **Apéndice III.4** de esta memoria. Éstos parecían indicar la presencia de corrensite tanto de baja, como de alta carga.

Tabla 8. Fórmula estructural de la corrensite asociada a la clorita meteorizada Chl_{2-3} a partir de los análisis AEM normalizados a 50 cargas negativas (25O) y con todo el Fe como Fe^{2+} .

Table 8. Structural formula of corrensite associated with Chl_{2-3} from AEM analyses normalized to 50 negative charges (25 O) and with all Fe expressed as Fe^{2+} .

CORRENSITE (AEMDATA)										
	VEINS (Chl_2)			SOIL HORIZONS (Chl_3)						
(<i>afu</i>)	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
Si	6.28	6.79	7.33	6.24	6.26	6.25	6.29	6.55	6.51	6.36
Al^{IV}	1.72	1.21	0.67	1.76	1.74	1.75	1.71	1.45	1.49	1.64
Al^{VI}	1.32	2.26	1.97	1.44	1.62	1.25	0.60	1.44	1.42	0.93
Fe²⁺	1.60	0.95	1.57	1.05	1.18	2.79	3.10	1.77	2.28	3.64
Mg	4.22	4.14	3.58	5.44	5.08	4.60	2.48	4.08	3.73	2.27
Mn	—	0.04	0.12	0.08	0.04	0.08	—	—	—	—
Ti	0.17	0.04	—	0.04	0.04	0.13	1.16	0.66	0.54	0.83
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	1.56	0.46	1.03	0.42	0.50	—	0.79	0.25	0.29	0.50
Cu	—	0.46	—	0.51	0.42	—	—	—	—	—
Cr³⁺	—	—	—	—	—	—	0.08	0.04	0.04	0.08
∑ oct.	8.86	8.35	8.27	8.99	8.89	8.85	8.21	8.24	8.31	8.24
K	—	—	—	—	—	0.21	0.04	—	—	—
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0.17	0.08	0.08	0.13	0.13	0.17	0.12	0.08	0.17	0.25
∑ int.	0.17	0.08	0.08	0.13	0.13	0.38	0.16	0.08	0.17	0.25
Q int.	0.34	0.17	0.16	0.25	0.25	0.55	0.29	0.16	0.33	0.50

Average formula for corrensite related to:



afu atoms per formula unit, Chl_2 chlorite in fissures, Chl_3 chlorite dispersed throughout the soil horizons, *Q int.* interlayer charge, $\sum oct.$ sum of octahedral cations, — not detected

Los análisis químicos de corrensite de baja carga recogidos en la bibliografía (e.g. Bailey et al. 1982; Beaufort et al. 1997; revisión de Brigatti & Poppi 1984 y referencias; Reynolds 1980; Środoń et al. 2001) y especialmente de corrensites *s.l.* (*chloritic mixed-layer minerals*) enriquecidas en Ni (e.g. Wiewióra & Szpila 1975; Brindley & de Souza 1975a, b), reflejan una

fuerte variación composicional para estas fases, siempre más evidente en la coordinación octaédrica que en la tetraédrica. Teóricamente, el Mg^{2+} suele ocupar entre un 40–80% de las posiciones octaédricas, mientras que Al^{3+} y Fe^{2+} ocupan los huecos sobrantes. Aproximadamente, el 15–30% de los huecos tetraédricos suelen estar ocupados por Al^{3+} .

La corrensita identificada en los perfiles de Aguablanca es composicionalmente similar a la recogida en la bibliografía, aunque la carga de lámina y el sumatorio de cationes octaédricos obtenidos son relativamente bajos. La capa tetraédrica está dominada por Si, que representa una media del 81% de las posiciones tetraédricas, y presenta un contenido en Al^{IV} sensiblemente bajo, ocupando < 20% de las posiciones restantes. La sustitución tetraédrica es bastante constante ($Al^{IV} = \pm 0.36 \sigma$) y el Si y Al total no aparecen bien correlacionados. El Mg^{2+} ocupa el 44% de las posiciones octaédricas (media de 3.96 afu), principalmente acompañado por Fe^{2+} (media de 2 afu) y Al^{VI} (media de 1.4 afu). La corrensita presenta un contenido variable pero alto en Ni (media de 0.58 afu; $\sigma = 0.44$) y menos Cu (media de 0.14 afu; $\sigma = 0.22$), que supone casi el doble del Ni registrado en las esmectitas o vermiculitas (ver **Tablas 6 y 7**). El Mg presenta una buena correlación negativa con el Fe^{2+} ($r = -0.765$), pero no con el Al^{VI} , Ni o Cu. Sin embargo, el Fe^{2+} presenta una correlación negativa moderada con el Cu ($r_{Cu/Fe} = -0.67$). El sumatorio de cationes octaédricos varía entre 8.21 y 9 afu. El Ca^{2+} es el principal catión interlamina presente en la estructura (media de 0.14 afu).

Para la revisión de la composición química de la corrensita es obligatoria su comparación con la composición de sus posibles fases precursoras: esmectita, clorita y vermiculita. **Brigatti & Poppi (1984)** señalaban que, a pesar de la variación composicional de la corrensita y la falta de campos bien definidos para su clasificación, existe una transición composicional gradual determinada por el contenido en Mg y especialmente en Fe. Teniendo en cuenta la variación de estos elementos (**Fig. 17**), la corrensita analizada en Aguablanca tiene en todos los casos una composición más similar a la clorita, e intermedia entre clorita y esmectita-vermiculita trioctaédricas. El incremento de Mg podría favorecer en cierta medida la transformación de clorita a corrensita, y probablemente, con la oxidación del Fe, tenga lugar la formación de esmectitas trioctaédricas (en este caso más favorablemente saponita que vermiculita *s.s.*). Como se señalaba anteriormente, las saponitas analizadas en este trabajo también presentan una desviación composicional importante, indicando una cierta mezcla de clorita y esmectita. Es probable que la composición de las fases estudiadas (saponita y corrensita) varíe en un rango muy pequeño respecto de la composición de la clorita, ya que la clorita parece el material de partida más probable en ambos casos.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Algunas imágenes TEM representativas de corrensita se mostraban en las **Figs. 7 y 14** (estudio de TEM de clorita y esmectita, respectivamente).

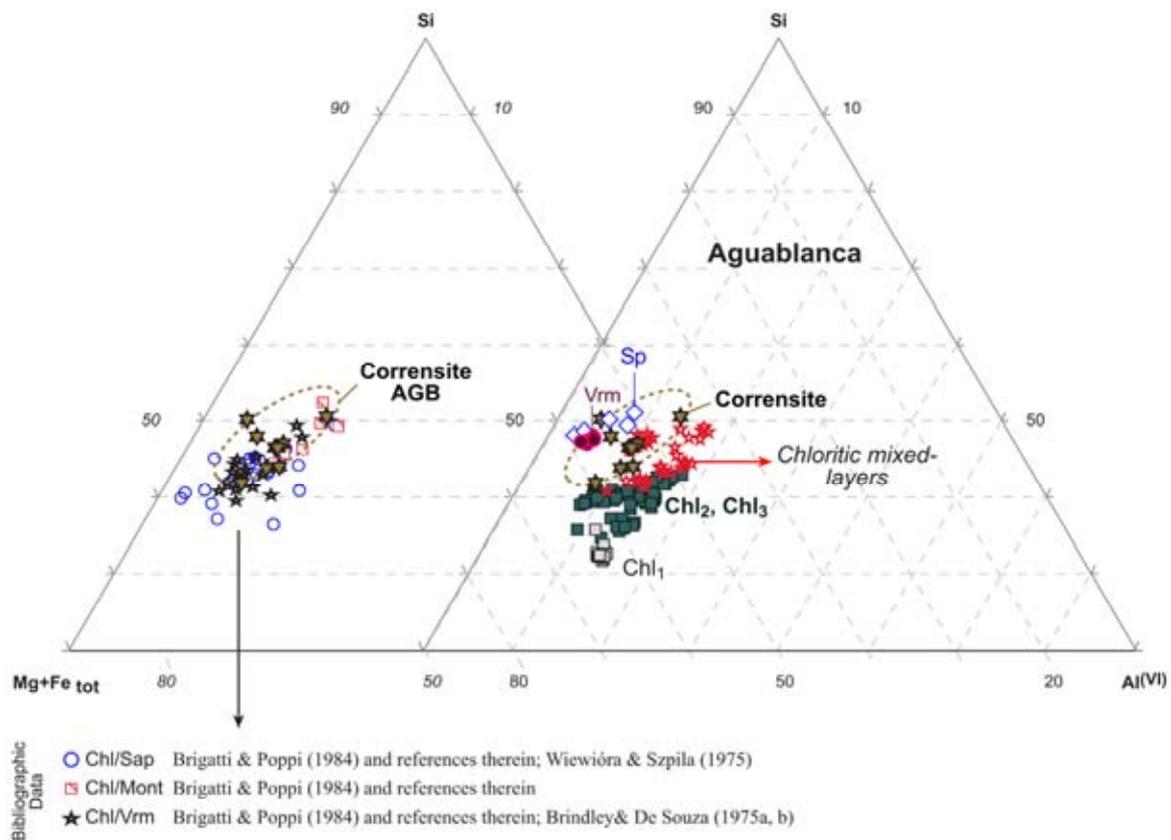


Figura 17. Diagramas triangulares Si : Mg^{VI} + Fe total : Al^{VI} que enfrenta la composición química de la corrensite en los perfiles de suelo de Aguablanca con la recogida en la bibliografía (izquierda) y con la composición de la clorita, saponita y vermiculita en Aguablanca (derecha). AGB Aguablanca, Chl clorita, Sap saponita, Vrm vermiculita.

Figure 17. Triangular Si : Mg^{VI} + total Fe : Al^{VI} diagrams comparing the chemical composition of corrensite within the Aguablanca soil profiles to that available in the literature (on the right), and to the composition of the associated chlorite, saponite and vermiculite within the same soils at Aguablanca (on the left). AGB Aguablanca, Chl chlorite, Sap saponite, Vrm vermiculite.

3.6. OTRAS FASES ASOCIADAS

3.6.1. FLOGOPITA

La flogopita es un mineral máfico muy abundante en los perfiles de alteración del depósito, especialmente hacia la parte baja donde el gabro presenta una menor degradación. La flogopita aparece en cristales milimétricos dispersos en el suelo o en relictos de gabro muy alterado, pero también puede encontrarse en cristales centimétricos rellenando fisuras que cortan los perfiles, como sucedía con la Chl₂ (Fig. 18).

Un **espectro de XRD** representativo de la flogopita se mostraba en la **Fig. 4g**. Esta flogopita presenta una serie de reflexiones basales que comienzan con una $d_{(001)}$ a 10 Å, tiene un politipo $2M_1$ (según las reflexiones diagnósticas de los politipos en micas recogidos en **Bailey 1980**), y suele aparecer íntimamente asociada a vermiculita a la escala de grano.

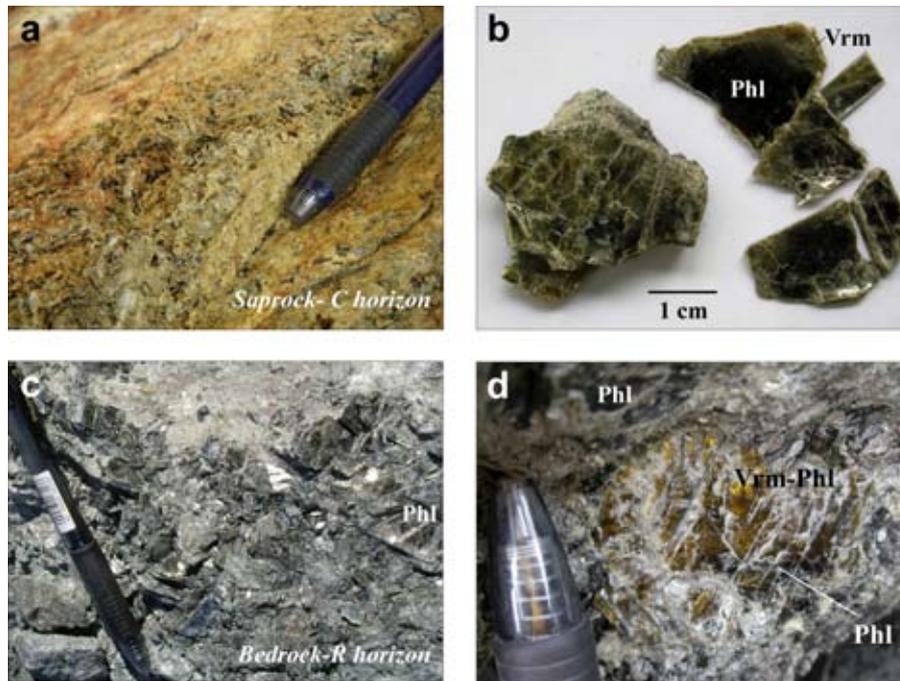


Figura 18. (a) Flogopita en gabros alterados de la *Unidad Gabbronorítica*; (b) cristales de flogopita hidrotermal en fracturas y alterados a vermiculita en las zonas de borde; (c, d) Flogopita alterada a vermiculita en gabros con débil alteración. *Phl* flogopita, *Vrm* vermiculita.

Figure 18. (a) *Phlogopite in weathered gabbros of the Gabbronorite Unit*; (b) *large crystals of secondary, hydrothermal phlogopite filling fissures and altered to vermiculite at the edges*; (c, d) *Phlogopite altered to vermiculite in poorly altered gabbroic lithologies*. *Phl* *phlogopite*, *Vrm* *vermiculite*.

El análisis químico de estas flogopitas (EMPA y AEM, **Tabla 9**) muestra en todos los casos su carácter trioctaédrico ($X_{\text{Phl}}=0.67-0.77$), con una mínima representación de biotita trioctaédrica *s.s.* ($X=0.51-0.47$), como se adelantaba en el **Capítulo III**. La composición de la flogopita es bastante constante a través de los perfiles de suelo en zonas de alta ley del depósito, aunque los análisis AEM realizados se desvían casi siempre de la composición ideal y presentan una carga de lámina baja. En cuanto a los análisis EMPA, éstos reflejan una sustitución tetraédrica constante, aunque el Si y Al total no están bien correlacionados entre sí ($r \text{ Si/Al total} = -0.321$, $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}} = -0.781$). Las posiciones octaédricas están dominadas por Mg, Fe y Ti. El contenido en Ti en la flogopita es bastante alto, pero constante en toda la analítica. Estos cationes octaédricos muestran una clara tendencia inversa ($r \text{ Mg/Fe} = -0.765$; $r \text{ Mg/Ti} = -0.935$). Los contenidos en Ni, Cu y Cr detectados en los dominios regulares e inalterados de flogopita *s.s.* son muy bajos. El sumatorio de octaédricos varía de 2.85 a 2.97.

Tabla 9. Fórmula estructural de biotita s.l. a partir de análisis EMPA y AEM representativos normalizados a 22 cargas negativas (11O) y con todo el Fe como Fe²⁺.

Table 9. Structural formula of biotite s.l. from some representative EMPA and AEM analyses normalized to 22 negative charges (11O) and all Fe expressed as Fe²⁺.

Type	Sample	Si	Al _{tot}	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe ²⁺	Mg	Mn	Ti	Ni	Cu	Cr	Σ _{oct}	K	Na	Ca	Mg	Σ _{int}	Eas	Ann	Phl	Sid		
		(afu)																		(%)				
EMPA Data	4 ₁ -6	2.80	1.25	1.20	0.05	0.57	1.93	—	0.24	0.01	—	0.06	2.86	0.84	0.05	—	—	0.90	3.8	21.7	73.3	1.1		
	Phl 1 ^a *	4 ₁ -8	2.79	1.25	1.21	0.03	0.57	1.92	—	0.25	0.01	—	0.05	2.85	0.84	0.04	0.02	—	0.92	2.6	22.2	74.4	0.8	
		4 ₁ -9	2.77	1.24	1.23	0.01	0.57	1.94	—	0.27	0.01	—	0.06	2.87	0.84	0.04	—	—	0.89	1.0	22.4	76.4	0.3	
		4 ₁ -8	2.86	1.26	1.14	0.12	0.46	2.19	—	0.10	0.01	—	0.05	2.94	0.85	0.03	—	—	0.89	10.2	15.2	72.4	2.2	
		Phl 2 ^a	4 ₁ -9	2.83	1.32	1.17	0.14	0.53	2.07	—	0.11	0.01	0.01	0.05	2.93	0.86	0.04	—	—	0.90	11.4	17.4	68.2	2.9
		4 ₁ -12	2.81	1.33	1.19	0.13	0.52	2.08	—	0.12	0.01	0.01	0.06	2.93	0.86	0.03	—	—	0.90	10.8	17.3	69.2	2.7	
Average Formula:																								
	Phl 1 ^a	(n=9)	(K _{0.83} Na _{0.04}) _{0.86-0.92} (Mg _{1.95} Fe ²⁺ _{0.57} Ti _{0.24} Al ^{VI} _{0.05} Cr _{0.05} Ni _{0.01}) _{2.85-2.89} (Si _{2.80} Al ^{IV} _{1.20}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂																					
	Phl 2 ^a	(n=12)	(K _{0.84} Na _{0.03}) _{0.83-0.90} (Mg _{2.11} Fe ²⁺ _{0.52} Ti _{0.12} Al ^{VI} _{0.13} Cr _{0.04} Ni _{0.01}) _{2.87-2.97} (Si _{2.86} Al ^{IV} _{1.14}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂																					
AEM Data	Bt-Phl	8-10	2.80	1.27	1.20	0.07	1.08	1.48	—	0.30	0.07	—	—	3.00	0.52	—	—	—	0.52	4.1	39.3	53.6	3.0	
	1 ^a **	8-12	2.92	1.21	1.08	0.13	1.01	1.39	—	0.29	0.13	—	0.02	2.97	0.41	—	—	—	0.41	7.4	36.6	50.6	5.4	
Average Formula:																								
	Bt 1 ^a	(n=2)	K _{0.44-0.52} (Mg _{1.43} Fe ²⁺ _{1.05} Ti _{0.30} Al ^{VI} _{0.10} Cr _{0.02} Ni _{0.10}) _{2.99-3.00} (Si _{2.86} Al ^{IV} _{1.14}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂																					

afu atoms per formula unit, Ann annite, Eas eastonite, n number of analyses, Phl phlogopite, Sid Siderophyllite, — not detected, * Classification per Natchit (1986), ** These could be mixed-compositions since analyses were carried out on those sections showed in Fig. 15, where vermiculite develops.

La relación Al^{IV}– Fe/(Fe+Mg) es congruente con la de las flogopitas s.s. definido por Deer et al. (1962), y según su contenido en TiO₂ (Nachit, 1986) se pueden diferenciar flogopitas de origen primario, magmático, y de origen hidrotermal. No existe una gran variación composicional entre éstas, y la mayor diferencia recae en el contenido en Mg y Ti en posiciones octaédricas. Esto parece encajar con el estudio petrográfico, ya las flogopitas primarias suelen presentar un color rojizo intenso, quizás debido a los altos contenidos en Ti, mientras que las secundarias siempre aparecen con colores verdosos más deslavados. A la escala sub-microscópica, además del citado proceso de vermiculitización en zonas de borde o regiones intercapa, o la presencia de inclusiones metálicas de Cu⁰, el estudio de microscopía electrónica (Fig. 15), también muestra la presencia de cristales micrométricos de rutilo. Esto probablemente incremente el contenido en Ti detectado por EMPA para la flogopita meteorizada.

3.6.2. TALCO

El talco es un filosilicato muy abundante como resultado de la alteración hidrotermal de las rocas encajantes. Es habitual en la fracción fina de los horizontes de suelo, pero es más abundante en la fracción > 2µm, en agregados fibrosos asociados a esmectita, además de a silicatos ferromagnesianos heredados.

El estudio por XRD indica una serie de reflexiones basales con una d₍₀₀₁₎ ~ 9.35 Å para el talco (Fig. 19). La posición de los picos de XRD no varía tras la solvatación con etilenglicol o

glicerina en ninguno de los casos estudiados, por lo que no parece que esta fase presente capas hinchables.

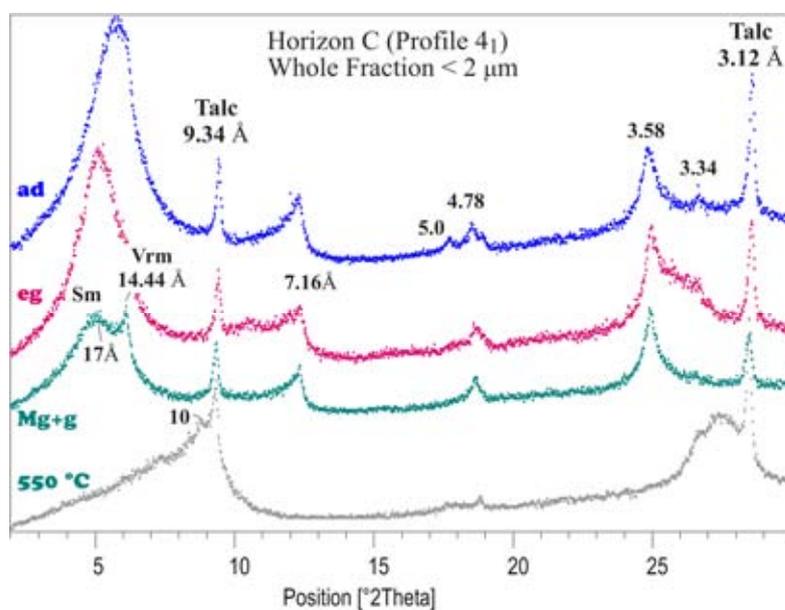


Figura 19. Patrones de XRD del talco en los horizontes de suelo de Aguablanca. *ad* sin tratamiento, *eg* solvatación con etilenglicol, *g* solvatación con glicerina, *Mg* homoionización con Mg^{2+} , 550 °C tratamiento térmico a 550 °C, *Sm* esmectita, *Vrm* vermiculita.

Figure 19. XRD patterns for talc within the Aguablanca soil horizons. *ad* air dried, *eg* ethylene glycol solvation, *g* glycerol solvation, *Mg* homoionization with Mg^{2+} , 550 °C heat treatment at 550 °C, *Sm* smectite, *Vrm* vermiculite.

El **análisis químico** del talco (EMPA y AEM, **Tabla 10**) refleja una escasa variación composicional de esta fase en la vertical del perfil, y se corresponde con filosilicatos trioctaédricos 2:1 del grupo del talco. La fórmula estructural calculada en base a 22 cargas negativas y considerando todo el hierro como Fe^{2+} a partir de los análisis EMPA ($n=11$), muestra que las posiciones tetraédricas están básicamente ocupadas por Si con sólo pequeñas cantidades de Al^{3+} . El Si y Al total aparecen bien correlacionados (e.g. Si/Al, $r=-0.871$; Al^{VI}/Al^{IV} , $r=0.875$). El resto del Al junto con cantidades más elevadas de Fe sustituyen al Mg en las posiciones octaédricas (Mg/Al^{VI} $r=-0.740$; Mg/Fe , $r=-0.921$). El sumatorio de los cationes octaédricos varía entre 2.98 y 3.05 afu. Los contenidos en Ni o Cu registrados son despreciables (de 0 a 0.01 afu). Se han detectado trazas de Ca y Na en los análisis (0–0.05 afu), probablemente debido a la presencia de esmectita asociada a los cristales de talco u otras impurezas en la superficie de los cristales.

Las imágenes de **TEM** (ver **Fig. 14**) no mostraban fases intercrecidas con el talco, aunque los análisis SAED revelaban una secuencia de apilamiento desordenada (e.g. **Fig. 14c**), tal vez reflejando una alteración incipiente en este mineral. De forma muy anecdótica se ha observado alguna inclusión aislada de Cu^0 en el talco disperso en los horizontes de suelo, pero esta fase no parece presentar contenidos significativos de Ni o Cu estructurales (<0.3 wt.% oxd.). Aunque el talco *s.l.*, o más bien la kerolita, resulta una fase efectiva para la retención de metales (e.g. **Brindley 1978**; **Brindley & Maksimovic 1974**; **Brindley et al. 1979**; **Manceau & Calas 1985**, entre otros), el talco presente en el depósito de Aguablanca corresponde al término extremo magnésico de la serie isomórfica talco-willemsita (ver **Fig. 9b**). No se trata de un mineral de la serie β -

Kerolita (talco a 10 Å)-pimelita descrita por Maksimović (1966), de una willemsita (DeWaal 1970), ni de ningún interestratificado talco/esmectita (e.g. Wiewióra et al. 1982) típicos de ambientes supergénicos enriquecidos en Ni y que constituyen importantes fases portadoras de metales pesados.

Tabla 10. Fórmula estructural del talco a partir de análisis EMPA y AEM normalizados a 22 cargas negativas (11O) y todo el Fe como Fe²⁺.

Table 10. Structural formula of talc from representative EMPA and AEM analyses normalized to 22 negative charges (11O) and all Fe expressed as Fe²⁺.

(afu)	EMPA DATA									AEM DATA	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
Si	3.91	3.91	3.86	3.87	3.92	3.92	3.92	3.93	3.89	3.92	4.05
Al ^(IV)	0.09	0.08	0.14	0.13	0.08	0.06	0.08	0.07	0.08	0.04	—
Al ^(VI)	0.02	—	0.13	0.07	0.04	—	0.01	0.05	—	0.07	0.38
Fe ²⁺	0.31	0.29	0.43	0.42	0.38	0.43	0.36	0.63	0.23	0.22	0.65
Mg	2.67	2.75	2.41	2.49	2.57	2.61	2.65	2.28	2.81	2.61	1.60
Mn	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—
∑ oct.	3.02	3.05	2.98	3.00	3.00	3.05	3.02	2.98	3.04	2.90	2.64
K	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—
Na	0.02	0.02	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.11	0.13
Ca	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.04	—	—
EMPA Average Data											
[Mg ²⁺	(Al ^{VI}	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Ti ⁴⁺)]	∑oct.	(Si ⁴⁺	Al ^{IV}) ₄	O ₁₀ (OH) ₂
2.59	0.04	0.37	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	3.02	3.90	0.10	(n=11)
AEM Average Data											
[Mg ²⁺	(Al ^{VI}	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Ti ⁴⁺)]	∑oct.	(Si ⁴⁺	Al ^{IV}) ₄	O ₁₀ (OH) ₂
2.11	0.23	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	3.99	0.02	(n=2)

afu atoms per formula unit, n number of analyses, ∑ oct. sum of octahedral cations, — not detected

4. DISCUSIÓN

Los elevados contenidos de Ni y Cu asociados a filosilicatos en el depósito de Aguablanca se limitan al dominio de alteración en las zonas de alta ley de la *Unidad Gabronorítica*. Esto se observa especialmente en el horizonte B del suelo, donde los filosilicatos están ampliamente concentrados coincidiendo con un claro incremento en el contenido en metales base (ver **Capítulo**

III). Además, el Ni y Cu se asocian a filosilicatos parcialmente alterados con independencia de su origen (primario, hidrotermal o supergénico), y no se relacionan con relictos de sulfuros en la matriz del suelo. Al contrario, los filosilicatos análogos, bien en las rocas infrayacentes (horizonte R), o en las zonas de baja ley/estériles del depósito, presentan unos contenidos de Ni y Cu despreciables. Así, todo apunta a que el Ni y Cu han sido incorporados a los filosilicatos durante la meteorización del depósito, tras la disolución de los sulfuros, y probablemente a partir de la lixiviación de soluciones cargadas en Ni^{2+} y Cu^{2+} .

Los perfiles examinados presentan distintos tipos de filosilicatos heredados o neoformados que retienen cantidades variables de Ni y Cu, sugiriendo dos posibles mecanismos para esta retención de metales. Así, el Ni y Cu aparecen:

(i) ligados a la estructura de los minerales de la arcilla, reemplazando al Mg^{2+} y Fe^{2+} en posiciones octaédricas y,

(ii) como partículas discretas de Cu nativo y de Ni-(Fe+Cu). La presencia de estas partículas explicaría que los contenidos totales de Ni y Cu obtenidos en los análisis EMPA y SEM-EDS sean más elevados que los obtenidos por microanálisis AEM. Esto evidencia la importancia de estas partículas en la retención de metales base en los filosilicatos.

Se ha corroborado que la clorita y la serpentina son las principales fases filosilicatadas portadoras de Ni y Cu en los perfiles de suelo. Sin embargo, estas fases señalan diferencias en la distribución de los metales. La clorita, junto con prácticamente el resto de minerales de la arcilla (corrensita, esmectita, vermiculita, flogopita y talco en menor medida), presenta Ni en la estructura mientras que el Cu es fundamentalmente retenido a modo de partículas metálicas. Entre estas fases, la clorita se comporta como uno de los principales almacenes de partículas de Cu en la vertical de los perfiles, y más aún cuando se trata de la clorita rellenando fracturas (Chl_2). Por el contrario, la serpentina acomoda grandes cantidades de Ni en posiciones octaédricas, si bien apenas presenta Cu estructural. La serpentina parece ser la única fase que contiene partículas o compuestos intermetálicos de Ni-(Fe±Cu), los cuales deben actuar como los principales almacenes de Cu. Estas observaciones apuntan a un proceso heterogéneo, probablemente secuencial de retención de metales base en los filosilicatos de Aguablanca. Este proceso no sólo depende de la naturaleza de los minerales de la arcilla involucrados, sino también de las condiciones del medio durante la alteración supergénica, tal como se discute a continuación.

4.1. Incorporación de Metales Base

La característica común que presentan todos los filosilicatos portadores de Ni y Cu en el depósito es que reflejan cambios estructurales y químicos resultado de procesos de baja temperatura, fundamentalmente supergénicos. Sin embargo, estas variaciones parecen clave para la incorporación de Ni y/o Cu en los minerales de la arcilla.

La clorita, como una de las principales fases portadoras de Ni y Cu, presenta una transformación progresiva desde la estructura estable *Iib* a la estructura metaestable *Ia*, típica de cloritas sometidas a ambientes de baja temperatura (Bailey 1980; Brown & Bailey 1962). Esto

incluye, por ejemplo, clorita hidrotermal en venas o espacios abiertos que está sometida a condiciones moderadamente oxidantes de alto pH (Bailey 1980; Walker 1987), o clorita producto de la alteración deutérica de silicatos ferromagnesianos (Brown & Bailey 1962). La clorita en el dominio supergénico de Aguablanca (Chl_{2-3}) también adopta una estructura menos estable y parece corresponder a una forma transicional, como reflejan su politipismo variable y la transformación a capas de esmectita, vermiculita o fases interestratificadas. Esta variabilidad de fases en los cristales de clorita explica las desviaciones registradas respecto a su composición ideal (e.g. detección de cationes interlaminares, alto contenido en Si y las vacancias en la estructura).

Este estado metaestable ha sido ampliamente documentado para minerales formados por capas de "tipo clorita" (cloritas defectuosas o *defective chlorites*) enriquecidas en Ni/Cu, mientras que las cloritas regulares no suelen retener contenidos importantes de metales base (e.g. Banfield & Murakami 1998; Brindley 1978; Wiewióra 1978; Wiewióra & Szpila 1975). La clorita en Aguablanca también presenta más Ni y Cu estructural asociado a las fases neoformadas en los dominios de alteración que en las capas regulares de clorita s.s. Es precisamente en esos dominios donde se ubican las inclusiones de Cu metálico descritas. Este comportamiento no es exclusivo de la clorita, ya que también se observa en la *flogopita*, que sólo retiene Cu en los dominios expandidos donde se forma vermiculita o interestratificados flogopita/vermiculita. Scharauf (1882) propuso el nombre de *schuchardite* (en desuso) para cloritas niquelíferas o minerales tipo clorita enriquecidos en Ni. Este tipo de materiales fueron posteriormente estudiados por Starkl (1883), Spangenberg (1938), Ostrowicki (1965), Schneider (1970) y Brindley & de Souza (1975b). Como sucede en Aguablanca, los datos de XRD indicaron el predominio del politipo *1a* para los minerales de tipo clorita. Éstos presentaban un menor contenido en agua y en el número de cationes octaédricos respecto a las cloritas s.s., sugiriendo así que se trataba de formas intermedias.

En cuanto a la *corrensita* s.s. detectada en Aguablanca, parece derivar de una transformación directa de la clorita (teniendo en cuenta su similitud composicional y relación espacial). Presenta unos contenidos en Ni y Cu elevados, incluso puntualmente superiores a los de las capas de clorita. Este tipo de interestratificados regulares son considerados como trampas muy efectivas para el Ni en ambientes supergénicos de depósitos niquelíferos (e.g. Baja Silesia, Polonia; Wiewióra & Szpila 1975). La composición obtenida para la *corrensita* en este trabajo, corrobora que este tipo de estructura permite la incorporación de cantidades muy significativas de Ni y Cu.

Los datos composicionales de la *esmectita* también sugieren una transformación gradual de la variedad trioctaédrica a la dioctaédrica con la alteración progresiva de las rocas. La esmectita (junto con la vermiculita) es una fase bien conocida como trampa para los metales pesados, como sucede en los regolitos de Aguablanca. Las distintas variedades de esmectita presentan un contenido similar de Ni y Cu (sólo en posiciones octaédricas), aunque parece que la saponita es la que más Ni retiene. El mayor enriquecimiento en Ni de la variedad saponítica ya se anticipó en diversos estudios (e.g. Haranczyk & Prochazka 1974; Brindley 1978), aunque las esmectitas dioctaédricas ricas en Ni son también muy abundantes. Algunos ejemplos conocidos se dan en las lateritas niquelíferas de Brasil, en depósitos como los del Macizo de Jacupiranga (Sao Paulo) (e.g. Barros de Oliveira et al., 1988, 1992; Barros de Oliveira y Trescases 1985; Trescases et al. 1979), Niquelandia (Goiás) (e.g. Bosio et al. 1975; Colin et al. 1985; Decarreau et al. 1987), en Costa de

Marfil, en las áreas de Sipilou y Moyango (e.g. Colin et al. 1980; Nahon et al., 1982; Paquet et al., 1981, 1983, 1986); en Australia, en las lateritas de las serpentinitas de Greenvale (Queensland) (e.g. Zeissink, 1969), en el depósito de Murrin Murrin (Gaudin et al. 2004), o por ejemplo, en la Baja Silesia (Polonia) (e.g. Wiewióra & Szpila 1975; Wiewióra 1978; Dubinska 1986).

La Serpentina es el almacén de Ni más efectivo en la vertical de los perfiles de suelo de Aguablanca. En general, los minerales del grupo de la serpentina son productos habituales de la alteración metamórfica retrógrada de rocas ultrabásicas o de minerales magnésicos en otros tipos de rocas magmáticas, en las que típicamente se forman a través de procesos hidrotermales de temperatura variable (e.g. revisión en Dódonny & Buseck, 2004a y b). En Aguablanca, el proceso hidrotermal ha dado lugar a una serpentinitización restringida a las rocas ultramáficas del depósito (Ortega et al., 2004; Tornos et al., 2006). Dentro de la *Unidad Gabronorítica*, este proceso de serpentinitización sólo se observa en los enclaves piroxeníticos, donde se ha desarrollado una lizardita magnésica que no presenta Ni o Cu en su composición. Por el contrario, no hay evidencias de la presencia de minerales del grupo de la serpentina reemplazando fases primarias en las rocas menos alteradas de esta Unidad o en las litologías de baja ley adyacentes (*Gabro de Contacto*).

El único episodio de crecimiento de serpentina en las rocas gabroicas de la *Unidad Gabronorítica* se observa en la sección meteorizada suprayacente, donde aparecen las cloritas ricas en Ni y Cu (Chl_2 y Chl_3). Esto, junto con las características químicas y texturales de la serpentina, indica un origen supergénico para esta fase. Su estrecha asociación con la clorita meteorizada sugiere que la serpentina podría haber precipitado en condiciones de baja temperatura a partir de una solución cargada en Ni, o bien, podría derivar de la transformación sólida de la clorita en un ambiente muy enriquecido en Ni. La formación tardía de este tipo de minerales de la serpentina ricos en Ni es relativamente común (e.g. Craw et al., 1987; Milton et al., 1983; Nickel et al., 1979; Song et al., 1995; Tauler et al., 2007; Trescases 1975; Wells et al. 2009) y casi siempre tiene lugar en relación al desarrollo de compuestos garnieríticos.

Los agregados de cristales de serpentina en Aguablanca consisten en una nepouita relativamente pura (no se reconocen intercrecimientos con capas de tipo kerolita o esmectíticas a la escala del TEM), y como tal, no debe clasificarse como una *garnierita*. Sin embargo, los análisis SAED han mostrado ocasionalmente una cierta mezcla de componentes, quizás reflejando una etapa incipiente en la formación de la *garnierita*. La lizardita niquelífera/nepouita presenta una serie de desviaciones respecto a la fórmula cristaloquímica ideal y así, muchos análisis fueron rechazados por presentar una deficiencia de iones R^{2+} o un exceso de Si. Estas irregularidades podrían deberse a un cierto lavado hacia los bordes de las partículas de arcilla, tal como se ha sugerido repetidamente para estas fases (e.g. Brindley & Hang 1973; Brindley & Wan 1975; Brindley 1978; Manceau & Calas 1985; Pelletier 1984; Uyeda et al. 1973). Este lavado no sólo eliminaría iones R^{2+} solubles y OH^- de los bordes de cristal, sino que también podría dejar un residuo de sílice. Como se veía en la **Fig. 8b**, de forma anecdótica se ha detectado sílice coloidal hacia el exterior de los agregados de serpentina. Esto, junto con los agrupamientos de esmectita adyacentes, explicarían el exceso de Si detectado en los análisis de serpentina, así como la presencia ocasional de Ca^{2+} o K^+ interlaminares. Parece que estas desviaciones composicionales son inherentes a las serpentinas ricas en Ni e indican su baja estabilidad estructural.

4.2. Secuencia de Sorción de Metales Base

Como resultado de la alteración de los sulfuros (principalmente pirrotita, pentlandita, calcopirita y pirita), las soluciones supergénicas han tenido que estar en algún momento fuertemente cargadas en metales (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{2+}). Este tipo de drenajes de mina, caracterizados por soluciones acuosas de bajo pH y ricas en metales (e.g. Nordstrom & Alpers 1999, y referencias), se han documentado en depósitos Ni-Cu-(PGE) de todo el mundo, como en los complejos de Duluth (Minnesota), Stillwater (Montana) o Sudbury (Ontario). En estos casos, las soluciones supergénicas pueden llegar a transportar hasta 7300 ug/L Ni y 24500 ug/L Cu en un rango de pH entre 4.5 y 7.7 (e.g. Blowes & Ptacek 1994; Foose et al. 1995; Plumlee et al. 1999), muy similar al que presentan las aguas subterráneas en Aguablanca (Río Narcea Recursos SA, 2007, datos no publicados).

En general, la máxima sorción de los metales en solución por las fases minerales viene promovida por un aumento del pH. Así, los óxidos férricos hidratados (HFO) progresivamente transformados a goethita, son los principales captadores de metales en la zona de oxidación de los yacimientos. Como se ha visto en el **Capítulo III**, la meteorización de las rocas en torno a la mineralización de Aguablanca (donde las condiciones de oxidación son relativamente débiles, los sulfuros escasos, y la formación de óxidos de Fe limitada), puede favorecer la acumulación de metales en las fases silicatadas, que de esta manera, juegan un papel importante en la retención de los metales disueltos. Además, la formación de cubiertas de suelo relativamente impermeables en las zonas afectadas por el halo de dispersión de metales, parece haber favorecido aún más la retención de las soluciones infiltradas. Este proceso queda evidenciado con el enriquecimiento en metales que presentan los distintos filosilicatos en las zonas de máxima eluviación del depósito, con clinocloro, serpentina y esmectita (-corrensita) como las principales fases portadoras de Ni y Cu estructural.

Para tratar de explicar el comportamiento observado de estas fases frente a la sorción de metales en solución, se han realizado ensayos preliminares de modelización geoquímica a partir de un sistema acuoso favorable. Estos ensayos han combinado modelos teóricos de complejación de metales (e.g. Dzombak & Morel 1990; Smith & Macalady 1991) con un modelo de saturación/sorción de fases usando el software Geochemist's Workbenches® (Bethke 2002). El fluido hipotético incluiría contenidos variables de Na^+ , Cl^- , Ca^{++} , SO_4^{2-} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , $\text{As}(\text{OH})^{-4}$, $\text{SiO}_2(\text{aq})$, Mg^{2+} , Al^{3+} en un rango de pH de 4 a 12, para facilitar la neutralización de las soluciones por efecto del encajante (**Fig. 20**). Como composición de partida se han tomado los datos de aguas de la mina (Río Narcea Recursos SA, 2007; datos no publicados).

Los resultados preliminares de este modelo indican que el Cu^{2+} sería retenido principalmente en los estadios iniciales de la formación de los silicatos supergénicos, mientras que el Ni^{2+} (junto a Zn^{2+} y Co^{2+}), sería secuestrado en estadios más tardíos. La tendencia teórica sugiere que el Cu^{2+} sería captado de forma preferente por los HFO y en menor medida por esmectita, en condiciones de pH relativamente bajas. Con el aumento progresivo del pH, en condiciones básicas, parte del Cu^{2+} podría desorber. De esta manera, el Ni^{2+} sería fácilmente capturado por las fases silicatadas como serpentina y clinocloro. Esta propuesta de modelización estaría a grandes rasgos de acuerdo

con la información obtenida de los análisis AEM; esto es, un contenido de Ni estructural mucho más elevado en la serpentina (hasta 1.75 afu) y clorita ± correnisita (hasta 0.79 afu) en comparación con el resto de filosilicatos de los horizontes de suelo (hasta 0.20 afu). Por otra parte, el Cu estructural es más bajo y está mejor distribuido entre las fases (e.g. esmectita y clorita; hasta 0.16 afu), lo cual es coherente si se tiene en cuenta el amplio rango de pH en el que la sorción del Cu^{2+} puede realizarse (Fig. 20). De todos modos, es necesario insistir en que esta modelización es preliminar y requeriría la realización de mucho más trabajo.

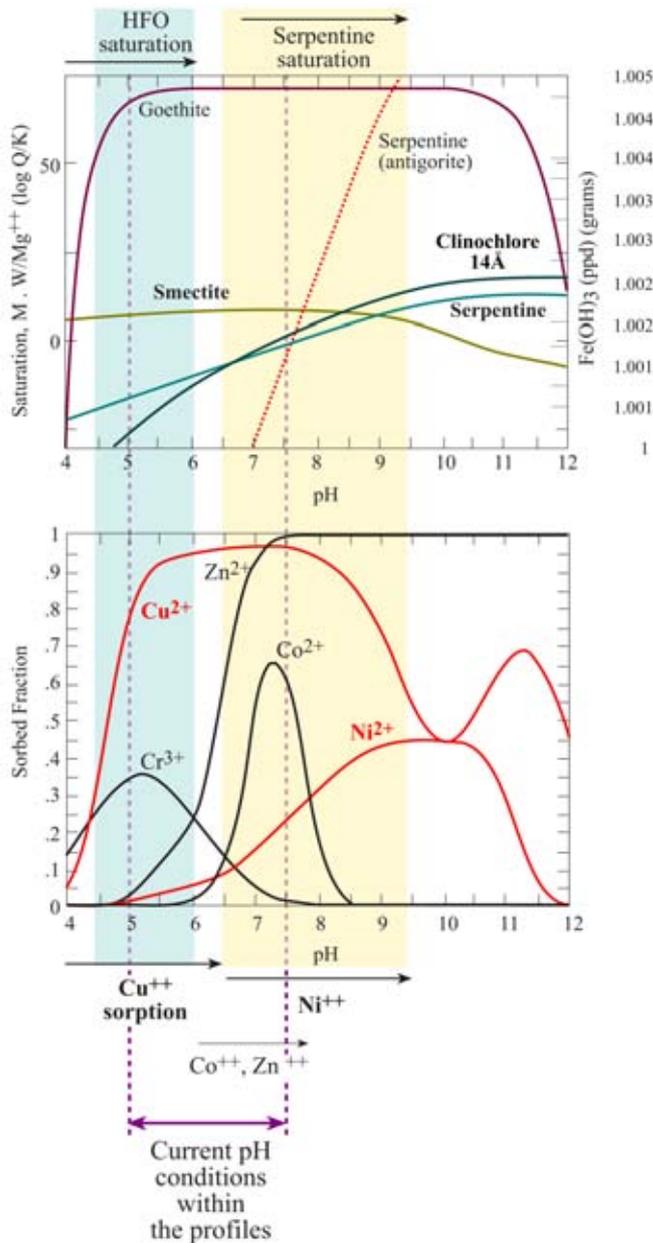


Figura 20. Modelo hipotético de enriquecimiento en metales de los filosilicatos en los perfiles de suelo de Aguablanca. Combina el modelo teórico de complejación superficial de metales en óxidos, junto con la secuencia de precipitación/sorción de filosilicatos obtenida con el software Geochemist's Workbench, partiendo de un sistema acuoso inferido (considerando los datos de aguas desde 2004 a 2007 cedidos por Río Narcea Recursos SA; datos no publicados).

Figure 20. Hypothetical model for the metal enrichment process in sheet silicates within the Aguablanca soil profiles. It combines the theoretical surface complexation model of metals on oxides together with a precipitation/sorption sequence of sheet silicates obtained using the GWB® code and starting from an inferred aqueous system (considering water solutions data from the Aguablanca minesite between 2004 and 2007 provided by Río Narcea Recursos SA; unpublished data).

4.3. Formación de partículas de Cobre y de Níquel

Inclusiones de Cobre Metálico

El estudio de inclusiones de Cu metálico y de capas expandidas de filosilicatos enriquecidas en Cu, se ha llevado a cabo especialmente en cloritas y biotitas asociadas a depósitos de tipo pórfido cuprífero. Los primeros estudios en biotitas ricas en Cu, usando microsonda electrónica o microsonda iónica, demostraron que el Cu no tenía por qué estar asociado con los sulfuros y que se concentraba sobre todo en los dominios de alteración de los filosilicatos. Inicialmente se sugirió una actividad hidrotermal tardía como la causa más probable de este tipo de enriquecimientos (Banks 1974, 1982; Rehrig & McKinney 1976).

Ilton & Veblen (1988, 1993) llevaron a cabo un estudio sistemático con TEM en cloritas y biotitas ígneas e hidrotermales de distintos entornos de pórfidos cupríferos. Estos autores mostraron por primera vez que el Cu anómalo aparecía principalmente a modo de inclusiones submicrométricas de cobre nativo (Cu^0) en las regiones intercapa de los filosilicatos, los cuales actuaban como acumuladores de cobre y no como fuente adicional para la mineralización primaria, como se había propuesto previamente (Hendry et al. 1981, 1985). Además, estos autores sugirieron que las inclusiones se podrían formar durante procesos supergénicos, tras la alteración de las rocas, o al menos, durante eventos oxidantes de baja temperatura. Earley et al. (1990) y Ilton et al. (1992), tras reaccionar diferentes micas trioctaédricas con soluciones sulfatadas de cobre a 25 °C y 1 atm, mostraron evidencias de TEM que soportaban la hipótesis de un origen supergénico para estas inclusiones de Cu. Este origen supergénico para las inclusiones de Cu ha sido posteriormente deducido en otros minerales de la arcilla como micas dioctaédricas o illitas (e.g. Pinal County, Arizona, Ahn et al. 1997; mina Baumhalde, Alemania, Markl & Bucher 1997; N de Suecia, Land et al. 2002).

En el depósito de Aguablanca, las partículas metálicas de Cu observadas son idénticas a las inclusiones supergénicas documentadas previamente. Las partículas muestran la misma composición química, tamaño, morfología, abundancia y localización favorable en las capas de filosilicatos. Aunque su distribución es heterogénea a la escala del cristal, su aparición a la escala del perfil está restringida a las zonas meteorizadas de alta ley (horizontes A, B y C), y no se encuentran en la roca fresca (R) o en litologías estériles, sugiriendo así su formación durante el proceso de alteración supergénica de la mineralización.

Es sabido que la formación de cobre nativo puede tener lugar en un rango de pH amplio (de ~4 a 14; ver Fig.5 en **Capítulo I**), pero requiere unas condiciones de potencial redox específicas (Eh bajo, entre ~ -0.5 y 0.5) (e.g. Garrels & Christ 1965; Williams 1990). Estas condiciones son en cierta medida consistentes con los niveles subsuperficiales y débilmente oxidantes de los perfiles de suelo estudiados. Como se detallaba en el **Capítulo III**, estas condiciones podrían alcanzarse en el horizonte B que aparece saturado en agua y presenta una propiedades hidromórficas adecuadas, otorgando temporalmente al suelo un potencial redox más bajo del habitual. Sin embargo, el hecho de que las partículas de Cu aparezcan distribuidas en todo el perfil de

alteración y asociadas a determinados filosilicatos, apunta más bien a agentes reductores locales, quizás limitados a la escala de grano.

En este sentido, la presencia de partículas de Cu nativo en filosilicatos ha sido satisfactoriamente explicada por la reducción de los iones Cu^{2+} como resultado de la oxidación del Fe^{2+} octaédrico (e.g. Earley et al. 1990; Ilton & Veblen 1992; Markl & Bucher 1997; Rozenson & Heller-Kellai 1978; Sayin 1982; White & Yee 1985), y según una reacción ideal de tipo: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^0$. Los silicatos con Fe^{2+} son destacados reductores de cationes multivalentes que se encuentran en solución, tanto en el ambiente acuático como terrestre (e.g. O'Loughlin et al. 2003; Sayin et al. 1979; White & Yee 1985; Eary & Rai 1989). Así, el Fe^{2+} también podría ser en parte el responsable de la nucleación de Cu nativo en los silicatos de Aguablanca, como en el caso de la clorita o flogopita, que son las fases de mayor contenido en Fe (hasta 1.3 afu). De esta manera, se justifica que las partículas de Cu aparezcan favorablemente en los dominios más alterados y expandidos de estas fases, donde se desarrollan esmectita y vermiculita más ricas en Cu. Por el contrario, aquellas fases en las que la presencia de partículas de Cu es anecdótica o está ausente, coinciden con los minerales que idealmente no presentan Fe en su estructura, como en el caso del talco o la serpentina (en este caso ≤ 0.5 afu). Como sugieren Markl & Bucher (1997), la clave de este proceso está probablemente en la alteración (hidrólisis) de los filosilicatos- Fe^{2+} involucrados en la retención del Cu, la cual reduce su solubilidad. De esta manera, la proporción de Cu retenida estaría limitada por la cantidad de silicato-(Fe^{2+}) oxidable.

Partículas de Ni-(Fe-Cu)

La morfología subredondeada o globular que presentan las partículas de Ni-Cu-(Fe), y su distribución irregular a través de las capas de filosilicatos, no son características típicas de partículas metálicas formadas en ambientes de alta temperatura o durante los procesos de serpentización (e.g. Dekov 2007; Eckstrand 1975; Graham 1978; Frost 1985; Nickel 1959). Es más, las partículas de Ni observadas en Aguablanca parecen restringirse a los micro-ambientes donde se desarrolla la nepouita, por lo que se les podría atribuir un origen más tardío.

La caracterización de partículas o compuestos naturales de Ni vinculados a filosilicatos en el dominio supergénico ha sido tradicionalmente comprometida, debido a su compleja composición, características físicas, o distribución a lo largo de los cristales. Este es el caso de muchos compuestos pseudo-amorfos de Ni y óxidos o hidróxidos de Ni descritos especialmente asociados a *garnieritas*. Por ejemplo, Ammou-Chokroum (1972) describió en las lateritas de Nueva Caledonia agregados complejos de serpentina que estaban impregnados con un compuesto hidratado de Ni, similar a los descritos en las *garnieritas* de la colección del *Royal Museum* de Ontario (Toronto, Canadá) por Springer (1974). Poncelet et al. (1979), trabajando con *garnieritas* naturales, identificaron hidróxidos de Ni heterogéneamente distribuidos a lo largo de las capas de un mineral a 10 Å, pero no relacionados con su capa octaédrica. Por otro lado, la presencia de nanopartículas de Ni metálico asociadas a filosilicatos también se ha descrito ampliamente, pero sólo tras someter a los filosilicatos de Ni a tratamientos artificiales de termorreducción en atmósferas inertes y sometidas a flujos de Ar o N (e.g. Ghesquière et al. 1982; Poncelet et al. 1979; Richard-Plouet et al. 2007; Vieira-Coelho et al. 2000b).

En los perfiles de suelo de Aguablanca, el Ni acompañado por Fe y Cu subordinados, podría estar formando compuestos intermetálicos asociados a la nepouita, ya que no se ha detectado la presencia de otros elementos como oxígeno o silicio en su composición que apunten a la formación de otro tipo de fases (según los análisis EDS). Además, como se vio en el [Capítulo III](#), hay una escasa presencia de compuestos de Fe amorfo en el suelo (< 2 wt.% Fe de la muestra total), siendo el Ni y Cu asociados, despreciables. Así, el proceso de formación de las partículas o *clusters* intermetálicos de Ni-(Fe-Cu) parece estar determinado por la formación de nepouita, aunque su formación ha tenido que ser un proceso complejo e indirecto. A modo de hipótesis, se puede plantear que el crecimiento progresivo de los agregados de serpentina (a expensas de la clorita y en presencia de Ni²⁺) podría haber reducido localmente iones Ni dando lugar a la formación de estas partículas. De esta forma, la presencia de partículas de Ni-(Fe-Cu) incrementa el potencial de retención de metales base en este tipo de silicatos hidratados de Ni.

De esta manera, es posible que las actuales condiciones de alteración sub-óxicas y neutras que dominan los niveles subsuperficiales de los perfiles de alteración de Aguablanca hayan permitido la formación local de partículas metálicas con Cu y Ni. Sin embargo, cabe la posibilidad de que éstas tengan un carácter relativamente transitorio. Como señalaban [Markl & Bucher \(1997\)](#) para partículas de cobre nativo (extensible a las partículas intermetálicas de Ni), una vez que los filosilicatos sean expuestos o destruidos con la progresiva meteorización, el sistema podría perder el control del Eh y se instaurarán los procesos de oxidación y disolución del Cu y Ni retenidos. Aún así, la mayor parte de los filosilicatos en los perfiles de suelo de alta ley del depósito han actuado como importantes filtros de Ni y Cu.

5. CONSIDERACIONES FINALES

Este trabajo ilustra el modo en el que Ni y Cu son retenidos por fases filosilicatadas en un medio natural muy rico en minerales de la arcilla, como son los perfiles de suelo del depósito Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca. Se ha sugerido un proceso de enriquecimiento supergénico de Ni y Cu que tendría lugar a dos escalas. Por un lado, los iones Ni²⁺ y Cu²⁺ de las soluciones intraporosas del suelo reemplazan cationes octaédricos de forma variable, especialmente Mg⁺⁺, y se incorporan a la estructura de los filosilicatos parcialmente alterados y arcillas neoformadas. Además, estos mismos procesos permiten la formación de partículas de Cu nativo y compuestos intermetálicos Ni-(Fe-Cu) a la escala de grano, vía reducción, y en presencia de agentes reductores adecuados.

La determinación de los mecanismos de sorción de metales durante los procesos de alteración supergénica, tanto en los depósitos minerales como en los desechos y escombreras que produce una explotación, es un objetivo importante desde el punto de vista minero y medioambiental. Pero esto requiere la evaluación previa de las fases portadoras de metales base y el estudio de la distribución de los metales en estos ambientes. Este trabajo evidencia la importancia del estudio de los compuestos metálicos neoformados en relación con los minerales de la arcilla (en suelos y eventualmente en escombreras y balsas de lodos), ya que estos compuestos pueden representar una parte muy importante de los metales capturados. Estas observaciones señalan la importancia

de las condiciones locales de alteración supergénica en el proceso de enriquecimiento de metales, incluso a la escala puntual de los cristales. En definitiva, la investigación contribuye al conocimiento de los procesos que permiten la retención natural de Ni y Cu en condiciones supergénicas.

CONCLUDING REMARKS

This research, focused on the soil profiles formed over the gabbroic lithologies throughout the Aguablanca Ni-Cu-(PGE) deposit, shows the way in which Ni and Cu are retained by sheet silicates in a natural, clay-rich weathering environment. The study suggests a supergene metal-enrichment process for sheet silicates that have occurred at two different scales. First, Ni²⁺ and Cu²⁺ ions from groundwater soil solutions have variably replaced octahedral cations (especially Mg²⁺) in the structure of partially altered inherited sheet silicates and newly formed clay minerals. In addition, native Cu- or Ni-(Fe±Cu)-intermetallic particles have formed selectively via reduction at the grain scale, and in the presence of suitable reducing agents like Fe²⁺.

The determination of the metal-sorption mechanisms during weathering in mineral deposits arises as a very important target from both the environmental and the mining point of view. However, it requires a previous evaluation of the metal-bearing phases and the real distribution of base-metals within them. This work reports on the selective retention of Ni and Cu among sheet silicates and evidences the importance of the newly formed metallic or intermetallic compounds, as these may represent a very important part of the metals captured. These considerations largely reflect the strong influence of the local weathering conditions once sulphide mineralizations are altered and base-metals leached. Definitely, it contributes to the knowledge of the processes that allow natural retention of Ni and Cu in supergene conditions.



CAPÍTULO V

*El Gossan Ni-Cu-PGE de
Aguablanca. Estudio de los
Minerales del Grupo del Platino*

EL GOSSAN Ni-Cu-PGE DE AGUABLANCA

Estudio de la alteración de los PGM y dispersión de los PGE durante la oxidación de los sulfuros ¹

RESUMEN

Se presenta el estudio textural, mineralógico y geoquímico del gossan desarrollado en el depósito magmático de sulfuros Ni-Cu-(PGE, elementos del grupo del platino) de Aguablanca. Los afloramientos de esta montera de hierro tienen una extensión y potencia limitadas, pero presentan unas características típicas de gossans *s.s.* con signatura Ni-Cu-PGE; entre otras, una concentración muy significativa de PGE (hasta 0.8 g/t). Así, uno de los principales objetivos de este capítulo ha sido el estudio de la distribución, mineralogía y movilidad de los PGE en el gossan, que son procesos poco conocidos en este tipo de ambiente supergénico. El trabajo muestra cómo los minerales del grupo del Pt (PGM) pueden ser progresivamente oxidados cerca de la superficie, y que los PGE liberados, pueden ser posteriormente distribuidos a través de los óxidos y oxihidróxidos de Fe del gossan. El estudio de los PGE en los PGM, usando microscopía electrónica de barrido (SEM), y en los óxidos de Fe, usando ablación láser con espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS), ha permitido documentar el ciclo completo de los PGE en un gossan. Este estudio ha revelado un proceso de alteración *in situ* de los PGM y de dispersión de los PGE que incluye: **i)** fracturación de los PGM, tanto los Pt-arseniuros más estables, como los bismutotelururos menos estables; **ii)** formación de fases de PGE parcialmente oxidadas; **iii)** desarrollo de una gran variedad de óxidos de Pt y Pd; **iv)** formación de óxidos e hidróxidos de Fe±PGE; **v)** incorporación de los PGE a las fases estables de Fe que constituyen el gossan (goethita, hematites), y; **vi)** concentración de estos PGE hacia las zonas de borde de las fases estables de Fe (zonas de contacto entre fases) y de las venas goethíticas o hematíticas tardías. Se ha observado que la dispersión del Pd es siempre mayor que la de los otros PGE, y que la oxidación produce más favorablemente óxidos de PGE en vez de aleaciones.

¹ Parte del material recogido en este capítulo ha sido publicado en la revista *Mineralium Deposita*. Se adjunta una copia del artículo en el **Apéndice V.1** de esta memoria.

Referencia: Suárez S, Prichard HM, Velasco F, Fisher PC, McDonald I (2010). Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni-Cu deposit, SW Spain. *Mineralium Deposita* 45 (4): 331–350.

Los resultados obtenidos proporcionan evidencias críticas de los cambios mineralógicos que sufren los PGE desde la mineralización magmática hasta la alteración superficial para formar óxidos de PGE.

Palabras clave: Gossan de Ni-Cu-PGE • Minerales del grupo del platino • Elementos del grupo del platino • SEM-EDS • LA-ICP-MS • Aguablanca • Badajoz (España)

ABSTRACT

This study reports on the textural, mineralogical and geochemical characteristics of the gossan overlying the Aguablanca Ni-Cu-(PGE, platinum group elements) magmatic deposit. The extension and thickness of the gossan outcrops are limited, but they show typical physicochemical features of Ni-Cu-PGE-gossans, including a significant PGE concentration of up to 0.8 g/t. The main objective of this chapter has been to study the distribution, mineralogy and mobility of the PGE throughout the Aguablanca gossan, which are processes poorly understood in the supergene environment. This research has revealed that platinum-group minerals (PGM) can be progressively oxidized and dispersed into the iron oxides that form the gossan. A combination of the characterization of PGE in host PGM, using a scanning electron microscope (SEM), and measurement of PGE at lower concentrations in host iron oxides, using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), has for the first time allowed the total distribution of the PGE within a gossan to be documented. This study has shown a complete *in situ* alteration of the PGM and dispersion sequence of the PGE including: **i)** breakdown of both the more stable Pt-arsenides, Pt/Pd-tellurides and the less stable bismuthotellurides; **ii)** formation of partially oxidized PGM; **iii)** development of a wide range of oxidized Pt- and Pd-bearing phases; **iv)** subsequent formation of Fe-PGE-oxides and PGE-hydroxides; **v)** incorporation of PGE into ferruginous supergene products; and lastly **vi)** concentration of PGE at the edges of veins and iron oxides. Dispersion of Pd is greater than for the other PGE, with Pd being widely distributed throughout the iron oxides. This oxidizing environment has produced PGE-oxides rather than PGE-alloys, also commonly found in the surface environment, especially in placers. These results provide critical evidence for the stages of mineralogical change from PGE host mineralogy in magmatic ores to surface weathering producing PGE-oxides.

Keywords: Ni-Cu gossan • Platinum-group minerals • Platinum-group elements • SEM-EDS • LA-ICP-MS • Aguablanca • Badajoz (Spain)

1. INTRODUCCIÓN

Aguablanca es un depósito pequeño pero típico de mineralizaciones Ni-Cu-(PGE) con aprovechamiento de los PGE. Los depósitos de PGE más importantes a nivel mundial son Bushveld y Noril'sk (9.50 y 5.67 g/t PGE totales, respectivamente; [Cabri 1981](#); [Cawthorn et al. 2002a](#); [Eales & Cawthorn 1996](#); [Kunilov 1994](#); [Lee 1996](#); [Merkle & McKenzie 2002](#); [Naldrett et al. 1992, 1995](#); [Naldrett 2004](#)). No obstante, también hay muchos depósitos Ni-Cu de menor tonelaje como Aguablanca pero con concentraciones económicas de PGE (e.g. Kambalda o Raglan; 1.1 g/t y 3 g/t PGE totales, respectivamente; [Leshner et al. 1999](#); [Naldrett et al. 1999](#); [Seabrook et al. 2004](#)) (ver [Capítulo I](#)). El contenido total de PGE asociado a los sulfuros Ni-Cu de Aguablanca no supera los 0.8 g/t ([Ortega et al. 2004](#)). Sin embargo, esta mineralización de PGE es única en la Península, ya que el resto están asociadas a cromititas en Cabo Ortegal ([Moreno et al. 2001](#)) y a cromitas en Bragança ([Bridges et al. 1993](#)) y el Macizo de Ronda ([Leblanc et al. 1990](#)). Los PGM asociados a la mineralización primaria de Aguablanca han sido estudiados exhaustivamente por [Ortega et al. \(1999, 2001, 2004\)](#) y [Piña et al. \(2008\)](#) (ver [Capítulo II](#)), pero su evolución en el gossan no se ha estudiado con detalle hasta ahora.

Los cambios mineralógicos que sufren los PGM, o la movilidad individual de los PGE y formación de nuevos PGM en condiciones de baja temperatura son en general procesos poco conocidos. Se han realizado diversos estudios sobre las propiedades químicas que afectan a la movilidad de los PGE, y su geoquímica acuosa ha sido descrita por [Boudreau et al. \(1986a, 1986b\)](#), [Brookins \(1987\)](#), [Makovicky \(2002\)](#), [Mountain & Wood \(1986, 1988a, 1988b\)](#), [Westland \(1981\)](#). Sin embargo, el interés por los procesos que afectan al comportamiento de los PGE durante la meteorización, oxidación y erosión se ha acelerado sólo recientemente gracias al uso de ventanas ultrafinas acopladas a equipos SEM y microsonda electrónica (EMPA), dotados con detectores de energía dispersiva de rayos-X (EDS), y que permiten la medida de elementos ligeros como el oxígeno. Su aplicación ha permitido confirmar la existencia de óxidos e hidróxidos de PGE, por ejemplo en Nueva Caledonia ([Augé & Legendre 1994](#)); Vourinos, Grecia ([Garuti & Zaccarini 1997](#)); S de los Urales ([Garuti et al. 1997](#)); Cabo Ortegal ([Moreno et al. 1999](#)); Andriamena, Madagascar ([McDonald et al. 1999a](#); [McDonald 2008](#)); en el depósito de Pt Waterberg, S de África ([McDonald et al. 1999b](#)); y en las ofiolitas de Shetland, UK ([Ixer & Prichard 1989](#)). Por otro lado, el uso del láser acoplado a ICP-MS permite además detectar la presencia de PGE y elementos asociados en concentraciones de hasta partes por trillón, incluyendo metales base y elementos volátiles ([Cabri et al. 2003](#)).

El uso combinado de estas técnicas en las muestras del gossan de Aguablanca ha permitido examinar el reparto de los PGE en los PGM preservados, y como trazas en los sulfuros y productos de su alteración. De esta forma, es posible deducir la evolución que han tenido estos minerales con el incremento progresivo de la oxidación y establecer la distribución total de los PGE en el gossan. Hay muy pocos estudios mineralógicos de detalle de PGM en ambientes supergénicos oxidantes de tipo gossan y el trabajo que se presenta pretende aportar información adicional a este campo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se ha realizado en los afloramientos de gossan sobre el cuerpo principal de la mineralización (Cuerpo S, **Fig. 1a**), donde éstos presentan un mayor desarrollo. Se seleccionaron un total de 39 muestras de gossan recogidas en 4 niveles diferentes (**Fig. 1b**). Dieciséis muestras son de la parte más alta del gossan (que se ha denominado *Upper Gossan* y se extiende desde los 490 a los 482 m); nueve muestras corresponden a la zona inferior de gossan, que presenta una menor oxidación (y que se ha denominado *Lower Gossan*; de los 482 a los 478 m); y otras ocho muestras corresponden al gossan rellenando fracturas que cortan los gabros alterados infrayacentes (denominado *Gossan in fractures*). Por último, se seleccionaron otras seis muestras de gabro alterado adyacente (*Weathered gabbro*; de los 478 a los 467 m) para comprobar el grado de dispersión que han sufrido los PGE a través de la reserva minera. Estos gabros forman parte de los perfiles de suelo descritos en detalle en el **Capítulo III**.

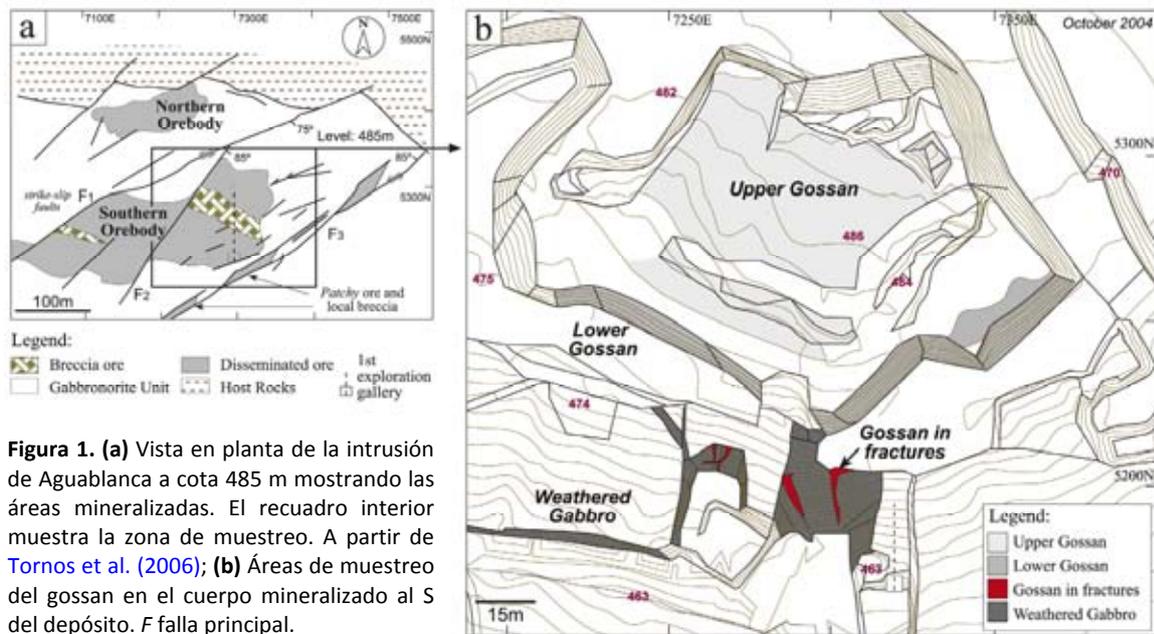


Figura 1. (a) Vista en planta de la intrusión de Aguablanca a cota 485 m mostrando las áreas mineralizadas. El recuadro interior muestra la zona de muestreo. A partir de [Tornos et al. \(2006\)](#); (b) Áreas de muestreo del gossan en el cuerpo mineralizado al S del depósito. F falla principal.

Figure 1. (a) Plan of the +485 m level of the Aguablanca intrusion showing the mineralized areas. The inset box shows the sampled area. Modified from [Tornos et al. \(2006\)](#); (b) Sampling areas in the gossan overlying the southern, main orebody. F fault.

El estudio de la mineralogía y texturas del gossan fueron investigadas en bloques pulidos y láminas delgadas, usando microscopía de luz transmitida y reflejada. El estudio de difracción de rayos X (XRD) se llevó a cabo usando un equipo Philips PW 1710 Powder Diffractometer con radiación Cu-K α , dotado de rendija automática de divergencia a 40kV, monocromador de grafito y una corriente del haz electrónico de 20 mA, en recorrido continuo de 0.01° 2 θ y 1–5 s/paso. Los espectros de XRD fueron interpretados con el software Philips X'Pert High Score. La composición de los óxidos y oxihidróxidos de Fe en el gossan, así como de algunos de relictos de sulfuros en el dominio supergénico, se analizó cuantitativamente para compuestos mayores

mediante microsonda electrónica Cameca-MBX y Jeol JMS 6400 con un sistema de SEM-EDS operando a una tensión de aceleración de 15 kV y una corriente de haz de 10 nA (Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco, SGIker). Los análisis multielementales de las muestras se realizaron con ICP-MS y ICP-OES (espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente) en los laboratorios UltraTrace Pty. Ltd. Analytical Laboratories (Australia). Todas las muestras fueron analizadas para Au, Pt y Pd, y se seleccionó un subconjunto de 17 muestras para el análisis de los seis PGE y Au por la técnica de ensayo al fuego usando sulfuros de Ni o Ag como colectores secundarios (*nickel sulphide/ Lead fire assay*) y analizando el fundido diluido mediante ICP-MS.

La búsqueda de los PGM se realizó en 18 probetas pulidas (diámetro de 30-40 mm) usando un equipo SEM modelo Zeiss SMT S360, con analizador EDS acoplado modelo Oxford INCA (Universidad de Cardiff, UK). Se utilizó un detector de electrones retrodispersados (BSE) de 4 cuadrantes con una magnificación de 50x, que es adecuada para encontrar PGM incluso de 1 µm de tamaño. La adquisición de las imágenes de los PGM se realizó con una corriente de haz de ~500 pA a 20 kV, a una distancia de trabajo de 12 mm, y trabajando con aumentos de hasta 15,000x. Los PGM mayores de 5 µm fueron analizados cuantitativamente usando EDS en unas condiciones de haz de ~1 nA a 20 kV y una distancia de trabajo de 25 mm. El tiempo de análisis fue de 50 s y se midió un estándar de Co de referencia cada 15 mn para compensar la desviación del haz. Para calibrar el sistema EDS se usó un conjunto de elementos puros estándar suministrado por Micro-Analysis Consultants Ltd. (Cambridgeshire, UK), incluyendo SiO₂ para el análisis del oxígeno, que fue medido directamente en vez de calculado por estequiometría. Se hicieron tandas de repetición de análisis en los PGM de interés para confirmar la homogeneidad y consistencia de los resultados. En aquellos casos en los que los granos de PGM eran muy heterogéneos, presentaban un pulido deficiente o un tamaño inferior a las 5 µm, sólo se realizaron análisis cualitativos de reconocimiento (no incluidos en este trabajo).

El análisis con LA-ICP-MS se llevó a cabo usando un sistema de láser New Wave Research UP213 UV acoplado a un ICP-MS Thermo X Series en la Universidad de Cardiff (UK) (**Fig. 2**). Con esta técnica es posible detectar elementos en concentraciones inferiores a los 10 ppb, que es un orden de magnitud de 1 a 3 veces mayor que el que se obtiene con otras técnicas de análisis *in situ* como la microsonda protónica micro-PIXE (micro-Proton Induced X-ray Emission) o SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) (Cabri et al. 2003).

Figura 2. Equipo LA-ICP-MS en la Universidad de Cardiff (UK), con láser Merchaneck 213nm UV para el análisis de muestras sólidas. Permite el análisis *in situ* de distintos materiales geológicos.

Figure 2. The LA- ICP-MS facility at the Cardiff University (UK) is coupled to a Merchaneck 213nm UV laser for laser ablation analysis of solid samples. This allows *in situ* analysis of a wide range of geological materials.
(<http://www.cardiff.ac.uk/earth/facilities/analytical/elementanalysis/index.html>).



La ablación de las muestras se llevó a cabo con He (velocidad de flujo de ~0.7 L/min) en una celda láser y el vapor resultante se combinó con Ar (velocidad de flujo de 0.56–0.65 L/min) antes de dirigirlo al ICP-MS. Se realizaron análisis cuantitativos de las concentraciones de los PGE en relictos de sulfuros de las muestras de gossan usando un spot láser de 40 µm con una potencia de flujo de 0.35 mJ/pulso y a una frecuencia de 10 Hz. Los detalles analíticos y los sulfuros estándar utilizados están recogidos en [McDonald \(2005\)](#), [Holwell & McDonald \(2007\)](#) y [Hutchinson & McDonald \(2008\)](#).

El diferente comportamiento del láser observado entre los sulfuros y los compuestos de Fe, así como la falta de estándares apropiados de PGE en óxidos de Fe, impidió el análisis cuantitativo de los PGE en los óxidos y oxihidróxidos del gossan. Por ello, la abundancia relativa de los PGE (y elementos asociados) en los óxidos de Fe del gossan se registró en análisis TRA (*time-resolved analyses*). Estos análisis se realizaron en bloques de 250 ms al tiempo que el haz de láser seguía un trazado lineal (*line traverse*) diseñado para muestrear secciones completas de las rocas, que en este caso incluyeron tanto fases de sulfuros como de óxidos de Fe. Las cuentas obtenidas para cada elemento en los análisis TRA son las unidades de medida obtenidas directamente del detector del ICP-MS. Esto es, los iones sujetos a ablación y que van entrando al detector son convertidos a cuentas o pulsos electrónicos. Estas cuentas son automáticamente fraccionadas por una unidad de tiempo (s) para hacer posible la comparación de los diferentes puntos/áreas analizadas. El diámetro de haz usado en estos casos fue de 30 µm a una frecuencia de 10 Hz, moviendo la muestra a 6 µm/s con respecto al láser y monitoreando los siguientes isótopos: ²⁵Mg, ²⁹Si, ³³S, ⁴³Ca, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶¹Ni, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn, ⁷⁵As, ⁸²Se, ⁹⁹Ru, ¹⁰¹Ru, ¹⁰³Rh, ¹⁰⁵Pd, ¹⁰⁶Pd, ¹²¹Sb, ¹²⁵Te, ¹⁸⁹Os, ¹⁹³Ir, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁷Au and ²⁰⁹Bi. Las adquisiciones duraron entre 80 y 400 s, y en todos los casos se analizó el gas como blanco durante los 30–40 s previos al comienzo de los análisis. Los datos de los análisis TRA fueron exportados posteriormente a hojas de cálculo específicas para el procesamiento de los datos.

3. EL GOSSAN DE AGUABLANCA

La alteración supergénica de los sulfuros en el depósito de Aguablanca ha dado lugar a la formación de un gossan goethítico de Ni-Cu-PGE. La zona de alteración tiene espesor moderado (*ca.* 10–12 m) y el gossan aparece en afloramientos discontinuos sobre las zonas con mineralización masiva-semimasiva (*Ore breccia*). En menor medida puede aparecer a favor de fracturas en zonas de mineralización más diseminada o irregular, hacia las zonas de borde los cuerpos mineralizados.

Así, se han diferenciado tres zonas de gossan en base a la localización de los afloramientos (**Figs. 1 y 3**), y al diferente grado de oxidación que presentan las muestras (**Fig. 4**). Estas zonas se han denominado: (i) *Upper Gossan*, que se extiende pocos metros en profundidad desde la superficie, donde las muestras aparecen fuertemente oxidadas; (ii) *Lower Gossan*, por debajo, donde las rocas presentan una oxidación moderada, preservando en parte la textura y mineralogía originales, y; (iii) *Gossan en fracturas*, a modo de concreciones ferruginosas a favor de fracturas, especialmente en las zonas de borde de los cuerpos mineralizados. El espesor de estos

afloramientos es restringido en comparación con las monteras de Fe de grandes yacimientos Ni-Cu como Kambalda, Mt. Windarra, Preseverance (W de Australia) o Pikwe (Botsuana, S África). Éstas presentan horizontes de oxidación bien definidos y muy desarrollados de entre 30 y 150 m de potencia total (e.g. Blain & Andrew 1977; Brotherton 1977; Nickel et al. 1974, 1977; Watmuff 1974).

En Aguablanca, la escasa exposición de los sulfuros y su disposición en dos cuerpos separados, verticalizados, y encajados en rocas gabroicas resistentes, son características poco favorables para una intensa actuación de los agentes atmosféricos y la formación de extensas masas ferruginosas. Éstas se restringen así a las zonas más someras de los cuerpos mineralizados, especialmente en el cuerpo sur. A excepción de la presencia local de gossan en fracturas, que indica un cierto transporte de gossan en solución, los afloramientos principales de gossan no presentan signos de erosión o transporte mecánico del material a la escala del depósito. Además, su relación con los sulfuros y continuidad con las rocas gabroicas infrayacentes, evidencian un carácter esencialmente autóctono.

En cuanto al perfil de alteración de los sulfuros en profundidad, las observaciones de campo sugieren la ausencia de frentes de alteración bien definidos. La base de la zona de oxidación es irregular, con afloramientos discontinuos de espesor variable (< 0.5 m), con desarrollo de malaquita y azurita muy minoritaria. En la mayoría de las áreas estudiadas, la zona de transición aparece directamente bajo la montera de gossan y en general, es de potencia limitada (≤ 13 m) (e.g. Fig. 3c). Los materiales que componen estas últimas zonas se han caracterizado puntualmente mediante microscopía óptica y microsonda, tan sólo para evaluar la progresiva alteración de los sulfuros. El perfil completo de alteración no excede los ~ 30 - 40 m y esta potencia máxima se alcanza sólo en la zona S del cuerpo principal, sobre mineralización fuertemente diseminada a semimasiva (SIGEO, 2005). Las características mineralógicas y geoquímicas de las diferentes zonas se presentan a continuación.

3.1. MINERALOGÍA Y PETROGRAFÍA

➤ RELICTOS DE SULFUROS Y PRODUCTOS DE ALTERACIÓN

Los **relictos de sulfuros** en el gossan aparecen principalmente en la parte baja (*Lower Gossan*) (Fig. 4) y en orden de abundancia son: pirita, calcopirita y pirrotita, aunque la pirrotita aparece casi siempre como *ghosts*, embebida en la matriz goethítica. La pentlandita-violarita asociadas, que son abundantes en la "Zona de Transición" hacia la mineralización primaria (ver Capítulo I y Fig. 3d), han sido completamente alteradas en las zonas superficiales de gossan y sólo se reconocen a nivel textural cuando han sido pseudomorfizadas por goethita. En el *Upper Gossan* dominan siempre los relictos de pirita en un avanzado estado de alteración.

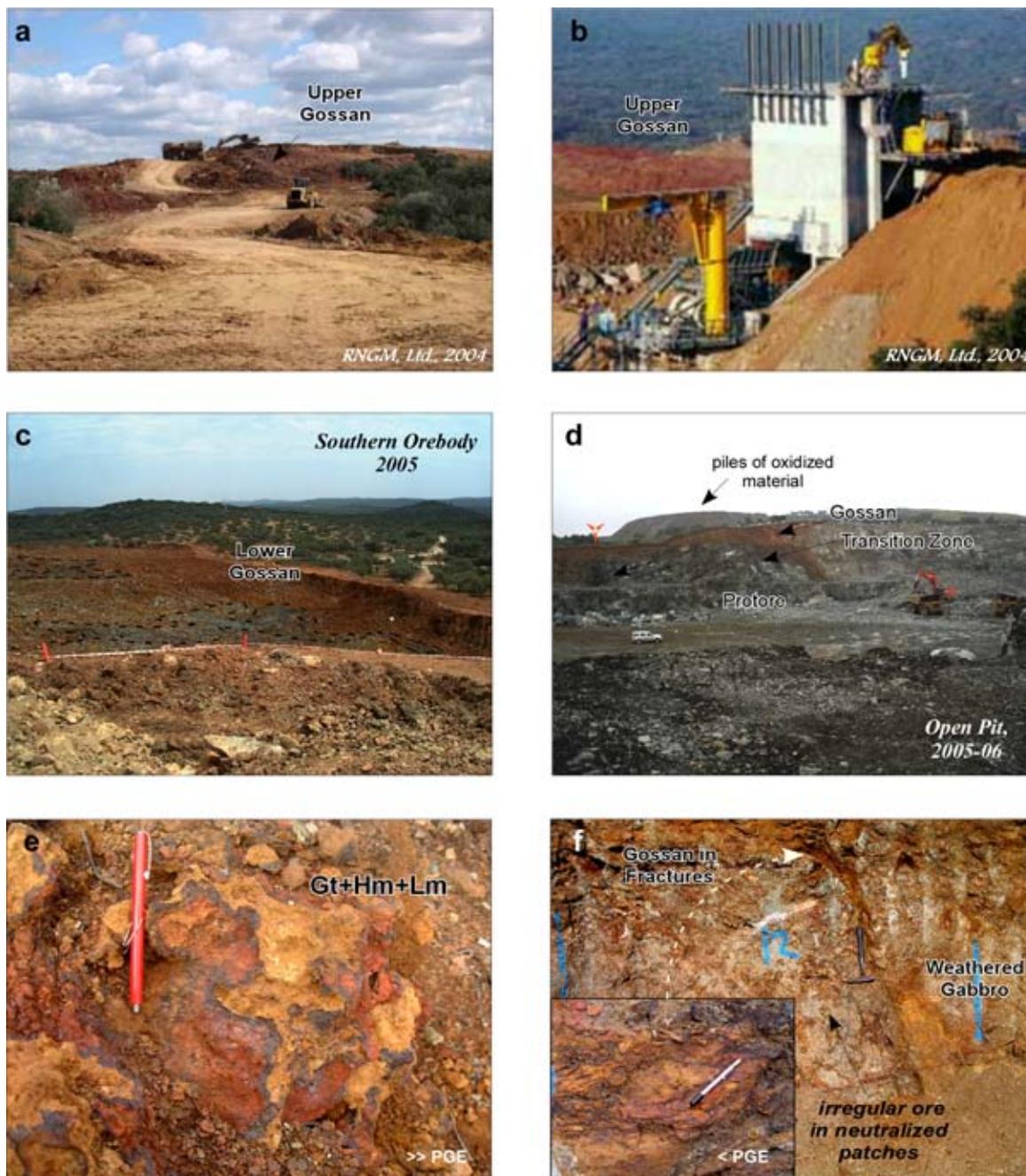


Figura 3. Vista general del gossan de Aguablanca (años 2004-2006). **(a)** Retirada del material oxidado previo a la explotación de la ore; **(b)** machacadora principal en la reserva; al frente hay acúmulo de material oxidado tratado; al fondo, el Upper Gossan *in situ*; **(c)** remanentes del Lower Gossan sobre sulfuros alterados (delimitados por las líneas de puntos): comienzo de la zona de transición; **(d)** sección del gossan expuesto tras la apertura de la corta; **(e)** mineralogía dominante en el gossan: goethita (oscura), hematites (rojo) y limonita (ocre); **(f)** gossan relleno de fracturas que cortan a las litologías gabroicas infrayacentes con mineralización en parches. Estas zonas tienen una baja concentración de PGE. *Gt* goethita, *Hm* hematites, *Lm* limonita.

Figure 3. General view of the Aguablanca gossan (from 2004 to 2006). **(a)** Removal of oxidized material prior to the exploitation of the ore; **(b)** a jaw crusher at the Aguablanca minesite showing gossanous waste piles in the foreground of the picture, and the upper gossan outcrops in the background; **(c)** view of the lower gossan overlying slightly weathered sulphides (dotted lines): beginning of the transition zone; **(d)** a gossan section after the aperture of the open-pit; **(e)** a gossan outcrop (southern orebody) showing the prevailing goethite, hematite and limonitic mineral phases in shallow parts of the deposit; **(f)** gossanous material poor in PGE that fills fractures cross-cutting the underlying weathered gabbroic lithologies with profuse patchy mineralization.

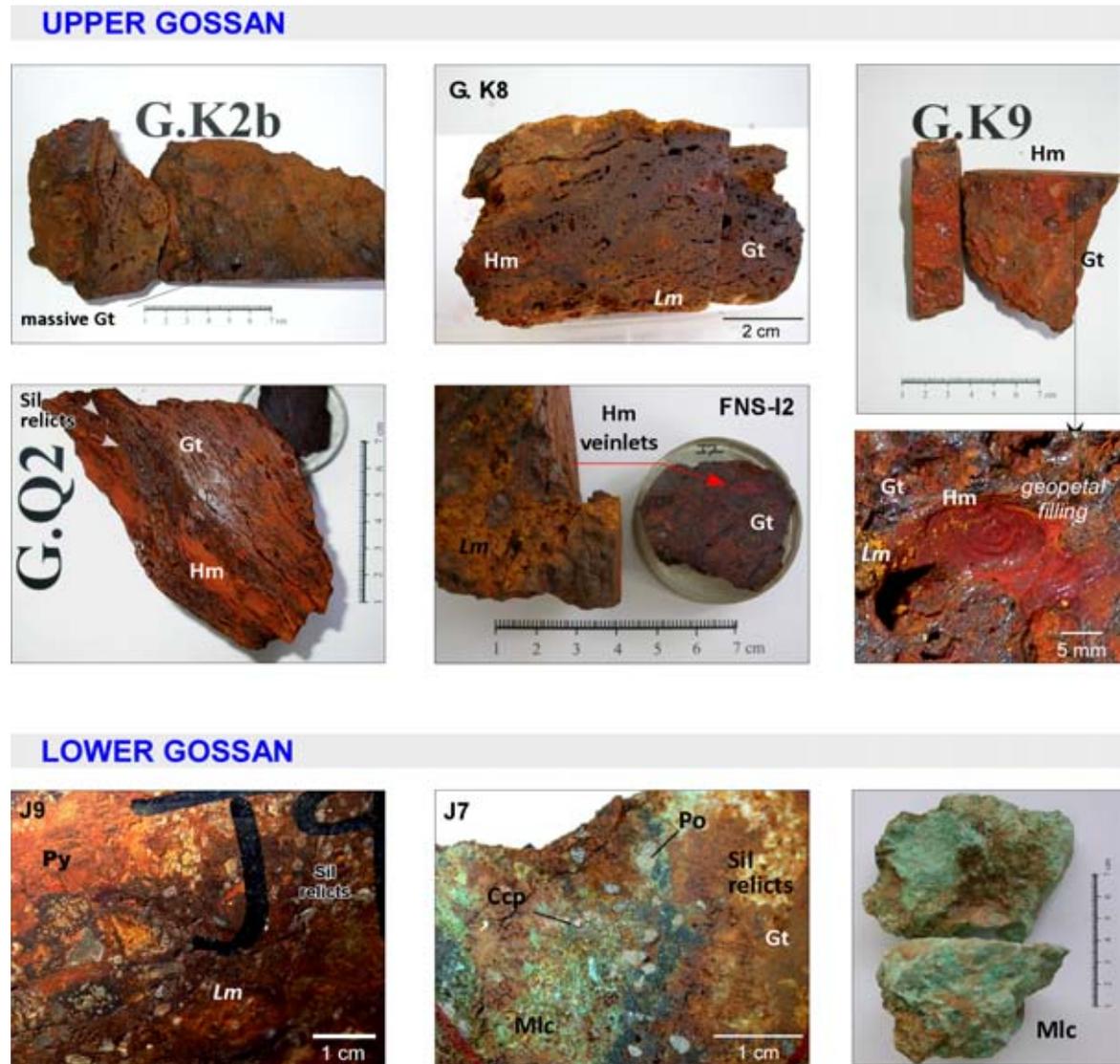


Figura 4. Muestras de mano representativas del *Lower* y *Upper Gossan* en el depósito de Aguablanca. La goethita y el hematites son las fases mayoritarias a la macroescala. Las muestras del *Lower Gossan* presentan relictos de silicatos, sulfuros y productos secundarios. Cc calcocita, Ccp calcopirita, Cv covellita, Gt goethita, Hm hematites, Lm limonita, Mlc malaquita, Po pirrotita, Py pirita, Sil silicatos.

Figure 4. Representative hand samples from the Lower and the Upper gossan of the Aguablanca deposit. Goethite and hematite are the major phases on the macroscopic scale. Samples in the Lower gossan show abundant silicate relicts, relic sulphides and secondary products. Cc chalcocite, Ccp chalcopyrite, Cv covellite, Gt goethite, Hm hematite, Lm limonite, Mlc malachite, Po pyrrhotite, Py pyrite, Sil silicates.

Puesto que los sulfuros primarios Fe-Ni-Cu de interés aparecen en un estado muy avanzado de oxidación, o han sido completamente disueltos en el gossan, se ha incluido el estudio petrográfico de dos muestras representativas de la ***Zona de Transición*** (infrayacente a la zona de oxidación) que permiten observar la evolución de estos sulfuros en el dominio supergénico de Aguablanca. La primera muestra seleccionada procede de una zona profunda en el perfil de alteración (equivaldría a la parte inferior de la zona de transición) y puede representar la alteración más incipiente de los sulfuros. La muestra procede de una zona de mineralización masiva, en la que la

pirrotita dominante aparece en cristales anhedrales de pocos milímetros con Ti-magnetita subhedral, y escasas calcopirita en inclusiones subredondeadas, pirita y marcasita. En la mayoría de los casos la pirrotita es monoclinica, pero ocasionalmente presenta una mezcla de fases monoclinica y hexagonal, según los datos de XRD y composicionales (EMPA), y de acuerdo con los criterios de [Arnold \(1966\)](#), [Becker et al. \(2010\)](#), [Ferrow et al. \(2006\)](#) y [Morimoto et al. \(1970\)](#) (**Fig. 5** y **Tabla 1**). La segunda muestra seleccionada procede de la parte alta de la zona de transición, coincidiendo con el desarrollo progresivo de sulfuros secundarios a medida que avanza la alteración (equivaldría a la *zona de violarita-pirita*, ver **Capítulo I**). Todos los análisis EMPA y EDS de los relictos de sulfuros preservados en el dominio supergénico de Aguablanca se presentan en el **Apéndice V.2** de la memoria. La **Tabla 1** recoge sólo algunos análisis representativos.

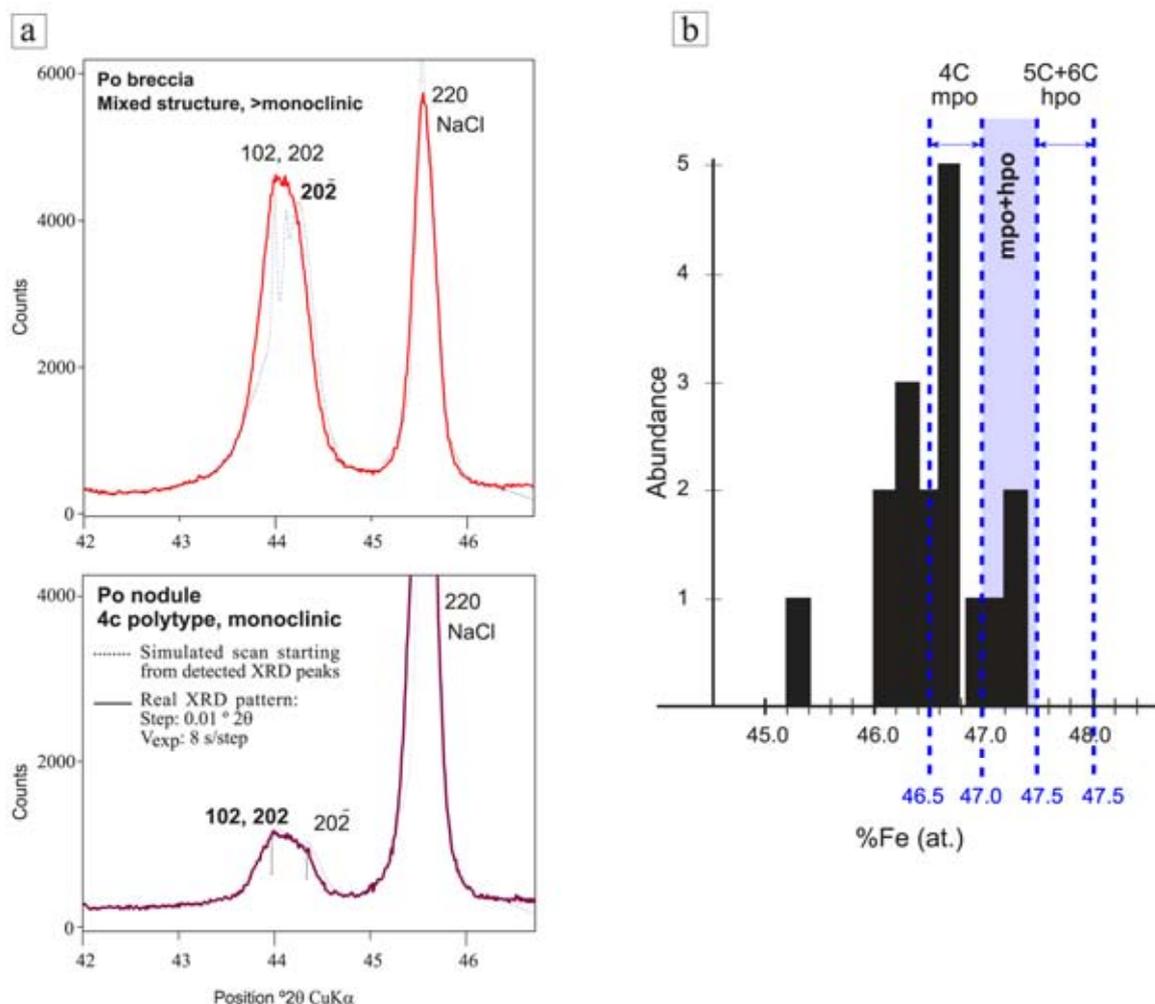


Figura 5. Politipos de la pirrotita en el dominio supergénico de Aguablanca según los estudios de **(a)** XRD y **(b)** química mineral mediante EMPA. La pirrotita es fundamentalmente monoclinica (politipo 4c) aunque puede presentar mezcla de fases monoclinica y hexagonal (según [Arnold 1966](#), [Morimoto et al. 1970](#), [Becker et al. 2010](#)). *at.* atómico, *h* hexagonal, *m* monoclinico, *Po* pirrotita.

*Figure 5. Structure of the pyrrhotite within the Aguablanca weathering domain based on the (a) XRD and (b) EMPA analyses. Pyrrhotite shows mainly a monoclinic structure (4C polytype) although some mixture of monoclinic and hexagonal structures also occurs (according to [Arnold 1966](#), [Morimoto et al. 1970](#), [Becker et al. 2010](#) criteria). *at.* atomic, *h* hexagonal, *m* monoclinic, *Po* pyrrhotite.*

Los espectros de XRD de la pirrotita en la zona de transición (Fig. 5a) muestran un politipo monoclinico 4C dominante (con 3 o 4 reflexiones entre las posiciones 2.046Å y 2.069Å). Ocasionalmente, la posición de los picos diagnósticos 102 y 202 puede variar ligeramente, y la suma de sus intensidades frente a la intensidad de la reflexión 20-2 no difiere tanto como en el caso de las fases monoclinica y hexagonal puras, indicando así una mezcla de politipos. La química mineral también refleja la inversión de pirrotita hexagonal a monoclinica (Fig. 5b y Tabla 1). La mayoría de las pirrotitas analizadas tienen un contenido < 47% Fe at., típico de pirrotitas monoclinicas 4C, aunque hay un grupo minoritario con contenidos entre 47 y 47.5% Fe at. que correspondería a pirrotitas con mezcla de ambas fases (e.g. Becker et al. 2010).

Tabla 1. Análisis EMPA y EDS representativos de la composición química de los sulfuros preservados en el medio supergénico del depósito de Aguablanca. La analítica completa se da en el Apéndice V.2 de la memoria.

Table 1. Some representative EMPA and EDS analyses for sulphides preserved within the Aguablanca deposit supergene domain. The complete analysis is given in the Appendix V.2.

	PYRRHOTITE				PYRITE / MARCASITE				PENTLANDITE				VIOLARITE			
(wt.%)	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
S	38.32	39.33	39.47	39.57	53.45	53.53	52.76	53.33	33.46	33.57	33.59	34.11	42.53	42.31	43.11	43.27
As	0.07	0.07	0.07	0.05	0.00	0.02	0.04	0.03	0.06	0.01	0.07	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02
Fe	60.62	60.66	60.15	59.63	46.55	47.32	45.18	46.64	31.76	32.32	31.92	32.17	20.74	22.04	22.34	20.99
Cu	0.00	0.03	0.02	0.04	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.16	0.06	0.09	0.22
Ni	0.78	0.81	0.48	0.71	0.00	0.07	0.89	0.89	34.53	33.05	33.31	33.12	35.77	33.77	32.97	33.82
Co	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	1.23	0.54	1.14	1.01	1.13	1.08	1.44	1.38	1.13	1.34
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Total	99.81	100.90	100.19	100.01	100.00	100.97	100.08	101.47	100.95	99.96	100.06	100.50	100.67	99.58	99.69	99.67
(2 afu)					(3 afu)				(17 afu)				(7 afu)			
S	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	1.99	1.98	1.98	7.99	8.07	8.07	8.14	3.98	3.99	4.04	4.06
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.91	0.89	0.88	0.87	1.00	1.01	0.97	0.99	4.35	4.46	4.40	4.41	1.11	1.19	1.20	1.13
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	4.50	4.34	4.37	4.32	1.83	1.74	1.69	1.73
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.15	0.13	0.15	0.14	0.07	0.07	0.06	0.07
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Average Formula:																
	(Fe _{0.88} Ni _{0.01}) _{1-x} S; x=[0.08-0.11]				(Fe _{0.99} Ni _{0.01} Co _{0.01}) _{1.01} S _{1.99}				(Fe _{4.42} Ni _{4.27} Co _{0.14}) _{8.85} S _{8.15}				Fe _{1.15} Ni _{1.72} S _{4.05}			
	(n=17)				(n=7)				(n=9)				(n=13)			
	SMYTHITE (?)				CHALCOPYRITE				CHALCOCITE				GOSSAN s.s. (EDS analyses)			
													PYRITE ^(a)			
(wt.%)	1	2	3		(wt.%)	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4
S	44.73	45.49	45.73		S	33.32	33.05	34.83	19.91	21.57	21.41	21.96	52.68	52.01	51.56	52.33
As	0.03	0.01	0.00		As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	53.46	54.20	54.37		Fe	30.72	30.01	31.58	0.56	0.00	0.58	0.74	47.47	46.98	46.20	47.16
Cu	0.00	0.03	0.01		Cu	34.41	36.94	33.55	76.48	81.15	75.33	75.28	0.00	0.00	0.00	0.37
Ni	0.73	0.72	0.80		Ni	0.00	0.00	0.00	0.82	0.89	2.09	2.78	0.00	0.00	0.45	0.23
Co	0.00	0.01	0.03		Co	0.12	0.00	0.04	0.00	0.00	0.43	0.51	0.00	0.00	1.39	1.78
Sb	0.00	0.02	0.00		Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.95	100.48	100.93		Total	98.57	100.00	100.00	97.77	103.61	99.83	101.27	100.15	98.98	99.60	101.87
(20 afu)					(4 afu)				(3 afu)				(3 afu)			
S	11.80	11.81	11.82		S	1.95	1.92	1.99	1.01	1.03	1.05	1.06	1.98	1.98	1.96	1.95
As	0.00	0.00	0.00		As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	8.09	8.08	8.07		Fe	1.03	1.00	1.04	0.02	0.00	0.02	0.02	1.02	1.02	1.01	1.01
Cu	0.00	0.00	0.00		Cu	1.02	1.08	0.97	1.95	1.95	1.87	1.83	0.00	0.00	0.00	0.01
Ni	0.10	0.10	0.11		Ni	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.06	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00
Co	0.00	0.00	0.00		Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.04
Sb	0.00	0.00	0.00		Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Average Formula:																
	(Fe _{8.04} Ni _{0.10}) _{8.15} S _{11.85}				Fe _{1.02} Cu _{1.02} S _{1.95}				(Cu _{1.89} Fe _{0.03} Ni _{0.03}) _{1.96} S _{1.04}			[(Fe _{1.02} Ni _{0.01} Co _{0.01}) _{1.05} S _{1.95}]				
	(n=7)				(n=3)				(n=5)			(n=27)				

afu atoms per formula unit, n number of analyses

^(a) EDS analyses of relict pyrite in the Lower Gossan

En la parte baja de la zona de transición, esta **pirrotita** aparece rodeada por agregados de **pentlandita** blocky (Pn_1) con estructura en cadena y además, presenta de forma minoritaria pentlandita de exsolución en flamas (Pn_2) asociada a fisuras (del latín *flamma*~llama). La composición química de la pirrotita es bastante constante y próxima a la ideal, con un mínimo reemplazamiento del Fe por Ni: $[(Fe_{0.88}Ni_{0.01})_{0.89}S]$ (n= 17 análisis). La fórmula media obtenida para la pentlandita es: $[(Fe_{4.42} Ni_{4.27} Co_{0.14})_{8.85} S_{8.15}]$ (n= 9 análisis), con un contenido en Ni que varía entre 4.14 y 4.50 afu (átomos por fórmula unidad) y una desviación estándar $\sigma = \pm 0.11$. La alteración más temprana de los sulfuros está marcada por los primeros desarrollos de violarita en pentlandita (**Fig. 6a**).

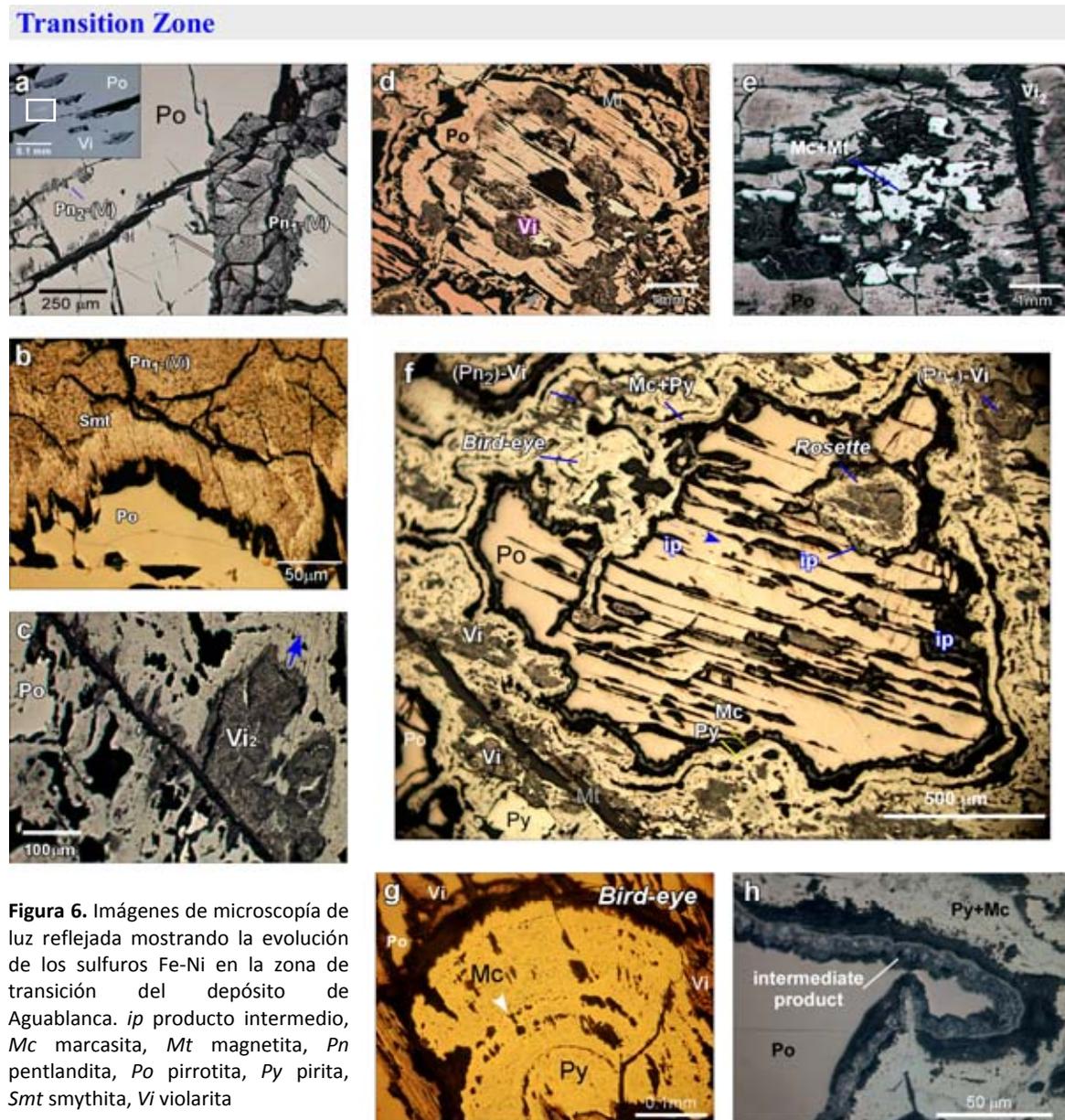


Figure 6. Reflected-light images showing the evolution of Fe-Ni sulphides within the transition zone of the Aguablanca deposit. *ip* intermediate product, *Mc* marcasite, *Mt* magnetite, *Pn* pentlandite, *Po* pyrrhotite, *Py* pyrite, *Smt* smythite, *Vi* violarite

La transición pentlandita-**violarita** (Vi) ocurre inicialmente sin una preferencia aparente por los bordes de grano o la exfoliación abierta (en el caso de la Pn₁) y genera un *annealing* que confiere a la pentlandita un moteado blanco (remanente de Pn₁) y gris (formación de Vi₁). Como se explicaba en el **Capítulo I**, parece que este tipo de reemplazamiento podría deberse a una reacción pseudomórfica acoplada de disolución de Pn–reprecipitación de Vi (e.g. [Xia et al. 2009](#)), más que a un proceso de difusión en estado sólido (e.g. [Nickel et al. 1974](#)). Aunque menos evidente, esta textura también se aprecia para la Pn₂ (**Fig. 6a**). Simultáneamente a esta alteración, los relictos de pirrotita asociada también sufren un cierto reemplazamiento por violarita. Se observan manchas discretas de violarita ("specks", [Nickel et al. 1974](#)) que crecen desde las fisuras o siguen la exfoliación de la pirrotita (**Fig. 6a interior**; nótese los *specks* en el recuadro blanco).

Con el aumento de la alteración se observa un incremento progresivo de la presencia de **violarita** (desarrollo de Vi₂) y la formación de pirita y/o marcasita secundarias (**Fig. 6b-f**). Estas fases reemplazarán por completo a pentlandita y pirrotita, respectivamente, en la parte alta de la zona de transición ("zona de violarita-pirita"). La violarita analizada por EMPA presenta una composición típica de las Vi₂ en la parte media de la zona de transición, con un relativo bajo contenido en Ni (e.g. [Nickel et al. 1974](#)). La fórmula estructural media obtenida es: Fe_{1.15}Ni_{1.72}S_{4.05} (n=13 análisis), con una concentración de Ni entre 1.6 y 1.85 afu ($\pm 0.05 \sigma$) (**Tabla 1**). El aumento en el porcentaje de esta violarita en las muestras queda reflejado, por ejemplo, en los bordes de los nódulos de pirrotita monoclinica, que desarrollan violarita lamelar en las zonas de contacto de la pirrotita con la Pn₁. En detalle, estas muestras parecen presentar el típico frente de smythita que precede a este tipo de reemplazamientos (e.g. [Ramdohr 1969](#)) (**Fig. 6b**). La smythita se presenta en cristales aciculares de color crema bajo luz reflejada, con débil pleocroísmo en tonos amarillos, reflectancia más elevada que la pentlandita o violarita y anisotropía gris-azulada. La fórmula media obtenida en base a 20 átomos es: [(Fe_{8.04}Ni_{0.10})_{8.15}S_{11.85}] (n= 7 análisis), presentando en todos los casos un exceso de S significativo en comparación con su fórmula empírica (Fe, Ni)₉S₁₁ (e.g. [Furkama & Barnes 1996](#) y referencias). La **Fig. 6c** muestra la pentlandita en flamas (Pn₂) completamente reemplazada a violarita. La **Fig. 6d** muestra la evolución progresiva de la violarita formada en pirrotita a favor de pequeños agregados de pentlandita, que parecen haber sido áreas favorables para la posterior formación de "rosetas", típicas de estadios más avanzados en la alteración de la pirrotita (**Figs. 6d-f**).

La alteración más frecuente de la pirrotita es a **marcasita-pirita** [(Fe_{0.99}Ni_{0.01}Co_{0.01})_{1.01}S_{1.99}] (n= 7 análisis). Estas fases forman cristales groseros en las zonas de alteración más débil, con pequeñas inclusiones de magnetita (**Fig. 6e**). Esto contrasta con el fino intercrecimiento que desarrollan en las zonas más cercanas al foco de alteración (**Fig. 6f**). Esta gradación de tamaños es frecuente y ha sido descrita por ejemplo en las pirrotitas de los mármoles de La Garranchosa (Santa Olalla, Huelva; [Velasco 1979](#)). La nueva asociación mineral marcasita-pirita aparece como una aureola de grano fino que rodea a la pirrotita cuando ésta no ha sido completamente alterada. En detalle se observan diferentes pulsos de crecimiento, con zonas más enriquecidas en marcasita (coloración más verdosa) que pasan a zonas más piríticas, de mayor reflectancia, y que exhiben delgadas agujas de marcasita. Otra expresión de este reemplazamiento es la típica formación de pirita (\pm marcasita) en texturas tipo "bird eye", que aparecen como nódulos ovalados concéntricos paralelos al sistema de exfoliación (0001) de la pirrotita (**Fig. 6g**).

En el proceso de alteración supergénica de la pirrotita es frecuente que la transición a marcasita+pirita no sea directa (Ramdohr 1969), apareciendo entre las fases resultantes un peculiar "producto intermedio" ("Zwischenprodukt", Schneiderhöhn & Ramdohr 1931). Se trata de un material de color gris, con pleocroísmo gris-verdoso y anisótropo que se forma directamente por la alteración de la pirrotita, rodeando a los relictos. Este tipo de transformación avanza a favor de la exfoliación o microfracturas definiendo crecimientos orientados en el interior de los cristales (Fig. 6f). Se trata de un producto químicamente muy inestable, y su formación parece ser independiente del tipo de depósito mineral o clima (Frenzel 1955). La Fig. 6h muestra en detalle el producto intermedio rodeando a los relictos de pirrotita en Aguablanca, con la típica forma de "guirnalda" descrita por Rambohr (1969).

Oxidation Zone

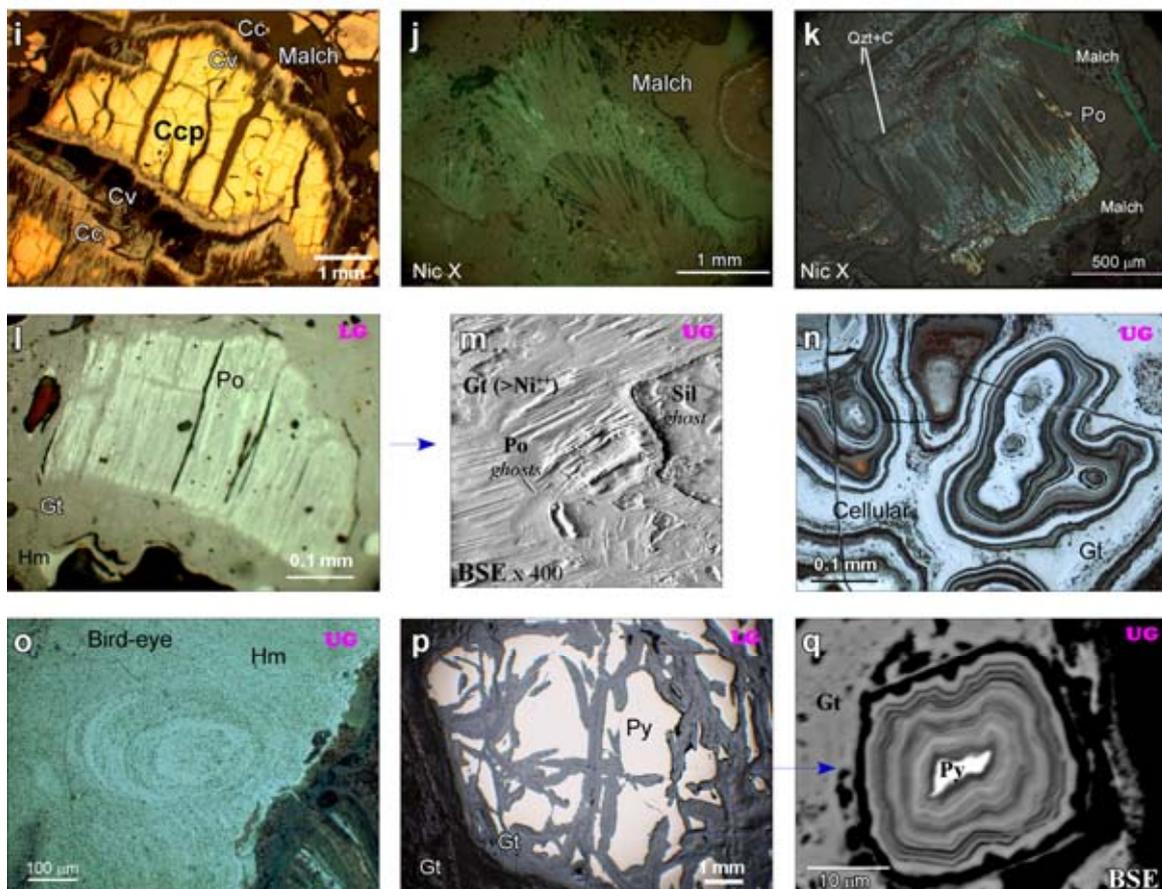


Figura 6 (cont). Evolución de los sulfuros Fe-Ni-Cu en la zona de oxidación del depósito de Aguablanca. Imágenes de microscopía de luz reflejada y BSE (num. 13 y 17). C carbonatos, Cc calcocita, Ccp calcopirita, Cv covellita, Gt goethita, Hm hematite, LG lower gossan, Mlc malaquita, Nic. X nicoles cruzados, Po pirrotita, Py pirita, Qtz cuarzo, Sil silicatos, UG upper gossan.

Figure 6 (cont). Evolution of Fe-Ni-Cu sulphides within the Oxidation Zone at the Aguablanca deposit. Reflected-light and BSE images (num. 13 and 17). C carbonates, Cc chalcocite, Ccp chalcopyrite, Cv covellite, Gt goethite, Hm hematite, LG lower gossan, Malch malachite, Nic. X crossed-polars, Po pyrrhotite, Py pyrite, Qtz quartz, Sil silicates, UG upper gossan.

En cuanto a la alteración incipiente de los sulfuros de Cu, los agregados ricos en calcopirita tienen una composición próxima a la ideal ($\text{Cu}_{1.02}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_{1.95}$) y presentan el típico reemplazamiento a covellita (CuS) en halos externos que evolucionan a calcocita [$(\text{Cu}_{1.89}\text{Fe}_{0.03}\text{Ni}_{0.03})_{1.96}\text{S}_{1.04}$] (**Tabla 1; Fig. 6i**). La presencia de bornita (CuFeS_4) y digenita secundaria (Cu_9S_5) es anecdótica.

Esta zona de enriquecimiento secundario presenta un desarrollo pobre, con una rápida transición al gossan que domina la **Zona de Oxidación** del depósito. La presencia de sulfatos en la base de la zona de oxidación es muy escasa o ausente, y la mayoría de las fases identificadas tiene un carácter temporal. Esto es, son sulfatos solubles desarrollados tras la exposición puntual de relictos de sulfuros que puedan quedar preservados en la parte baja de la zona de oxidación. Se ha identificado por XRD la presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y barita minoritarios (BaSO_4) y eflorescencias ricas en Cu, Ni o Fe, especialmente: **calcantita** ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), **morenosita** ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y **melanterita** ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Por otro lado, puede ser localmente abundante el desarrollo de fases carbonatadas en la base de la zona de oxidación. La **malaquita** [$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$] es el carbonato más frecuente, mientras que la presencia de **azurita** [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] suele ser minoritaria. La malaquita en general tiene un hábito masivo y rellena fracturas tardías (**Fig. 6i**), pero son frecuentes las formas botroidales y los hábitos fibrosos en muestras de malaquita de grano más fino (**Fig. 6j**). La malaquita puede preservar, a la microescala, *ghost* de pirrotita u otros sulfuros que ocasionalmente encajan cuarzo microcristalino a lo largo de planos de exfoliación (**Fig. 6k**). El desarrollo de estas zonas carbonatadas en el depósito ha estado condicionado por el aporte de bicarbonato de las soluciones (hasta 400 mg HCO_3^-/L ; **Rio Narcea Recursos SA, datos no publicados**), que en parte podría derivar de las aguas meteóricas o bien de la lixiviación de las rocas del Complejo calizo Bodonal-Cala al norte del depósito.

En la **Zona de Gossan s.s.** se han preservado algunos relictos de sulfuros que confieren a estas rocas un cierto grado de inmadurez y reflejan un proceso de oxidación incompleto, especialmente en la parte baja del *Lower Gossan*. Los relictos de pirrotita son raros y sólo se observan puntualmente en el *Lower Gossan*. Aparecen reemplazados por óxidos de Fe que exhiben una mayor reflectancia y concentran más Ni en estos puntos (e.g. **Fig. 6l**). Raramente, se han visto texturas de tipo *blocky* asociadas que podrían indicar un reemplazamiento pseudomórfico de la pentlandita en cadena por compuestos ferruginosos. Por el contrario, en las zonas del *Upper Gossan* donde la oxidación es más intensa, la pirrotita ha sido completamente destruida y sólo se distingue por las texturas de réplica preservadas. Éstas pueden ser de tipo *boxwork*, en celdas porosas pseudo-hexagonales de goethita que evidencia procesos de pseudomorfismo de pirrotita hexagonal, o bien en rejilla, con goethita formando paredes delgadas (**Fig. 6m**). También son frecuentes las texturas celulares de goethita formadas por el reemplazamiento de pirrotita en capas concéntricas (**Fig. 6n**). Estas texturas persisten incluso en las zonas más superficiales, al ser reemplazadas por material limonítico (**Fig. 6o**).

La calcopirita parcialmente reemplazada a calcocita es algo más frecuente en el gossan, aunque presenta una intensa fracturación y frentes de oxidación con elevados contenidos en Cu que avanzan desde la zona de borde de los cristales. El Cu liberado de la alteración de la calcopirita puede formar puntualmente óxidos de Cu tipo cuprita con una composición media de [$(\text{Cu}_{1.94}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.02})_{1.97}\text{O}_{1.03}$], según los análisis EDS (n=4). También se han detectado óxidos con

un porcentaje de Ni elevado (hasta un 23 wt.% Ni) pero que no se ajustan al término bundsenita (NiO) y además contienen abundante Cu y trazas de Fe y Co.

La pirita, más resistente, es obviamente el sulfuro mejor conservado en el gossan. Comienza su oxidación a favor de las fisuras abiertas y zonas de borde de grano formando goethita indigena en el *Lower Gossan* (Fig. 6p), pero aparece casi completamente oxidada en el *Upper Gossan* (Fig. 6q). Desde un punto de vista textural y composicional, los cristales de pirita en el gossan son principalmente relictos del tipo Py₁ y menor Py_{2A}, descritos por Martín Estévez et al. (2000) y Ortega et al. (2004) para las piritas postmagmáticas en el depósito de Aguablanca. Esta diferenciación está basada en la textura de la pirita, asociación mineral, y en el contenido de Co y Ni (Fig. 7). Las piritas de tipo Py₁ se corresponden con grandes cristales euhedrales incluidos en la pirrotita en la mineralización semimasiva del depósito. La pirita de tipo Py_{2A} corresponde a cristales cúbicos individuales y de menor tamaño que también se asocian a la pirrotita, aunque éstos resisten peor la oxidación. Otros tipos de piritas (Py_{2B} en venas y Py₃ en finos crecimientos reemplazando a pirrotita), sólo se han identificado en la zona de transición del depósito y han sido completamente borradas en la zona de gossan s.s. Aunque estos tipos de pirita son tardíos, Py₁ y Py_{2A} son los más tempranos en la historia postmagmática del depósito (Ortega et al. 2004).

La mayoría de las piritas analizadas en el *Lower Gossan* (25 análisis de 4 muestras de gossan, **Tabla 1** y **Apéndice V.2**) que presentan Co y Ni en su composición (ratio Co/Ni entre 0.07 y 12) se corresponden con el tipo Py₁. Sólo un porcentaje minoritario corresponde al tipo Py_{2A}. Otras piritas analizadas no contienen Ni o Co, y raramente, algunos de los análisis reflejan contenidos en Pt inusuales de hasta 4.7 wt.%, probablemente debido a la interferencia con las inclusiones de esperrilita en los cristales de pirita, como se verá más adelante.

Figura 7. Ratios Co/Ni de la pirita en la Zona de Transición y Zona de Gossan del depósito de Aguablanca según los análisis de EMPA y EDS (**Tabla 1**; **Apéndice V.2**). Los resultados se comparan con los campos composicionales definidos por Martín-Estévez (2000) y Ortega et al. (2004) para las piritas post-magmáticas en la mineralización fresca de Aguablanca.

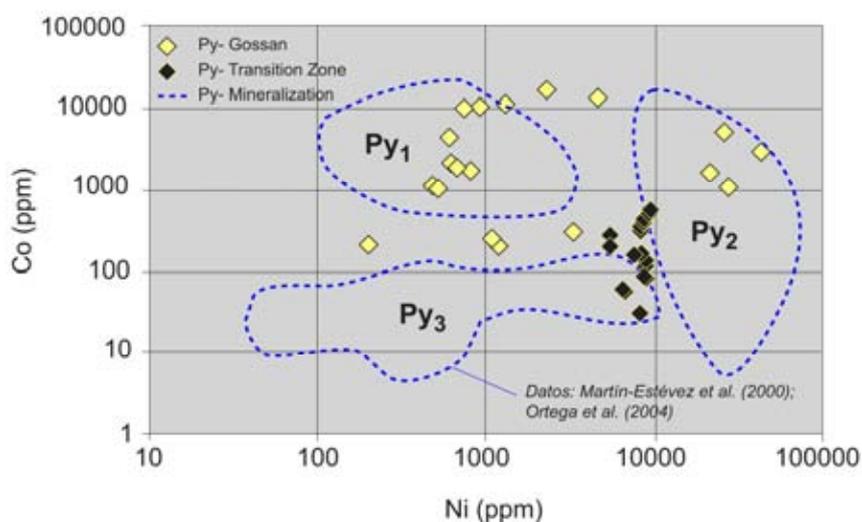


Figure 7. Co/Ni ratios for relic pyrite within the Transition and Gossan Zones of the Aguablanca deposit as determined by EMPA and EDS analyses (**Table 1**, **Appendix V.2**). Data are compared with the compositional fields defined by Martín-Estévez et al. (2000) and Ortega et al. (2004) for fresh postmagmatic pyrites.

➤ FASES FERRUGINOSAS PRINCIPALES

El gossan de Aguablanca está principalmente formado por asociaciones de goethita, hematites y *limonita* según los análisis de XRD y EMPA. La **goethita** es de aspecto terroso, pulverulento, color marrón oscuro, y aparece en distintas generaciones en la secuencia de oxidación de las rocas encajantes. El **hematites**, de color rojo intenso y pulverulento, es bastante puro composicionalmente y presenta una escasa contaminación con otras fases. La **limonita** aparece como un compuesto de color amarillento-anaranjado que incluye goethita, hematites, talco y cuarzo (según los análisis de XRD). Hematites y *limonita* son fases tardías pero abundantes, y rellenan fracturas o huecos en la goethita más temprana. Regularmente intercalados con estos agregados aparecen además finos depósitos de material síliceo a modo de geles síliceo-ferruginosos que dan lugar a delicadas texturas laminadas. Estas fases mayoritarias reemplazan intensamente las rocas en el *Upper Gossan*, mientras que las muestras del *Lower Gossan* están menos oxidadas y muestran remanentes del gabro alterado (Fig. 4). Así, es frecuente observar relictos de silicatos heredados como tremolita-actinolita, clorita, talco o flogopita, que aparecen embebidos en la matriz goethítica.

SUCESIÓN TEXTURAL

El estudio petrográfico de las muestras de gossan refleja una compleja secuencia de alteración de las rocas encajantes que incluye diferentes episodios de reemplazamiento y depósito de las fases ferruginosas descritas. La secuencia de oxidación, siguiendo los criterios descritos en Blanchard (1968) y Andrew (1980), se resume en el esquema de la Fig. 8 e incluiría las siguientes etapas:

1) Oxidación Intensa

Representa el reemplazamiento más severo de las rocas encajantes por goethita (\pm hematites) indígena, que pasa a ser la fase mayoritaria del gossan. Esta etapa implica una fuerte pérdida de masa con la consiguiente generación de huecos y formación de texturas características de tipo *celular* y *boxwork*, recordando la simetría de las fases precursoras que han desaparecido (Blain y Andrew 1977; Blanchard 1968). En Aguablanca, el estadio más temprano de esta etapa se observa fácilmente en el *Lower Gossan*, donde los relictos de sulfuros han sido oxidados a lo largo de planos cristalográficos específicos, sobre todo bordes de grano y planos de fractura o exfoliación. En el caso de la magnetita, que es un mineral frecuente en asociación con los sulfuros, en el gossan aparece ampliamente oxidada a hematites (martita) preservando ocasionalmente su morfología subeuhedral-anhedral. En condiciones atmosféricas esta fase puede alterarse progresivamente definiendo distintas etapas de martitización previas a su completa oxidación (Cornell & Schwertmann 1996), pero no se han observado en las muestras de gossan estudiadas.

El producto inicial en esta etapa es una goethita autóctona (**Gt1**) que avanza lateral y simétricamente desarrollando un enrejado, que con la progresiva disolución de los sulfuros sobrevive en una delicada textura *boxwork* más frecuente en el *Upper Gossan* (Fig. 9a). Desde un punto de vista textural, se ha distinguido una **Gt2** (Fig. 9b), que equivale a la goethita masiva que

reemplaza a las rocas encajantes y engloba todos los relictos del gabro. Tiene un carácter más terroso, menos compacto y representa la etapa de oxidación más intensa de las muestras.

TEXTURAL SEQUENCE OF MINERAL ASSEMBLAGES FROM THE AGUABLANCA GOSSAN

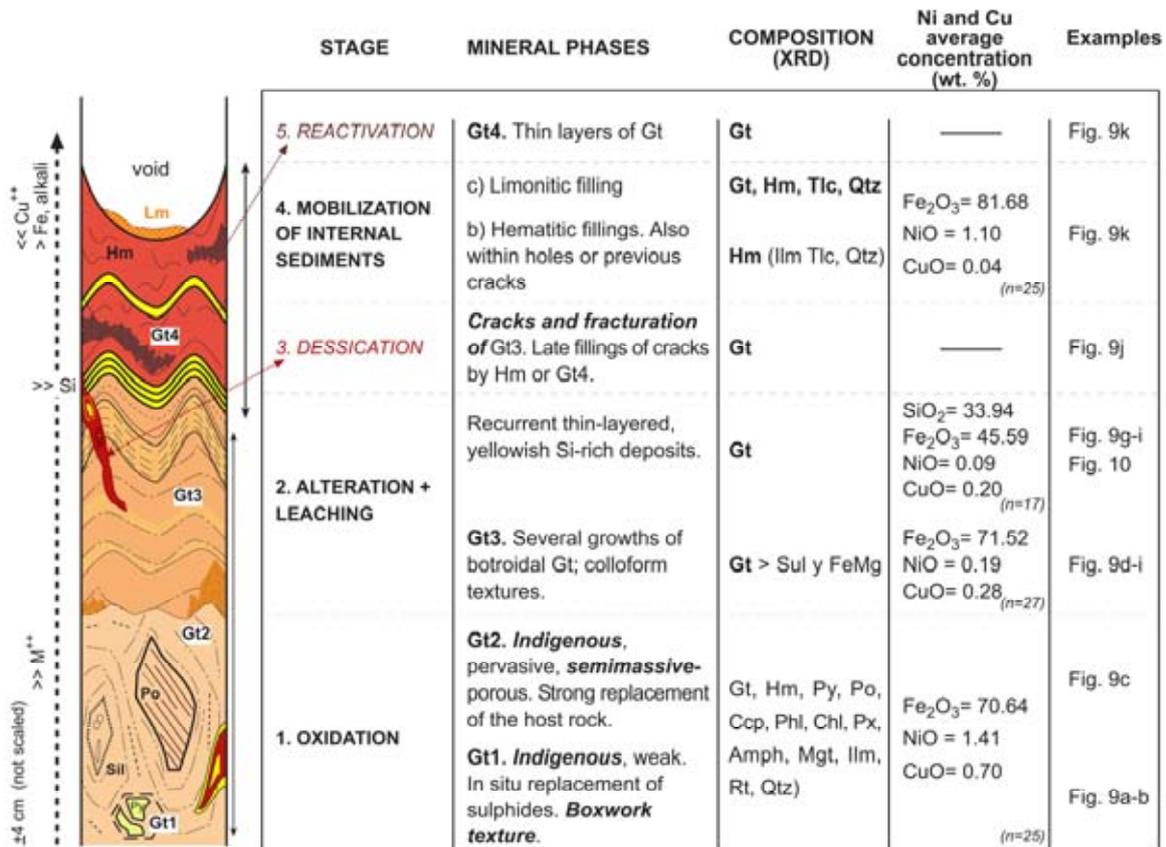


Figura 8. Secuencia textural observada en los principales minerales ferruginosos del gossan de Aguablanca y procesos supergénicos más probables que han dado lugar a su formación. Amph anfíboles, Ccp calcopirita, Chl clorita, Gt₁₋₄ tipos de goethita identificados en el gossan (ver texto para más detalle), Hm hematites, Ilm ilmenita, Lm limonita, n número de análisis, FeMg silicatos ferromagnesianos, M⁺⁺ contenido en metales base, Mgt magnetita, Phl flogopita, Po pirrotita, Px piroxenos, Py pirita, Qtz cuarzo, Rt rutilo, Sul sulfuros, Tlc talco.

Figure 8. Textural sequence observed for the main secondary ferruginous minerals at the Aguablanca Gossan and probable supergene processes involved in their formation. Amph amphiboles, Ccp chalcopyrite, Chl chlorite, Gt₁₋₄ types of goethite identified (see text for detail), Hm hematite, Ilm ilmenite, Lim limonite, n number of analyses, FeMg ferromagnesian silicates, M⁺⁺ base-metal content, Mgt magnetite, Phl phlogopite, Po pyrrhotite, Px pyroxene, Py pyrite, Qtz quartz, Rt rutile, Sul sulphides, Tlc talc.

Los gossan ricos en pirrotita como el de Aguablanca, suelen estar formados por óxidos en los que domina el Fe y la sílice más que por productos secundarios muy enriquecidos en elementos traza como Ni, Cu, Co, (Zn, Pb) (e.g. Taylor & Thornber 1992). La concentración de estos elementos en los óxidos del gossan no supera el 2-2.5 wt.% en la mayoría de los casos, aun cuando la lenta oxidación *in situ* de la pirita asociada aporte Ni y Co provenientes de su estructura. Esto es principalmente debido a que sulfuros como la pirrotita-pentlandita son poco estables y su alteración da lugar a un lavado muy rápido de metales (Andrew 1980; Atapour et al. 2007; Rose

et al. 1979; Thornber 1985; ver **Capítulo I**). En el gossan de Aguablanca, las generaciones de óxidos de Fe tempranas (**Gt1** y **Gt2**) presentan un contenido más elevado de metales base respecto a las generaciones tardías. Los análisis EMPA de la goethita temprana en el gossan (**Gt1** y **Gt2**; **Tabla 2**, y en detalle en el **Apéndice V.3**) arrojan unos contenidos moderados y bastante variables de Ni entre 0.03 y 2.65 wt.% NiO (desviación estándar $\sigma = \pm 0.47$) y menores de Cu, entre 0 y 2.46 wt.% CuO ($\pm 0.71 \sigma$), mientras que las concentraciones de Co, Zn, Pb, Mn o As son muy bajas (< 0.03 wt.% en óxidos). El contenido en azufre también es muy bajo, y varía entre 0 y 0.42 wt.% SO₃. El Ni y Cu están correlacionados positivamente entre sí (coeficiente de correlación de Pearson $r_{Ni/Cu} = 0.79$), pero no con el azufre.

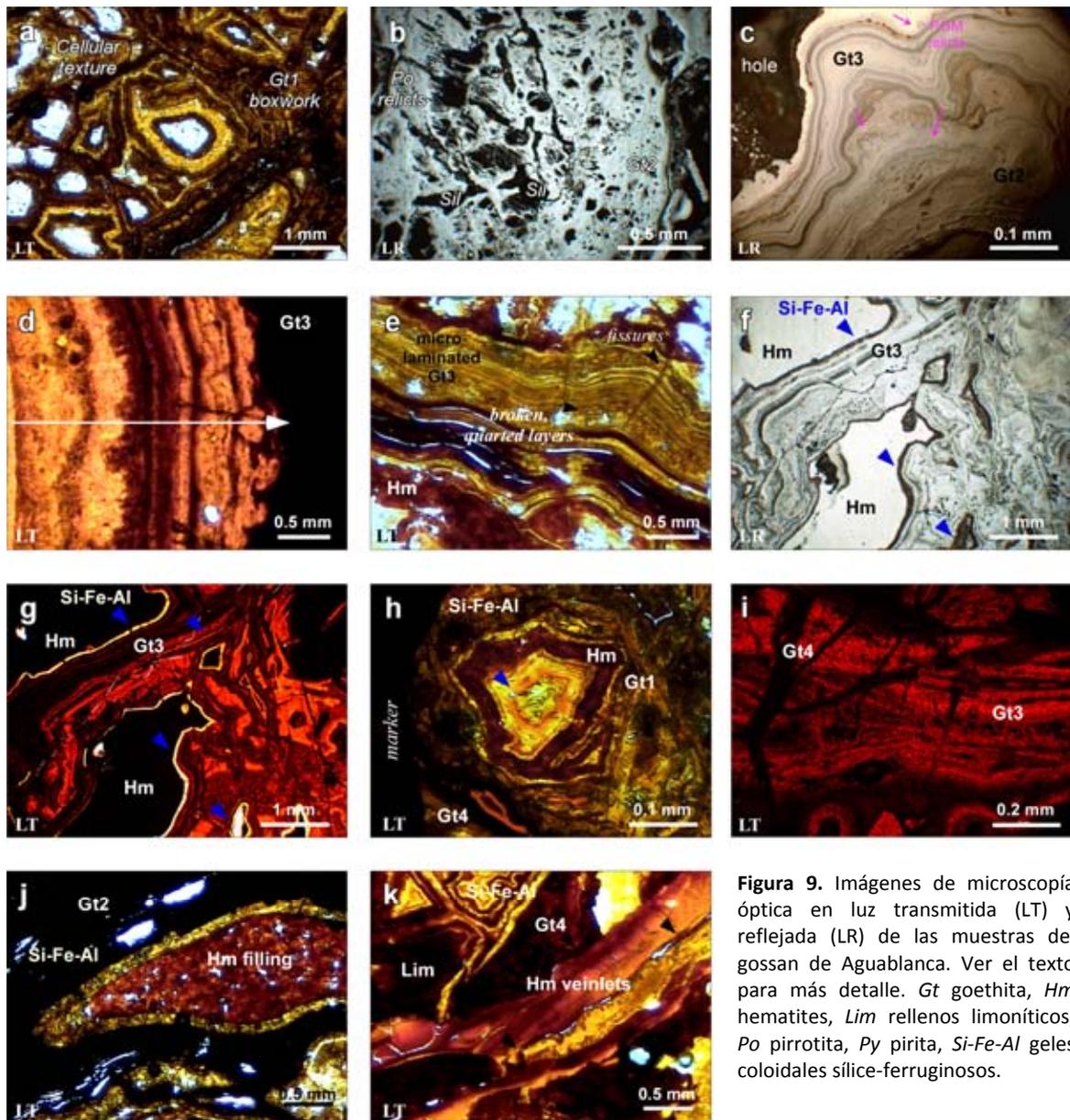


Figura 9. Imágenes de microscopía óptica en luz transmitida (LT) y reflejada (LR) de las muestras del gossan de Aguablanca. Ver el texto para más detalle. Gt goethita, Hm hematites, Lim rellenos limoníticos, Po pirrotita, Py pirita, Si-Fe-Al geles coloidales sílice-ferruginosos.

Figure 9. Optical petrographic images from the Aguablanca Gossan viewed in transmitted light (LT) and reflected light (RL). See the text for more detail. Gt goethite, Hm hematite, Lim limonitic fillings, Po pyrrhotite, Py pyrite, Si-Fe-Al colloidal gels.

Los análisis de goethita reflejan una contaminación alta y constante en sílice y alúmina, lo cual suele ser común en el análisis de estas fases (Cornell & Schwertmann 1996; Deer et al. 1962). Parece que esta contaminación es la pauta en la analítica de los compuestos ferruginosos estables del gossan, y sugiere una probable retención de finas impurezas silicatadas, la coprecipitación de sílice amorfa, y/o una cierta sustitución de Fe por Al y otros elementos traza en su estructura (e.g. Manceau et al. 2000 y referencias). Esto podría explicar el déficit de Fe y/o exceso de OH registrados en la mayoría de los casos, aunque no se puede descartar que en ocasiones se trate de un cierto error analítico resultado de la textura pulverulenta y porosa de estas fases.

Tabla 2. Análisis EMPA representativos y fórmulas normalizadas para la mineralogía dominante en el gossan de Aguablanca. La analítica completa se da en el [Apéndice V.3](#).

Table 2. Some representative EMPA analyses and normalized formulas of the main mineralogy within the Aguablanca gossan. Complete data are available in the [Appendix V.3](#).

(wt.%)	Indigenous Goethite (Gt.1 y 2)				Botroidal Goethite (Gt.3 y 4)				Hematitic Fillings				Si-Fe colloidal gels			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
SiO ₂	5.02	4.87	5.50	3.96	5.29	5.51	5.20	9.49	2.18	2.52	4.10	4.09	62.63	44.77	27.69	17.93
TiO ₂	0.04	0.05	—	—	0.05	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1.18	1.15	—	1.19	0.35	0.69	0.44	0.66	0.19	0.27	—	—	0.59	0.47	0.58	0.86
Fe ₂ O ₃	74.41	74.93	72.38	76.03	79.69	77.27	77.16	67.36	82.94	83.60	94.67	94.05	24.96	38.39	56.01	57.47
Cr ₂ O ₃	—	—	0.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO	0.04	0.01	—	—	0.02	0.02	0.03	—	—	0.02	—	—	0.02	—	0.01	—
NiO	1.65	1.40	1.81	1.20	0.33	0.29	0.37	0.33	—	0.02	—	0.26	—	0.03	0.03	0.22
MgO	0.03	0.03	—	—	0.04	—	0.07	0.34	—	0.03	—	—	0.01	0.02	—	7.13
CaO	—	—	—	—	—	0.04	—	0.04	0.04	0.02	—	—	0.02	0.07	0.04	0.03
Na ₂ O	—	—	0.21	—	—	0.02	—	0.01	0.03	0.02	—	—	0.06	0.07	0.03	0.06
K ₂ O	0.01	0.01	—	—	0.03	—	0.06	—	0.04	0.04	—	—	0.04	0.02	0.01	0.03
Ag ₂ O	0.06	—	—	—	—	0.03	0.01	0.03	—	0.04	—	—	0.05	0.01	—	—
CoO	0.02	0.01	—	—	—	0.00	—	—	—	—	—	1.07	—	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—	0.02	—	0.01	—	0.04	—	0.00	—	0.02	—	0.03
PbO ₂	0.20	0.05	—	—	0.24	—	0.31	0.15	0.06	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	0.16	0.07	—	—	0.26	0.69	0.32	1.25	0.87	1.03	0.51	0.51	0.51	0.60	1.01	0.67
As ₂ O ₅	0.13	0.06	—	—	—	0.06	0.02	—	0.05	0.06	—	0.19	—	—	0.07	—
CuO	0.11	0.16	1.58	—	0.22	0.35	0.07	0.37	0.09	—	—	—	0.13	0.19	0.17	0.18
ZnO	—	0.08	—	—	—	0.15	0.13	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.03
Total	83.04	82.88	82.21	82.39	86.52	85.13	84.24	80.05	86.55	87.72	99.64	100.51	89.05	84.71	85.74	84.70
(afu)	(O=2; Fe=Fe³⁺; OH ideal)								(O=3; Fe=Fe³⁺)							
Si	0.08	0.07	0.08	0.06	0.08	0.08	0.08	0.14	0.07	0.07	0.11	0.10	—	—	—	—
Al	0.02	0.02	—	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	0.85	0.86	0.84	0.88	0.88	0.86	0.87	0.76	1.86	1.84	1.84	1.82	—	—	—	—
Cr	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	0.01	—	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—	—
Cu	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ^(a)	1.03	1.03	1.04	1.04	0.99	1.00	1.01	1.01	—	—	—	—	—	—	—	—

afu atoms per formula unit, Gt goethite, — not detected; H^(a) calculated by considering ideal oxygen proportions

2) Alteración y Lixiviación

La circulación de fluidos meteóricos post-oxidación a través de huecos y fracturas de las rocas, ha provocado la cementación de poros intersticiales y el depósito de componentes previamente disueltos. Este proceso se refleja en los frecuentes depósitos de goethita botroidal (**Gt3**, **Gt4**), a veces groseros (**Fig. 9c-d**), pero en general de tipo microlaminado (**Fig. 9e**). Esta microlaminación coliforme alterna capas con distinta coloración, aunque no se han detectado variaciones composicionales significativas entre ellas. Algunos análisis representativos de la **Gt3** botroidal se dan en la **Tabla 2**. Esta goethita más tardía presenta unas concentraciones medias de Ni (0.2 wt.% NiO, $\sigma=0.14$) y Cu (0.3 wt.% CuO, $\sigma=0.13$), más constantes que las registradas en la Gt1 y Gt2. Los valores máximos obtenidos son de 0.43 wt.% NiO y 0.46 wt.% CuO. Sin embargo, la contaminación es mayor y la sílice suele aumentar, alcanzando valores medios de 7.2 wt.% SiO₂ ($\pm 3.15 \sigma$).

En esta etapa tiene lugar una intensa alteración de los silicatos a través de reacciones de hidrólisis y es común la formación de coloides complejos que incluyen Al-Si-Fe, bien de forma individual o combinada (**Loughnan 1969**). En el gossan de Aguablanca se da un depósito regular de geles sílice-ferruginosos (con menos Al) que exhiben una coloración amarilla muy intensa bajo luz transmitida. Suelen aparecer en finas capas de 1–2 mm de espesor, a modo de recubrimientos de goethita coliforme o rellenando huecos y fisuras de las rocas (**Fig. 9f-g**). Estos geles sugieren varias etapas de depósito, incluyendo depósitos tardíos posteriores a la precipitación de los compuestos más hematíticos (**Fig. 9h**). Su composición es bastante constante (**Tabla 2, Apéndice V.3**), con concentraciones máximas de 69.6 wt.% SiO₂, 67.81 wt.% Fe₂O₃ y 7.38 wt.% Al₂O₃. La **Fig. 10** muestra la distribución del Si dominante en su composición. La mayoría de los análisis reflejan trazas de otros elementos como Mg, Ca, Na, K, Pb o S (media < 0.7 wt.% óxidos), sugiriendo de nuevo la posible presencia de finas impurezas silicatadas. El contenido en metales base es elevado, con valores máximos de 0.65 wt.% NiO ($\pm 0.16 \sigma$) y hasta 1.26 wt.% Cu ($\pm 0.27 \sigma$), lo que sugiere una mayor removilización en la etapa de lixiviación, especialmente en el caso del Cu. La efectividad de este tipo de geles Si-Al-Fe como almacén de metales pesados (especialmente Zn, Cd, Co, Ni y Mn) es ampliamente conocida (e.g. **Cheah 1998; Savenko 2003; Shaw et al. 2001 y referencias**). En este caso, parece que los geles han retenido el Cu en mayor grado que el Ni.

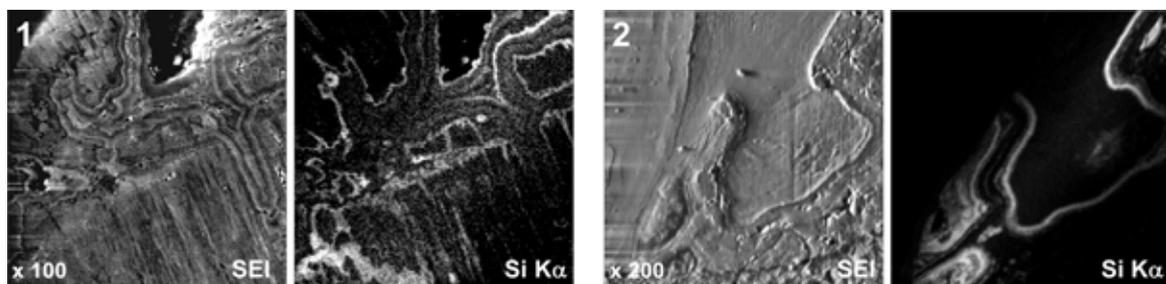


Figura 10. Mapas composicionales SEI (electrones secundarios) con la distribución espacial del Si de los depósitos coloidales en dos muestras representativas del Upper Gossan de Aguablanca.

Figure 10. Secondary electron images (SEI) showing the spatial distribution of Si included in the colloidal deposits recognized in two representative samples from the Upper Gossan at Aguablanca.

3) Deshidratación parcial

Los agregados de goethita previamente descritos exhiben etapas de deshidratación parcial que implican la aparición frecuente de desecación y cuarteo (*shrinkage* o sinéresis), evidenciando procesos encogimiento y poligonización de las capas (**Fig. 9e, i**). Este proceso es más evidente en el caso de las capas de **Gt3** micro-laminada que en los depósitos más tempranos.

4) Movilización de sedimentos internos

La erosión de los minerales supergénicos más tempranos es la responsable de la formación de productos granulares y pulverulentos que rellenan y cementan los huecos, y que están dominados por hematites y *limonita* (**Fig. 9j-k**). Los "rellenos hematíticos" son bastante homogéneos textural y composicionalmente, formando agregados compactos y de grano fino. Además, la presencia de laminaciones groseras que describen texturas geopetales (gradacionales), hace pensar en un depósito pausado de las fases hematíticas. Por el contrario, los depósitos limoníticos tardíos son groseros, más heterogéneos en cuanto a la mineralogía y el tamaño de grano, pulverulentos y poco compactos. Siguiendo la clasificación de **Blanchard & Boswell (1925)** y **Blanchard (1968)**, se podrían clasificar como limonitas indígenas y/o transportadas (*fringing limonites*), en el caso de las limonitas derivadas de soluciones de Fe que precipitan fuera de los límites del mineral precursor, pero en posiciones más o menos contiguas.

Estos sedimentos más tardíos movilizan ciertas cantidades de metales base, pero las concentraciones obtenidas por EMPA son bajas en comparación con las generaciones previas de óxidos de Fe (**Tabla 2 y Apéndice V.3**). Se han analizado principalmente los rellenos hematíticos por su mayor homogeneidad y se ha visto que, además de Fe (hasta 94.7 wt.% Fe₂O₃), contienen abundante sílice (≤ 11 wt.% SiO₂), en parte debida a los relictos de cuarzo presente. Además, estos rellenos presentan cantidades variables de Ni (≤ 3.8 wt.% NiO), Co (≤ 1.1 wt.% CoO), Cu (≤ 0.24 wt.% CuO) y S (≤ 1.3 wt.% SO₃), pero no se observa una buena correlación estadística entre estos elementos.

5) Reactivación local de las condiciones de lixiviación

La presencia de relictos de sulfuros, especialmente en el *Lower Gossan*, sugiere procesos de alteración y lixiviación cíclicos debidos a la circulación de las aguas meteóricas, que evidencian los distintos periodos de depósito de las fases ferruginosas descritas. De forma local, aparece una última generación de goethita que corta a todos los depósitos anteriores y que se ha denominado **Gt4** (**Fig. 9i, k**). En general la **Gt4** rellena fisuras tardías o se encuentra como finos rellenos coloidales en zonas de contacto entre depósitos previos. Bajo luz transmitida exhibe un color marrón más oscuro, menos rojizo o anaranjado respecto a las goethitas previas, y según los análisis EMPA, presenta una menor variación composicional respecto al resto de depósitos tardíos, como los rellenos hematíticos y limoníticos (**Fig. 11**).

La tendencia general que manifiesta la goethita en el gossan de Aguablanca es la de un empobrecimiento en metales en las generaciones sucesivas ($M^{++} Gt_{1-2} > Gt_{3-4}$ y depósitos Fe-Si), especialmente en el caso del Cu, que disminuye de forma significativa desde los estadios iniciales.

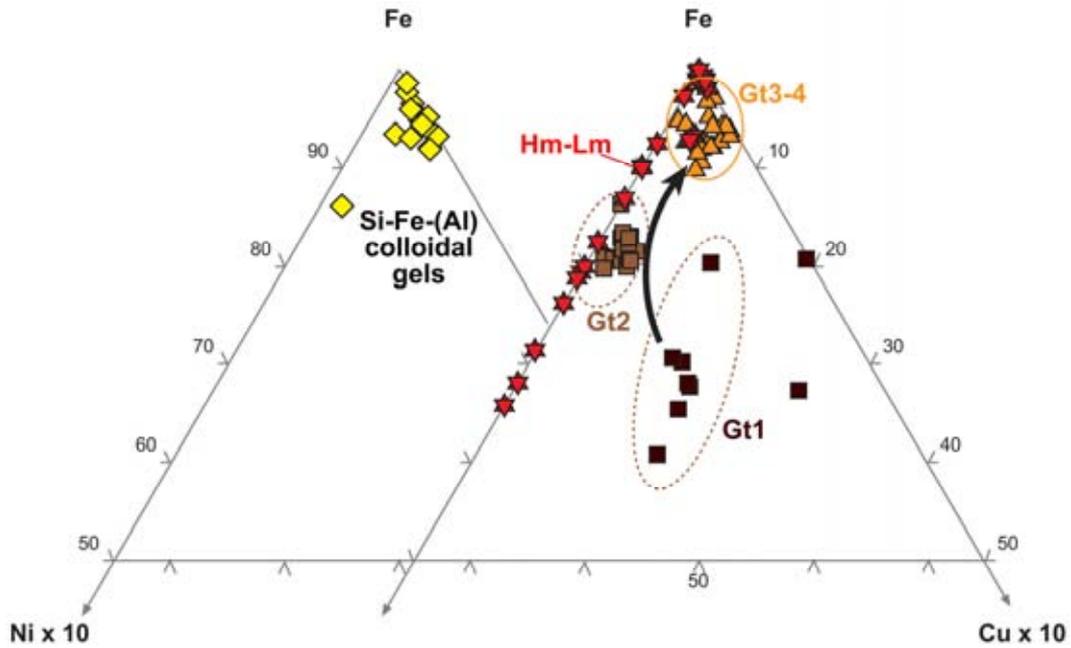


Figura 11. Contenidos de Ni y Cu (wt.% óxidos x10) en los precipitados ferruginosos del gossan de Aguablanca (datos de EMPA). Gt goethita, Hm hematites, Lm limonita

Figure 11. Ni and Cu contents (wt.% oxides x10) of the ferruginous precipitates at the Aguablanca Gossan (EMPA data). Gt goethite, Hm hematite, Lm limonite

➤ MINERALOGÍA ACCESORIA

Los minerales accesorios de mayor importancia económica en el gossan de Aguablanca son los PGM, lo que exige el estudio detallado que se presenta en el **apartado 4** de este capítulo. El reconocimiento de las muestras de gossan mediante SEM ha permitido identificar además una gran variedad de minerales accesorios heredados de la roca encajante o secundarios como son: ilmenita (FeTiO_3), cromita (FeCr_2O_4), baddaleyita (ZrO_2), zircón (ZrSiO_4), Au (*electrum*, ratio Au:Ag ~ 4:1), Ag y Bi nativos, acantita (Ag_2S), minerales de Bi-Fe y barita (BaSO_4). De forma muy anecdótica se detectan pequeños granos de molibdenita (MoS_2), cassiterita (SnO_2), esfalerita (ZnS) y galena (PbS). El **Apéndice V.4** de esta memoria recoge algunos análisis EDS representativos de estas fases.

La **ilmenita** aparece en pequeñas agujas de exsolución en **magnetita**, pero también en cristales prismáticos de $> 10 \mu\text{m}$ de diámetro a lo largo de la dirección [110]. La composición media de estos cristales es constante: $[\text{Fe}_{0.88} \text{Mn}_{0.19} \text{Ti}_{0.87}]_{1.94} \text{O}_{3.06}$, con trazas de magnesio ocasionales. La descomposición de la ilmenita genera una aureola de alteración compuesta por óxidos de Fe-(Mn-Ti) al borde de cristal. Esta ilmenita está espacialmente relacionada con baddaleyita, la cual puede aparecer en inclusiones subredondeadas $< 5 \mu\text{m}$ dentro de la ilmenita (**Fig. 12a**).

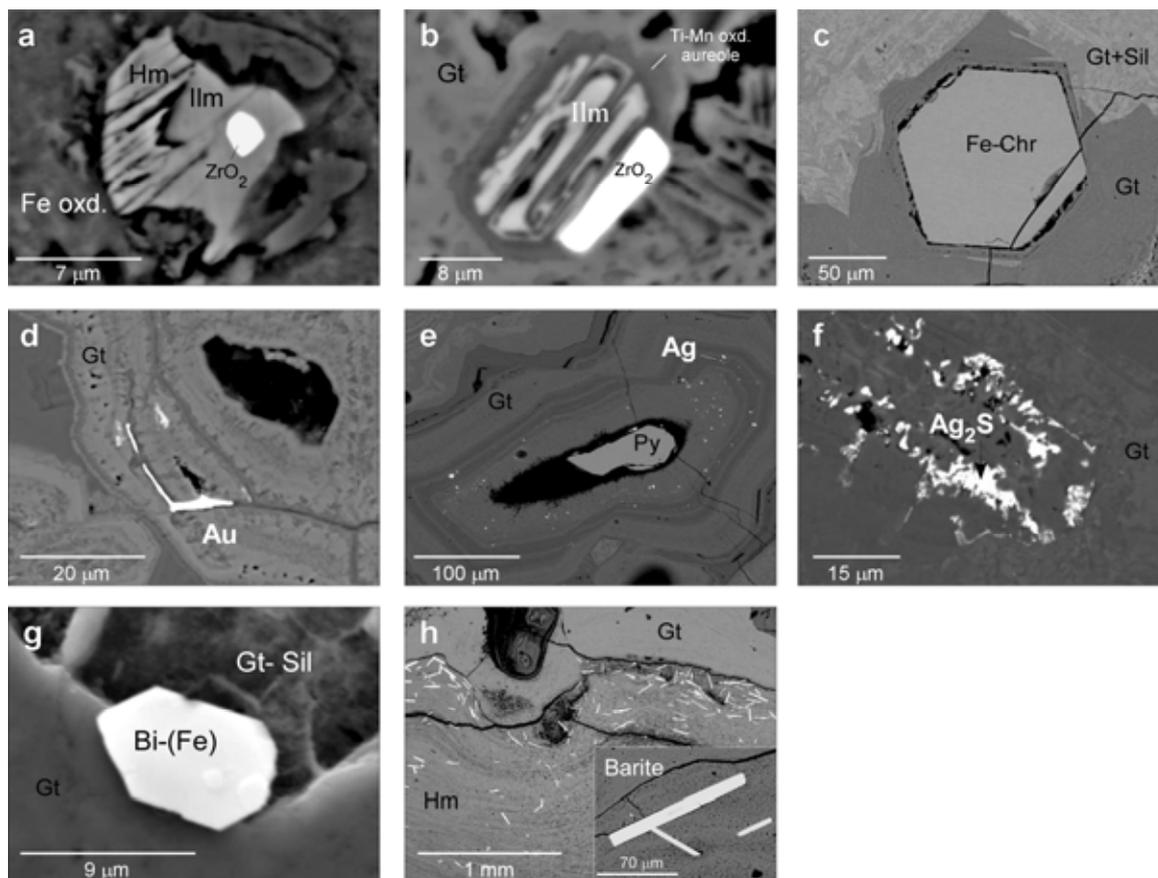


Figura 12. Imágenes BSE de algunos minerales accesorios en el gossan de Aguablanca. Chr cromita, Gt goethita, Hm hematites, Ilm ilmenita, oxd. óxidos, Sil silicatos, Py pirita

Figure 12. BSE images of rare accessory minerals in the Aguablanca Gossan. Chr chromite, Gt goethite, Hm hematite, Ilm ilmenite, oxd. oxide, Sil silicates, Py pyrite

La **baddaleyita** se ha identificado en casi todas las muestras del gossan, a pesar de la escasez de Zr en la geoquímica de muestra total (< 10 ppm, [Tabla 3](#)). Aparece en cristales prismáticos individuales, *equant* o tabulares según las direcciones [001] y [100], respectivamente. Los cristales presentan una superficie muy homogénea, tienen un tamaño habitual $\leq 10 \mu\text{m}$ aunque alcanzan hasta $17 \mu\text{m}$ de diámetro, y aparecen irregularmente distribuidos a través de los óxidos de Fe. El contacto con la goethita encajante es neto, sugiriendo que la forma original de los cristales no ha sido modificada tras su cristalización. Los análisis realizados reflejan una composición media de $[(\text{Zr}_{0.84} \text{Fe}_{0.12} \text{Ti}_{0.05}) \text{O}_{1.99}]$ para la baddaleyita; es decir, con contenidos menores de Fe y Ti, y raramente Au. La baddaleyita está fundamentalmente asociada a la ilmenita ([Fig. 12a, b](#)) y a (Ti)-magnetita, como es habitual en las litologías gabroicas encajantes de otros depósitos Ni-Cu (e.g. Jacupiranga, Brasil; [Anthony et al. 1997](#)). No está espacialmente relacionada con los escasos **zircones** presentes en el gossan, los cuales forman pequeños cristales de $\sim 5 \mu\text{m}$ de diámetro, en general desmembrados. Sin embargo, sí aparece asociada a grandes cristales de cromita, que son muy anecdóticos en este gossan. En este caso, parece tratarse de **ferricromita** secundaria ([Fig. 12c](#)) que adopta formas cristalinas euédricas (octaédricas) o subhédricas de hasta $100 \mu\text{m}$ de diámetro. La composición media obtenida para esta fase considerando el número ideal de oxígenos en fórmula $[(\text{Mg}_{0.09} \text{Mn}_{0.06} \text{Fe}^{2+}_{0.84}) (\text{Fe}^{3+}_{0.96} \text{Cr}_{0.84} \text{Al}_{0.42}$

Ti_{0.01})_{2.22} O₄, $n = 2$ análisis] se desvía de la estequiométrica, reflejando elevados contenidos de Al, y menores de Mn y Ti.

Entre los **elementos nativos** presentes en el gossan destaca la presencia de oro (**Au**), plata (**Ag**) y bismuto (**Bi**), aunque este último es más frecuente en aleación con Fe. El oro aparece en partículas individuales subhedrales de hasta 8.5 μm de diámetro que pueden aparecer agrupadas en las zonas de contacto entre diferentes óxidos. También aparecen en finos cristales alargados (> 20 μm de longitud, **Fig. 12d**) que rellenan fisuras y pequeños huecos en la goethita. Las partículas de Au pueden contener Ag en aleación hasta un 18.6 wt.% (*electrum*), y raramente Hg hasta 4.95 wt.%. La plata nativa es más abundante que el oro y aparece en partículas subhedrales, a veces alargadas, de hasta 10 μm (aunque la mayoría está entre las 3 y 7 μm). Se ubican alrededor de los relictos de pirita o calcopirita, o formando *clusters* en los depósitos de goethita coliforme (**Fig. 12e**). Además, la plata puede aparecer raramente como relictos mal preservados de hasta 30 μm de diámetro de probable **acantita** (Ag_{2.02} S_{0.98}) con textura esquelética en goethita (**Fig. 12f**), lo que sugiere la modificación a baja temperatura de sulfuros de plata. Desde un punto de vista composicional son fases bastante puras y rara vez presentan impurezas de Cu o Cd. Además, a la escala del SEM, se han detectado cientos de pequeños cristales de **Bi ± (Fe)** en las muestras de goethita. Ocasionalmente pueden presentar trazas de S, Ni o Cu en su composición, pero no se ajustan a la estequiometría de fases como la bismutinita (Bi₂S₃). Los contenidos de Bi y Fe registrados suelen ser de 81.9 wt.% Bi y 11 wt.% Fe. Las partículas tienen un hábito prismático o acicular, de hasta 20 μm de largo. Están espacialmente relacionadas con pirita, rodeando al sulfuro o a modo de pequeñas inclusiones. También aparecen dispersas en los óxidos de Fe (**Fig. 12g**).

La **barita** es una fase accesoria frecuente que aparece en *clusters* formados por cientos de cristales prismáticos de 200 x 30 μm de dimensión máxima. Es abundante en los rellenos hematíticos tardíos, adaptándose al contacto con la goethita encajante (**Fig. 12h**). Ocasionalmente la barita aparece en agregados masivos de hasta 20 x 5 μm incluidos en goethita. La composición de la barita a través del gossan es constante: (Ba_{1.05}S_{1.0}O_{3.95}).

3.2. GEOQUÍMICA DEL GOSSAN

La geoquímica total del gossan en las distintas áreas muestreadas se resume en la **Tabla 3** (la analítica completa se presenta en el **Apéndice V.5**). Comparado con la composición de las muestras inalteradas del Stock de Aguablanca (datos publicados en **Casquet et al. 2001** y **Tornos et al. 2006**), las muestras del gossan presentan un fuerte empobrecimiento en la mayoría de los compuestos mayoritarios y elementos traza.

Las rocas inalteradas de la *Unidad Gabronorítica* se caracterizan por elevados contenidos en sílice (media de 52.9 wt.% SiO₂) y un ligero empobrecimiento del FeO_t (8.4 wt.%), TiO₂ (0.42 wt.%) y álcalis, especialmente Na₂O y Al₂O₃ (10.53 wt.%) en comparación con la composición media normativa (e.g. **Middlemost 1985**). Las rocas meteorizadas en esta unidad presentan composiciones similares (**Tabla 3**) y sólo se observa un ligero empobrecimiento en el contenido

en SiO₂ (media de 47.28 wt.%), MgO (9.25 wt.%) y CaO (3.62 wt.%). Sin embargo, la oxidación de estas litologías provoca un fuerte empobrecimiento de todos los componentes, que es más acentuado en las muestras superficiales del *Upper Gossan*. En estas zonas, se obtienen valores de 8.82 wt.% SiO₂, 1.44 wt.% Al₂O₃ y 0.23 wt.% CaO. Otros compuestos mayores han sido completamente lixiviados y su concentración es inferior al 0.7 wt.%.

Tabla 3. Composición química del perfil de oxidación a través del depósito de Aguablanca.

Table 3. Chemical composition of the Aguablanca oxidation profile.

Zone	Upper Gossan			Lower Gossan			Gossan in Fractures			Host Rocks			Host Rocks		
	Mean	Range	StDv	Mean	Range	StDv	Mean	Range	StDv	Weathered			Fresh ^a		
	Mean	Range	StDv	Mean	Range	StDv	Mean	Range	StDv	Mean	Range	StDv	Mean	Range	StDv
SiO ₂ (%)	8.82	8.13	2.29	21.35	20.65	6.62	23.24	42.94	15.79	47.28	2.20	0.81	52.95	8.1	2.124
Al ₂ O ₃	1.44	3.02	0.88	6.25	15.57	5.21	4.23	7.55	3.09	12.63	3.40	1.17	10.53	6.33	2.217
Fe ₂ O ₃	74.12	15.14	4.61	49.85	31.42	13.17	51.27	64.94	24.48	12.52	2.20	0.75	8.43	2.36	0.819
MnO	0.03	0.15	0.05	0.05	0.17	0.05	0.12	0.28	0.11	0.18	0.20	0.08	0.17	0.08	0.026
MgO	0.70	2.11	0.56	3.21	8.12	2.51	5.15	17.76	6.58	9.25	1.30	0.50	15.92	6.89	2.495
CaO	0.23	0.98	0.26	0.70	3.36	1.06	1.23	4.59	1.54	3.62	2.80	1.28	7.41	3.02	1.102
Na ₂ O	0.21	2.65	0.65	0.11	0.34	0.11	0.22	0.67	0.22	0.92	1.20	0.48	1.51	1.18	0.403
K ₂ O	0.05	0.18	0.05	0.14	0.66	0.21	0.14	0.27	0.09	0.57	0.70	0.27	0.60	0.22	0.07
Ti O ₂	0.10	0.17	0.05	0.17	0.30	0.10	0.16	0.37	0.13	0.50	0.40	0.14	0.42	0.34	0.111
P ₂ O ₅	0.05	0.15	0.04	0.04	0.09	0.04	0.22	0.84	0.28	0.05	0.10	0.05	0.10	0.31	0.103
S	0.51	1.23	0.33	0.99	3.11	1.05	0.09	0.31	0.11	0.25	0.31	0.12	0.05	0.09	0.04
Cr (ppm)	724	900	234	1013	870	306	869	1722	744	1249	676	312	1118	735	252.6
Ni	7074	33830	8539	14731	33300	11985	7783	10206	3229	4806	3758	1447	408	253	87.73
Co	293	1025	264	847	2524	893	411	1610	514	182	336	116	62.56	17.7	5.784
Cu	4434	9442	2503	29687	99500	31825	9296	35821	11948	3029	3431	1230	65	112	35.25
Zn	22.1	70.0	17.2	51.3	100.0	32.4	67.25	72.00	25.5	75.0	30.3	11.0	73.86	72	22.55
As	7.6	22.0	5.3	9.8	41.0	12.7	39.5	184.1	62.3	25.2	10.7	3.7	–	–	–
Se	26.9	50.0	13.9	21.7	55.0	17.0	12.5	85.0	29.8	bdl	–	–	–	–	–
Rb	2.5	7.4	1.7	13.2	57.2	21.4	5.3	11.1	3.7	25.1	26.4	10.9	22.67	14.5	4.481
Sr	3.8	10.0	2.8	19.2	92.0	29.2	29.0	103.6	34.0	124.2	150.0	56.4	238.6	165	56.82
V	79.3	225.0	57.4	65.6	125.0	40.3	58.0	121.7	40.8	83.7	133.6	65.3	–	–	–
Y	1.9	6.2	2.1	5.8	8.6	3.1	8.4	15.0	5.0	15.5	11.8	4.4	11.29	8	2.261
Zr	18.4	52.0	18.7	29.1	69.0	26.5	46.5	165.0	57.3	81.7	120.0	47.2	44.88	94	31.32
Mo	1.2	4.5	1.1	1.8	3.5	0.9	0.9	3.0	1.3	bdl	–	–	–	–	–
Ag	1.6	5.4	1.6	3.8	9.5	3.3	2.2	7.0	2.3	1.1	1.4	0.5	–	–	–
Cd	0.2	2.0	0.5	0.1	0.5	0.2	1.1	2.0	0.7	0.9	0.5	0.2	–	–	–
Te	1.3	2.6	0.8	2.5	5.4	1.6	0.6	4.8	1.7	bdl	–	–	–	–	–
Ba	77.9	221.0	60.5	165.9	718.0	230.9	133.8	348.0	141.6	191.6	155.3	62.9	219.1	364	130.8
Pb	9.9	13.0	3.5	11.2	34.0	12.4	5.7	27.0	9.2	4.7	11.4	4.9	–	–	–
Bi	3.2	11.9	2.8	7.7	17.4	6.1	10.5	26.2	9.9	12.8	12.8	4.9	–	–	–
Th	0.9	3.9	1.0	1.2	4.5	1.4	0.9	1.6	0.6	3.6	3.2	1.3	1.852	2.02	0.607
Ni/Cu	1.5	4.8	1.3	1	1.5	0.5	2.1	5.6	1.9	1.7	1.8	0.6	9.555	27.28	8.877
Σ REE	6.5	–	–	20.94	–	–	22.7	–	–	67.9	–	–	39.08	–	–
Pt (ppb)	448	1743	413	1969	7780	2334	418	2840	981	46	13	9	–	–	–
Pd	595	1208	336	1622	1926	696	429	2800	962	19	15	11	–	–	–
Au	85	440	113	192	528	156	107	315	128	78	76	27	–	–	–
n	16	–	–	9	–	–	8	–	–	6	–	–	9	–	–

bdl below detection limit, *n* number of samples, *StdDv* standard deviation, – not given

^a Barren lithologies from the Gabbronorite Unit together with rocks from the Breccia ore. Data are from Casquet et al. (2001) and Tornos et al. (2006).

El Fe_2O_3 es la única excepción, con una tendencia de enriquecimiento hacia la superficie. Se registran concentraciones del 12 wt.% en el gabro alterado, ca. 50 wt.% en el gossan rellenando fracturas y *Lower Gossan*, y hasta un 81 wt.% en el *Upper Gossan*. Esta diferencia en el contenido de Fe total ha sido uno de los criterios utilizados para establecer la división entre *Lower* y *Upper Gossan*. El Fe muestra una correlación negativa con casi todos los elementos mayoritarios (salvo Mn) a través de todo el perfil de oxidación; especialmente con el Si (coeficiente de correlación de Pearson $r = -0.99$), y también con Al ($r = -0.95$), Ca ($r = -0.84$), Mg ($r = -0.86$), Ti ($r = -0.88$), Na ($r = -0.77$) y K ($r = -0.74$). Lo mismo sucede con el Cu ($r = -0.80$) y Zn ($r = -0.7$), aunque el Ni y Co presentan una correlación más débil ($r_{\text{Fe/Ni}} = -0.4$ y $r_{\text{Fe/Co}} = -0.5$).

La geoquímica de los gossans de Ni-Cu está bien documentada (e.g. Bull et al. 1975; Cochrane 1973; Cox 1975; Wilmschurst 1975) y sus características geoquímicas diagnósticas se resumen en: altos contenidos de Ni [0.09–2.5 wt.%] y Cu [0.04–1.5 wt.%], Pd [0.15–4.5 ppm] y Pt [0.04–1 ppm]; contenidos variables de Co [22–1050 ppm] y As [3–860 ppm]; y contenidos bajos de Cr [60–2300 ppm], Mn [50–1700 ppm], Zn y Pb [10–260 ppm]. Los datos obtenidos para el gossan de Aguablanca encajan en estos rangos de valores. En comparación, los *ironstones* sobre mineralizaciones no níquelíferas, o las lateritas *s.l.* desarrolladas sobre rocas ultramáficas, se distinguen por presentar bajos contenidos de Cu-Ni pero altos de Zn; o bien, por altos contenidos de Ni-Cr-Mn frente a un bajo contenido de Cu (Blain & Andrew 1977) (ver **Capítulo I**).

El gossan de Aguablanca concentra Ni, Cu y en menor medida Co, presentando valores medios de 0.9 wt.% Ni, 1.2 wt.% Cu y 0.05 wt.% Co. Este enriquecimiento es mucho más acusado en las zonas del *Lower Gossan*, especialmente en el caso del Cu (debido en parte a la mayor presencia de relictos de sulfuros como calcopirita, $r_{\text{S/Cu}} = 0.7$). Aquí el azufre alcanza la máxima concentración registrada (~ 4 wt.% S), aunque en general el contenido de S es bajo en todo el gossan y no aparece correlacionado con metales como Ni y Co ($r = 0.2$ y 0.3 , respectivamente). Esto indica que el gossan ha adquirido una relativa madurez, con un marcado enriquecimiento de Ni, Cu y Co y una importante lixiviación del S, especialmente en las zonas más superficiales del gossan. El Pd, Pt y Au también se encuentran preferentemente concentrados en el *Lower Gossan*, con medias cercanas a 1600, 1900 y 192 ppb, respectivamente. Lo mismo sucede con otros elementos como el As, Cr, Mn, Zn y Pb, aunque su concentración media es muy baja (< 0.1 wt.%, **Tabla 3**).

El resto de elementos traza, incluidas las tierras raras (REE), están más o menos empobrecidos en el perfil de oxidación en comparación con la roca inalterada. La **Fig. 13** recoge los diagramas spider normalizados al manto primitivo (McDonough & Sun 1995) que incluyen los elementos traza y REE relevantes de las muestras seleccionadas. La tendencia observada es similar en las diferentes zonas de gossan, y para simplificar, se han representado sólo los datos relativos a aquellas muestras del Upper y *Lower Gossan* en las que se ha realizado el estudio de los PGM ($n=11$). Además, se incluyen los datos de las rocas frescas del Stock de Aguablanca publicadas en Tornos et al. (2006) para su comparación. Como se observa en la **Fig. 13**, las muestras de gabro alterado adyacentes al gossan se sitúan en una región del diagrama similar al de la roca fresca, mientras que las muestras del gossan *s.s.* están fuertemente empobrecidas en REE. Sin embargo, tanto la roca fresca como las rocas oxidadas definen patrones similares para los distintos elementos traza normalizados.

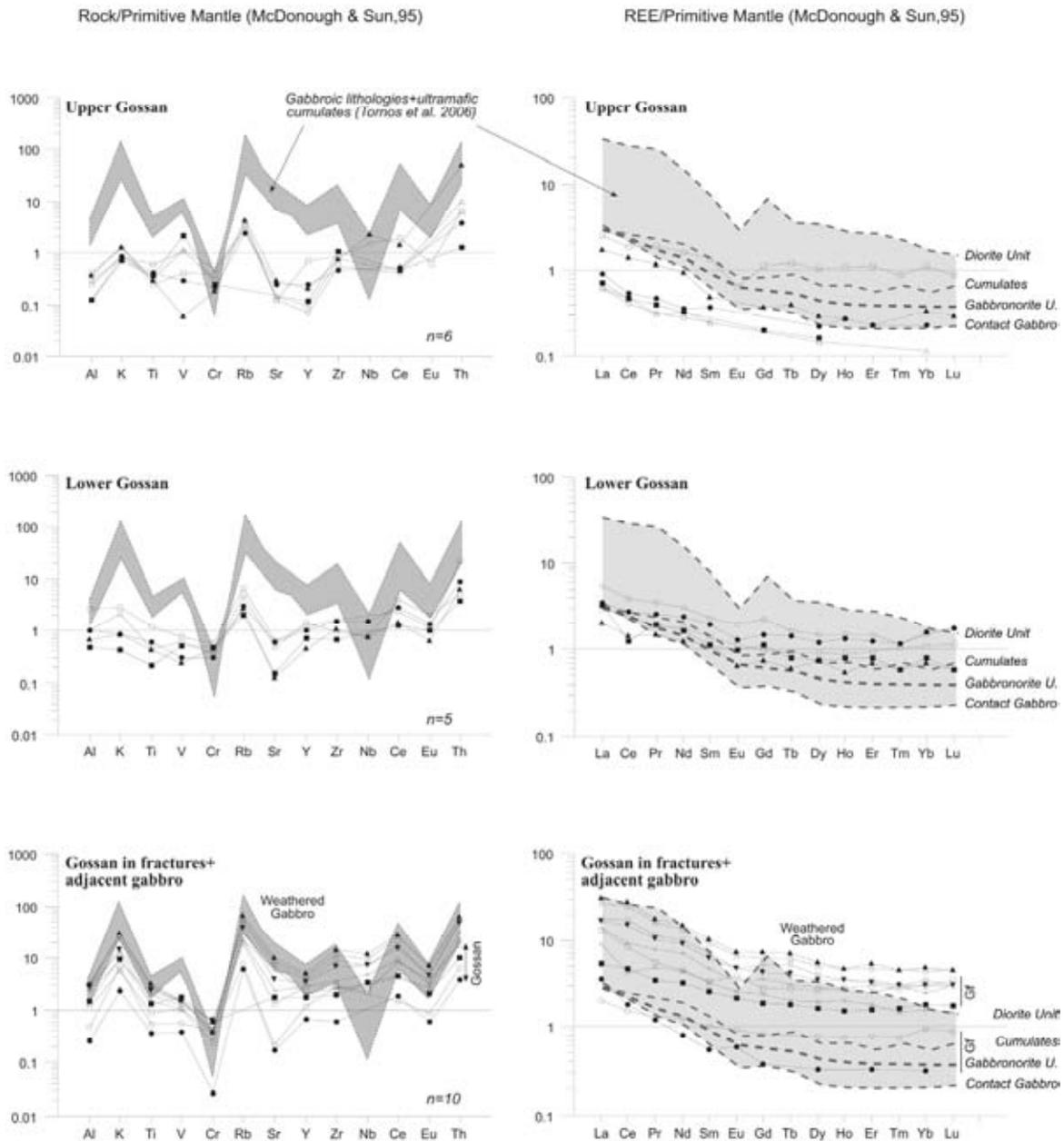


Figura 13. Diagramas *spider* normalizados a la composición del manto primitivo para elementos trazas y tierras raras representativas de la composición del dominio supergénico de Aguablanca. Los datos de las litologías gabbroicas inalteradas (dominios en gris; Tornos et al. 2006) se han incluido para su comparación. Gf gossan en fracturas.

Figure 13. Primitive mantle-normalized spidergrams for some representative trace and rare earth elements in samples from the Aguablanca supergene domain. Data from the unweathered gabbroic lithologies (Tornos et al., 2006) are also included for comparison (grey fields). Gf gossan in fractures.

Los diagramas reflejan que el gabro alterado presenta un enriquecimiento en elementos litófilos ligeros (LILE: LREE-tierras raras ligeras, Rb y K) pero está fuertemente empobrecido en Cr compatible (Fig. 13). Por el contrario, el Sr muestra un empobrecimiento generalizado que es más acusado en las muestras del *Lower* y *Upper Gossan*. Los elementos moderadamente incompatibles como Ti, V, Y, Zr, Th o Nb muestran un enriquecimiento variable. Se encuentran

lavados hacia la parte alta del perfil, registrándose los valores más bajos en el *Upper Gossan*. Los patrones son concordantes con la tendencia que describe la roca fresca en el Stock de Aguablanca.

El contenido total de REE en el gabro alterado es bajo [26–109 ppm] y decrece significativamente en las muestras de *Gossan en Fracturas* (media de 22 ppm), en el *Lower Gossan* (20 ppm) y en el *Upper Gossan* (6.5 ppm). La mayor parte de las muestras están enriquecidas en LREE [1.4–93 ppm] (e.g. La/Sm MN=0–14.5, media=4.5; La/Yb MN=0–20, media=6.4) respecto a las tierras raras pesadas (HREE= [0–14.2 ppm]) en todo el perfil de alteración. Estas tendencias también se observaban en la roca fresca, aunque el empobrecimiento de las HREE en las muestras oxidadas también puede verse favorecido por una lixiviación preferencial mediante aguas meteóricas (Wood 1990). En los diagramas spider REE/Manto Primitivo (Fig. 13), las LREE muestran una débil pendiente negativa mientras que las HREE muestran un patrón plano pero con una débil, aunque regular, anomalía del Eu. En general, esta anomalía negativa del Eu (Eu/Eu* 0.44–1.52) es más marcada hacia la superficie, especialmente en el *Upper Gossan* donde los contenidos en Eu y Gd están cercanos o por debajo del límite de detección. Hacia la parte baja del perfil (gossan en fracturas o gabro alterado adyacente), sólo dos muestras presentan una anomalía positiva en Eu débil (Eu/Eu* 1.2–1.3).

Las muestras inalteradas de la *Unidad Gabronorítica* tienen un contenido total de REE entre 5 y 57 ppm, y un enriquecimiento relativo en LREE. Los gabros en la *Unidad de contacto* tienen concentraciones similares de REE, sólo con un ligero empobrecimiento en Nb. Sin embargo, la *Unidad Diorítica* del Stock de Aguablanca presenta contenidos más altos de REE con una media de 173 ppm y un enriquecimiento variable en LREE. La habitual anomalía del Eu con elevados ratios Sm/Nd y La/Yb también se ha observado en las rocas más máficas del Stock (Eu/ Eu* 0.8–0.9). Tornos et al. (2006) consideran que esto es consistente con la fracción del ortopiroxeno en ausencia de cumulos de plagioclasa. La anomalía parece siempre más marcada en el caso de la *Unidad Diorítica* (Eu/Eu* 0.5–0.6), confirmando que el fraccionamiento de la plagioclasa ha jugado un papel primordial en la evolución de estas rocas.

► DISTRIBUCIÓN DE LOS PGE EN EL GOSSAN

El sumatorio de los 6 PGE en las 17 muestras de gossan analizadas (Tabla 4), indica un contenido medio de 1723 ppb en el *Upper Gossan*, 3418 ppb en el *Lower Gossan*, y sólo 336 ppb en el gossan en fracturas y 80 ppb en el gabro alterado adyacente. Por otro lado, Pd, Pt y Au se analizaron en 39 muestras y los resultados también se adjuntan en la Tabla 4 (la analítica completa se da en el Apéndice V.5). Estos resultados muestran que el Pd y Pt están preferentemente concentrados en el *Lower Gossan* y alcanzan valores máximos de 2680 ppb y 8070 ppb, respectivamente. En el *Upper Gossan* los contenidos de Pt y Pd no exceden los 1763 ppb y 1303 ppb, respectivamente. La mayor concentración de Pt y Pd coincide con la mayor concentración de Ni, Cu, Au y S, y está por tanto asociada a las zonas de *Lower Gossan* en las que abundan los relictos de sulfuros (Fig. 14). El Au es también más abundante en el *Lower Gossan*, con un contenido medio de 192 ppb frente a los 85 ppb registrados en el *Upper Gossan*.

Tabla 4. Contenido total de PGE (ppb) en las muestras del gossan de Aguablanca.

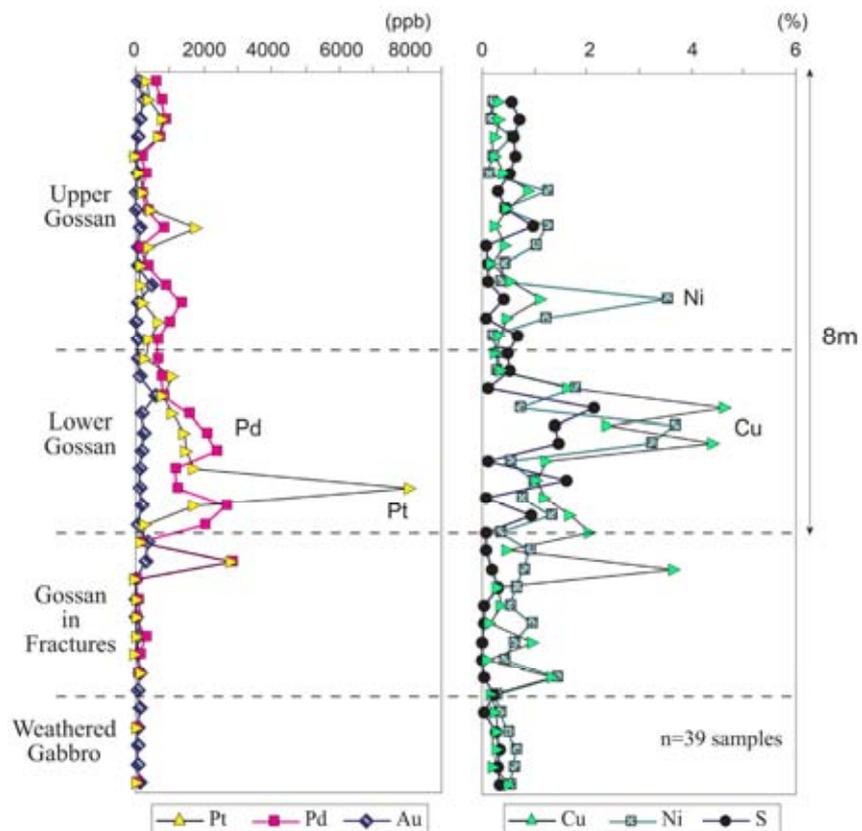
Table 4. PGE content (ppb) in whole-rock samples from the Aguablanca Gossan.

Zone	Samples (n=17)	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	ΣPGE	Pt/Pd	(Pt+Pd)/IPGE	(Pt+Pd)/IPGE+Rh	Samples (n=39)	UG	LG	GF	WG		
UG	S02	15	75	44	108	382	743	244	1367	0.51	8.39	4.65	Pt	Max	1763	8070	2840	52	
	S03	15	72	42	78	784	868	93	1859	0.90	12.81	7.98		Mean	448	1969	418	46	
	FNS-K1	3	49	35	59	1763	824	115	2732	2.14	29.72	17.71		StdDev	413	2334	980	9	
	FNS-K2	12	18	7	71	432	95	50	635	4.55	14.40	4.89		Range	1743	7780	2840	13	
	FNS-K5	33	82	40	128	228	1303	67	1813	0.17	9.87	5.41		Pd	Max	1303	2680	2800	26
FNS-K8B	18	72	53	81	715	994	28	1933	0.72	11.95	7.63	Mean	595		1622	429	19		
LG	FNS-J2	18	61	40	68	1069	754	106	2010	1.42	15.32	9.75	StdDev		336	696	962	11	
	FNS-J5	25	82	65	88	1075	1585	185	2920	0.68	15.47	10.23	Range		1208	1926	2800	15	
	FNS-J7	55	145	107	153	1443	2058	216	3960	0.70	11.40	7.61	Pt/Pd		0.75	1.21	0.97	2.46	
	FNS-J9	23	93	63	100	1715	1138	113	3132	1.51	15.94	10.22		Au	Max	445	589	325	125
	P501C (B)	60	212	155	231	1733	2680	155	5071	0.65	10.33	6.71			Mean	85	192	107	78
GF	FNS-I2	18	32	38	98	181	96	325	464	1.89	3.13	1.49	StdDev	112	156	128	27		
	FNS-Q2	10	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	10	10	#	#	#	Range	440	528	315	76		
	GE21	22	18	50	96	54	288	46	528	0.19	3.80	1.84	Samples	16	9	8	6		
	GJ3	11	19	16	103	147	44	144	340	3.34	4.13	1.28							
WG	GR	bdl	3	bdl	24	52	11	69	90	4.73	#	2.37							
	GQ	bdl	1	bdl	5	39	26	125	71	1.50	#	10.32							

bdl below detection limit, UG Upper Gossan, LG Lower Gossan, GF Gossan in fractures, Max maximum, StdDev standard deviation, WG weathered gabbro, # no calculation

Figura 14. Perfil geoquímico del gossan de Aguablanca que incluye los contenidos medios de S, Cu y Ni (en wt.%), y Pt, Pd y Au (en ppb).

Figure 14. The geochemical profile throughout the Aguablanca gossan showing the average data for S, Cu and Ni (in wt.%) and Pt, Pd and Au data (in ppb).



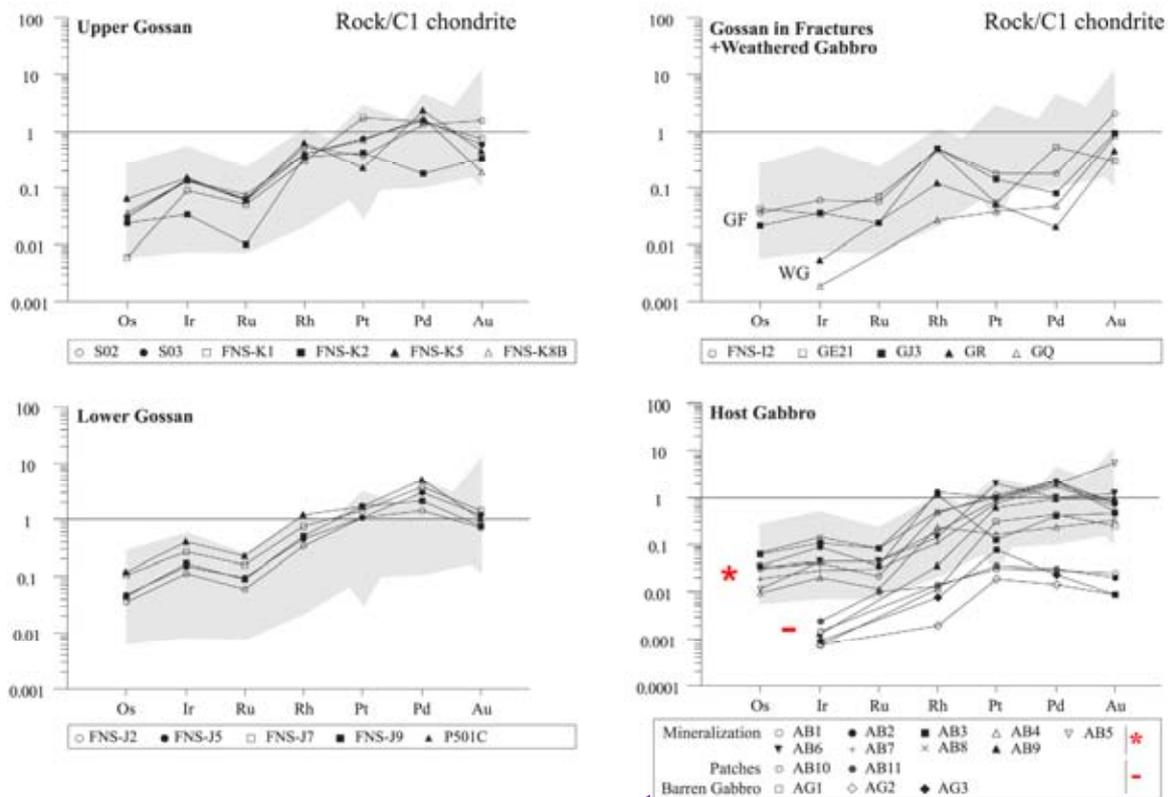
Valorando el total de los PGE se observa que Pt y Pd dominan sobre el Rh y los IPGE (PGE del grupo del Iridio: Os, Ir y Ru), los cuales aparecen favorablemente concentrados en el *Lower Gossan*. El Pt y Pd muestran una buena correlación entre ellos y con el Te, pero están pobremente correlacionados con el S y otros metales como Ni, Cu y Co. Los IPGE y Rh muestran una buena correlación entre ellos y con el Pd, mientras que su correlación con el Pt es más débil (**Tabla 5**). El ratio (Pt+Pd)/(IPGE+Rh) varía entre 1.28 y 17.7, con la mayor parte de los valores por encima de 5 en el *Upper* y *Lower Gossan*, y por debajo de 5 en el gossan rellenando fracturas. El ratio (Pt+Pd)/(Ru+Ir+Os) también varía, con valores medios de tan sólo 3.7 en el gossan en fracturas pero con valores de hasta 29.7 hacia los niveles superiores de gossan.

Tabla 5. Coeficiente de correlación de Pearson en 17 muestras del gossan de Aguablanca. Las correlaciones significativas aparecen en negrita.

Table 5. Pearson correlation coefficients in 17 samples from the Aguablanca gossan profile. Significant correlations are in bold.

	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	Ag	Se	Te	Bi	S	Ni	Cu	Co
Os	1														
Ir	0.90	1													
Ru	0.92	0.94	1												
Rh	0.89	0.87	0.90	1											
Pt	0.48	0.72	0.69	0.44	1										
Pd	0.88	0.96	0.92	0.79	0.74	1									
Au	0.36	0.27	0.40	0.35	0.11	0.27	1								
Ag	0.24	0.37	0.34	0.35	0.50	0.35	-0.33	1							
Se	0.25	0.35	0.31	0.21	0.30	0.42	-0.22	0.33	1						
Te	0.46	0.70	0.63	0.55	0.65	0.75	-0.02	0.52	0.63	1					
Bi	0.09	-0.12	0.01	0.14	-0.34	-0.19	0.23	-0.20	-0.63	-0.48	1				
S	0.57	0.64	0.58	0.37	0.61	0.67	0.24	0.34	0.40	0.41	-0.19	1			
Ni	0.55	0.42	0.48	0.31	0.43	0.55	0.30	0.05	0.17	0.21	0.03	0.50	1		
Cu	0.71	0.56	0.61	0.45	0.46	0.60	0.46	-0.04	-0.08	0.06	0.26	0.58	0.87	1	
Co	0.77	0.67	0.69	0.53	0.52	0.74	0.38	0.04	0.12	0.22	0.17	0.64	0.88	0.94	1

Los patrones de normalización de PGE al condrito para las muestras de los horizontes de gossan (**Fig. 15**) presentan una pendiente general positiva. El Ru muestra una anomalía negativa mientras que Rh, Pd y en menor medida Ir, presentan débiles anomalías positivas. Más raramente, el Pt puede presentar una anomalía negativa en las zonas del *Upper Gossan*. El Au es más variable en el *Upper* que en el *Lower Gossan*. Las muestras de gossan rellenando fracturas suelen mostrar anomalías negativas para el Pd y Pt. Los diagramas de PGE normalizados a condrito para estas muestras y para las de gabro meteorizado adyacente, muestran un patrón "ondulado" resultante de la anomalía negativa en Ru y las ligeras anomalías positivas en Rh y Pt. La concentración de PGE registrada en el gossan es bastante similar a la descrita por Ortega et al. (2004) y Piña et al. (2008) para la roca fresca encajante de la mineralización del depósito, aunque los valores obtenidos en la zona del *Upper Gossan* son más bajos, especialmente para los IPGE. Los datos obtenidos en el presente trabajo para la roca fresca mineralizada de Aguablanca (**Fig. 15, tabla interior**), coinciden con el rango de valores publicados previamente por estos autores.



	Rock	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	[PGE]
Mineralized Host Rocks	AB1	6	23	30	36	897	1100	860	2092
	AB2	17	23	30	29	2030	550	180	2679
	AB3	10	16	22	22	774	895	99	1739
	AB4	35	78	55	100	1010	1030	110	2308
	AB5	16	22	15	94	1120	1230	74	2497
	AB6	18	46	25	259	1020	1230	110	2598
	AB7	0	0.4	0	2.4	298	236	37	537
	AB8	31	56	57	231	127	214	69	716
	AB9	0	0.7	0	7.1	598	507	136	1113
	Mean	15	29	26	87	875	777	186	1809
Patches	AB10	0	0.8	0	2.8	32	16	3.8	52
	AB11	0	1.3	7	2.7	36	17	3	64
	Mean	0	1	4	3	34	17	3	58
Barren Rocks	AG1	5	11	8	47	160	126	50	357
	AG2	0	0.4	0	0.4	19	8	1.4	28
	AG3	0	0.5	0	1.6	80	13	1.4	95
	Mean	2	4	3	16	86	49	18	160

Figura 15. Patrones de distribución de PGE y Au normalizados al conchrito (Nadrett & Duke 1980) para 17 muestras del dominio supergénico de Aguablanca más algunas muestras de roca fresca mineralizada analizadas en este trabajo (tabla interior). En gris, los patrones de distribución dados por Ortega et al. (2004) & Piña et al. (2008) para la roca fresca. GF gossan en fracturas, WG gabbro alterado, Rock roca fresca, [PGE] sumatorio de PGE.

Figure 15. Chondrite normalized PGE and Au patterns (Nadrett & Duke 1980) of 17 samples from the Aguablanca supergene domain, including data for the fresh host rocks obtained in this work (inset table). Grey areas show the distribution patterns of fresh mineralized rocks obtained by Ortega et al. (2004) and Piña et al. (2008). GF gossan in fractures, WG weathered gabbro, Rock samples from the host rock, [PGE] summatory of the 6 PGE.

4. MINERALES DE PGE EN EL GOSSAN

Se han identificado más de 400 granos portadores de PGE en 18 probetas pulidas (8 del *Upper Gossan* y 10 del *Lower Gossan*), preparadas de 11 muestras de gossan que presentaban altos contenidos en PGE. Seis de las muestras estudiadas corresponden al *Upper Gossan* y cinco al *Lower gossan*. Así, la búsqueda de PGM se ha realizado en 1 ó 2 probetas por muestra. No se han examinado muestras de gossan rellenando fracturas o del gabro meteorizado adyacente debido a su menor contenido en PGE.

Las muestras del gossan presentan una gran variedad de minerales de Pt y Pd. Los PGM más abundantes son los óxidos de Pt y Pd, que habitualmente contienen Fe y/o Cu y a veces presentan As, Te y Bi en su composición. Otros PGM abundantes son esperrilita (PtAs₂), moncheita (PtTe₂), merenskyita (PdTe₂), y bismutoteluros, especialmente michenerita (PdBiTe) y otras fases no estequiométricas del tipo Pt-Pd±Cu (ver resumen en [Tabla 6 y Fig. 16](#)). Los granos de tamaño > 5 µm de Au (n= 11) y Ag (n=6) encontrados, aparecen espacialmente relacionados con los PGM.

Tabla 6. Resumen de los minerales de PGE encontrados en el gossan de Aguablanca.

Table 6. Summary of PGE-bearing minerals in the Aguablanca gossan.

Group	PGM Type		Size (µm)	No. Grains		Total
	Type	Composition		LG	UG	
Less altered PGM	Sperrylite	PtAs ₂	[2.7-17.2]	60	3	63
	Moncheite	PtTe ₂	[10.0 -23.2]	18	0	18
	Merenskyite-Moncheite	(Pd,Pt) Te ₂	[6.0 -13.0]	7	0	7
	Michenerite	Pd Bi Te	[3.2 -13.4]	9	1	10
	Others	[(Pd, Pt) ₃₋₄ (BiTe)]	[4.4 -11.7]	7	0	7
Partially oxidised PGM	Pt-Pd oxide	"Pt ₂ O"	[5.0 - 20.0]	2	0	2
	Pt-Pd-Cu-Fe oxide	"Pt(Pd)O"	[3.5 - 28.9]	9	1	10
Oxidised PGM	Pt oxide	"PtO" → "PtO ₂ "	[3.2 - 8.0]	2	0	2
	Pt-Pd-Fe oxide	"PtO ₂ ", "Pt ₃ O ₄ "	[1.0 - 31.1]	46	7	53
	Pd-Pt±Bi Te oxide	"PdO ₂ "	[1.0 - 17.0]	20	1	21
	Pd-Pt-Cu-Fe oxide	"PdO", "PdO ₂ ",	[1.5 - 27.7]	30	0	30
	Pd-Pt-Cu-Fe oxide (clusters)	"Pd ₃ O ₄ "	[1.0 - 4.0]	≥ 187	0	187
	Pd-Pt-Fe oxide	"PdO"	[1.3 - 11.5]	0	11	11
PGE-Hydroxides	Pd-Cu-Fe hydroxide	"Pd (OH) ₂ "	[3.0 - 10.0]	4	0	4
Fe/Cu-Oxides ± (PGE)	Fe/Cu- (Pt-Pd) oxide		[4.0 - 20.0]	(15)	(6)	(21)

LG Lower Gossan, No. Number, UG Upper Gossan

Abundance of PGE-grains

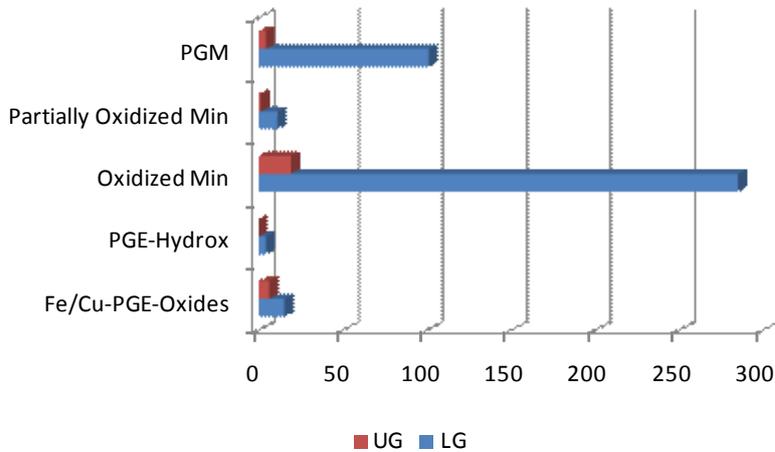


Figura 16. Abundancia relativa de granos de PGE encontrados en el gossan de Aguablanca. LG Lower Gossan, UG Upper Gossan, Min minerales

Figure 16. Abundance of PGE-grains found in the Aguablanca Gossan. LG Lower Gossan, UG Upper Gossan, Min minerals

La mayor parte de los granos portadores de PGE ($n=401$) se han encontrado en el *Lower Gossan*, donde se preserva parcialmente la mineralogía original de la roca, incluida una mayor proporción de relictos de sulfuros. En comparación, tan sólo se han encontrado 24 granos de PGE en el *Upper Gossan*, donde la goethita se vuelve masiva y hay escasos relictos de sulfuros u otras fases heredadas de la roca encajante. La mayoría de los PGM ($n=234$) tienen tamaños entre 7 y 14 μm , pero pueden alcanzar hasta 27–31 μm . Su morfología varía de poligonal y alargada a redondeada o muy irregular, con bordes difusos. Estos PGM están asociados con distintas fases minerales, sobre todo goethita y en menor medida silicatos, aunque también aparecen incluidos en sulfuros (en pirita, menos en calcopirita, y raramente en pirrotita). El resto de los PGM identificados son mucho más pequeños ($n \sim 191$ granos; 1–4 μm de diámetro), alargados o redondeados y con bordes muy irregulares. La **Fig. 17** muestra los PGM más representativos encontrados en el gossan de Aguablanca. Su descripción y composición en base al estudio SEM-EDS se dan en la **Tabla 7**. Los minerales de PGE encontrados en el gossan de Aguablanca pueden dividirse en varios grupos según su formación:

(a) PGM encajados o asociados con los relictos de sulfuros. En general están bien preservados y suelen ser euhedrales. Estos PGM están heredados de la alteración retrógrada de la mineralización postmagmática, previa a la formación del gossan. Son arseniuros (esperrilita) y Pd-Pt-telururos.

(b) Minerales de PGE formados en una etapa temprana de la oxidación que están parcialmente oxidados.

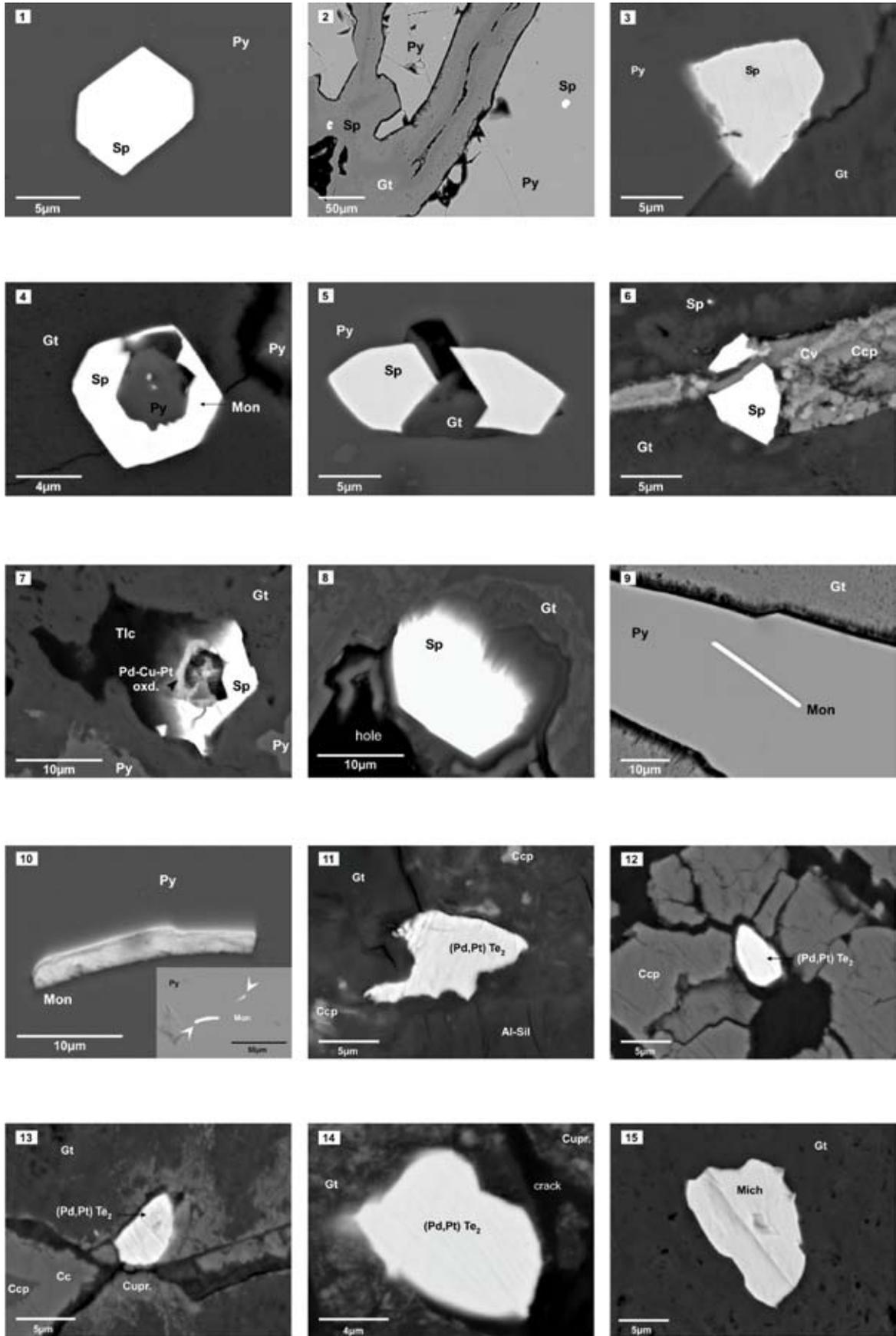
(c) Óxidos e hidróxidos de PGE, resultado de PGM que han sufrido una alteración más intensa. Representan el grupo más abundante en el gossan.

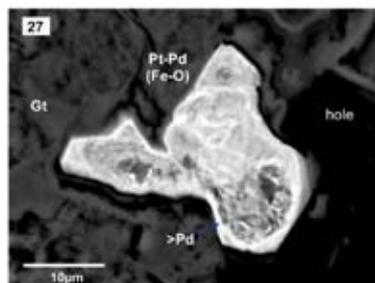
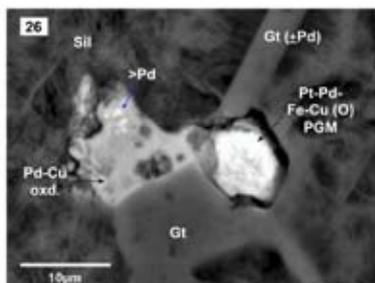
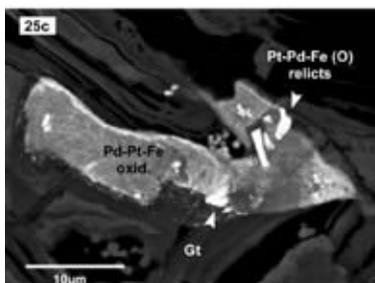
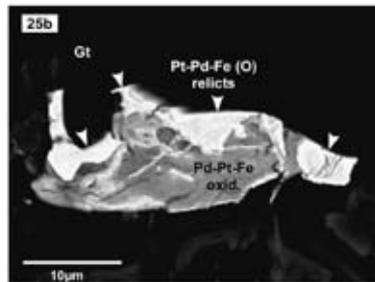
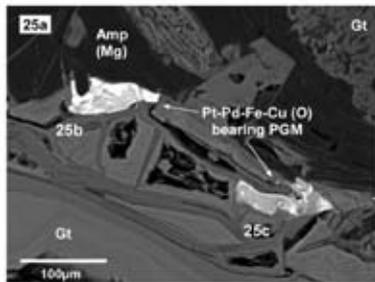
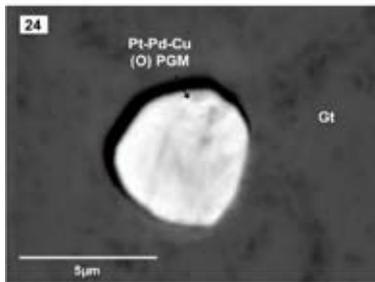
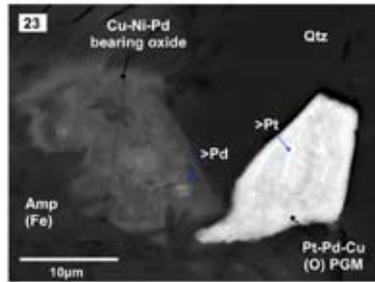
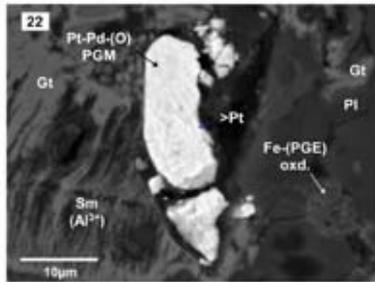
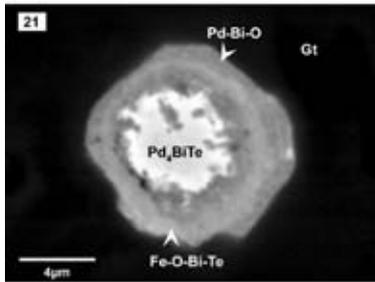
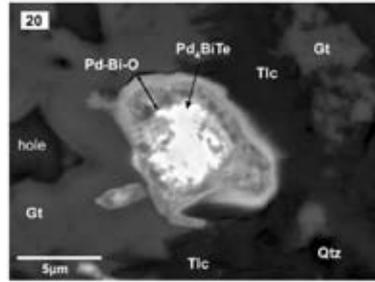
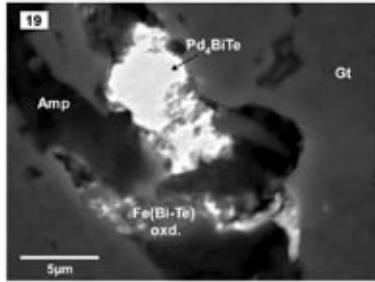
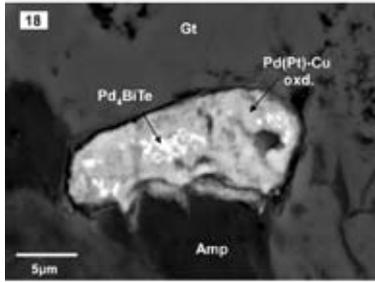
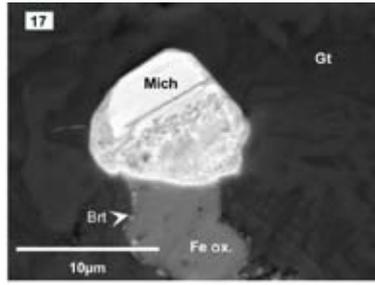
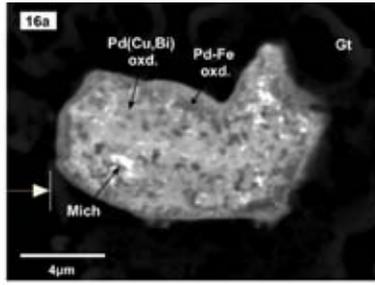
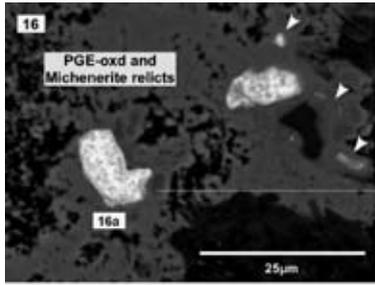
(d) Óxidos de $\text{Fe} \pm \text{PGE} (\pm \text{Ni-Cu})$, con unas concentraciones de Pt y Pd variables. Este grupo representa un estadio de alteración más tardía.

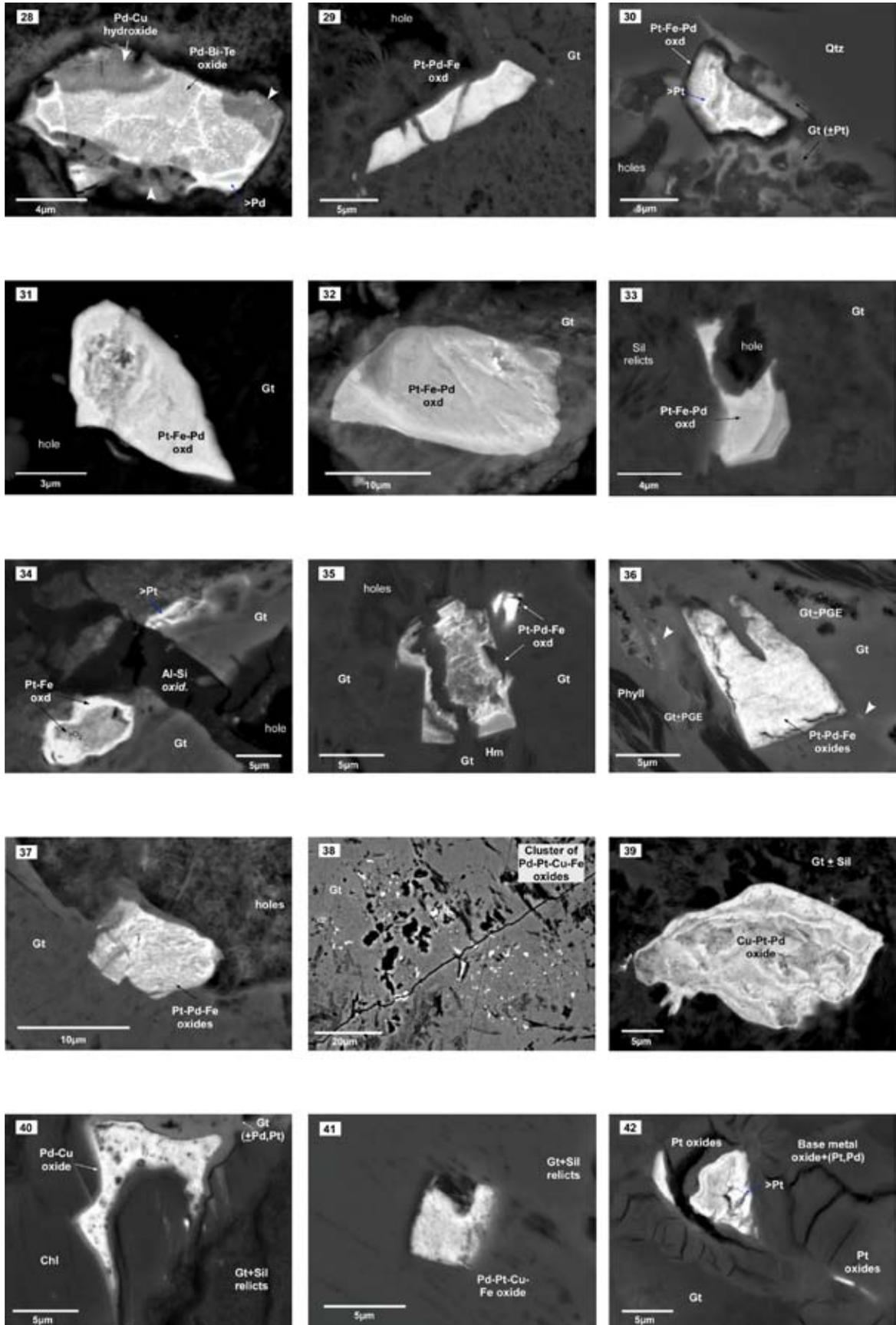
(e) Goethita, hematites y silicatos que contienen trazas de todos los PGE (ppm o ppb), tal y como se ha identificado por LA-ICP-MS.

Las siguientes secciones describen en detalle los principales PGM identificados y sus respectivos grupos.

Figura 17 ►







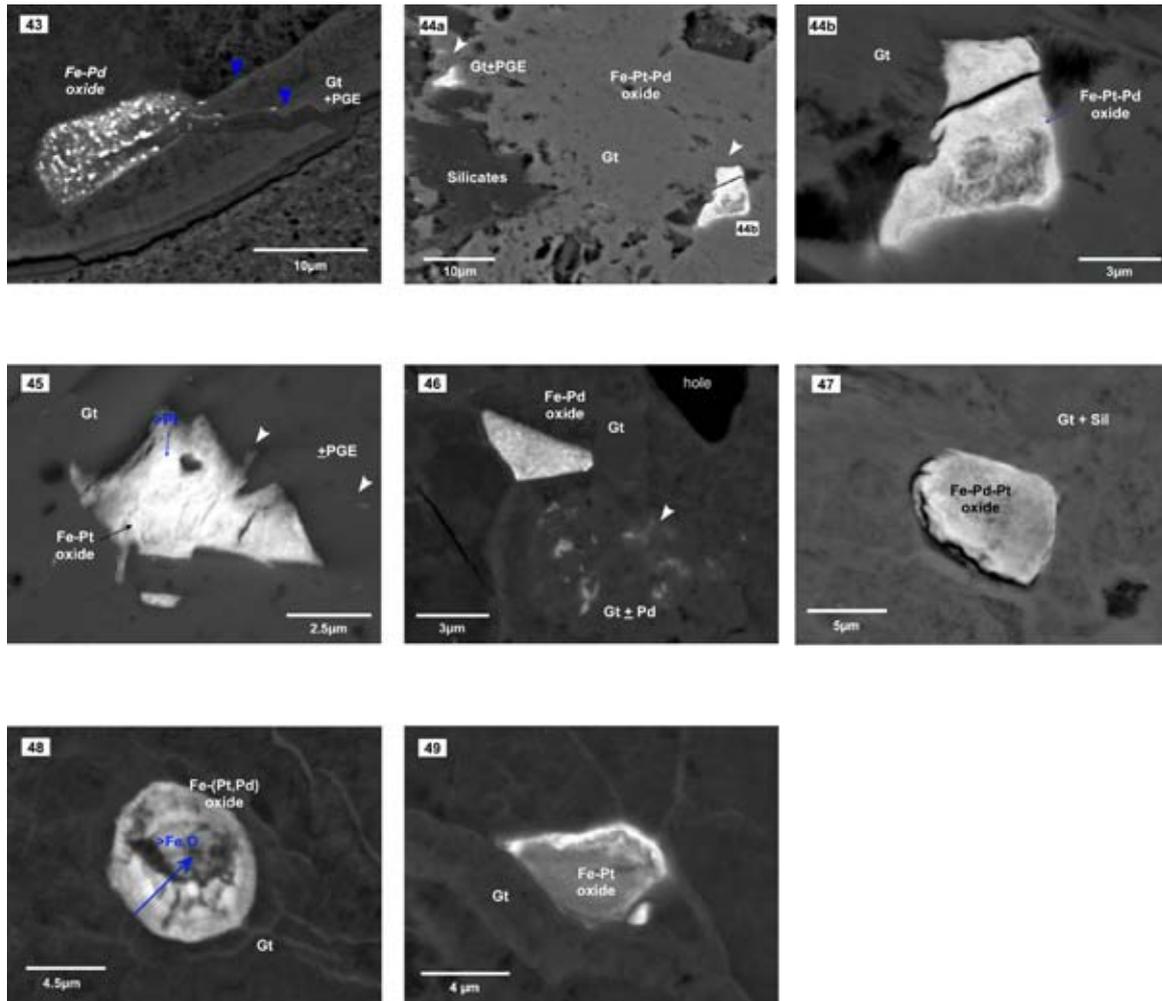


Figura 17. Imágenes BSE de algunos minerales de PGE representativos del gossan de Aguablanca. Ver el texto para más detalle.

Amp anfíboles, *Cc* calcocita, *Ccp* calcopirita, *Chl* probable clorita (filosilicato-Mg), *Cupr.* cuprita, *Cv* covellita, *Gt* goethita, *Mich* michenerita, *Mon* moncheita, *oxd.* óxidos, *Pl* plagioclasa, *Py* pirita, *Qtz* cuarzo, *Sil* silicatos, *Sp* sperrilita, *Tlc* probable talco.

Figure 17. BSE images of selected PGE-bearing minerals from the Aguablanca gossan. See the text for more detail.

Amp amphiboles, *Cc* chalcocite, *Ccp* chalcopyrite, *Chl* probable chlorite (Mg-sheet silicates), *Cupr.* incipient cuprite, *Cv* covellite, *Gt* goethite, *Mich* michenerite, *Mon* moncheite, *oxd.* oxide, *Pl* plagioclase, *Py* pyrite, *Qtz* quartz, *Sil* silicate, *Sp* sperrylite, *Tlc* probable talc.

Tabla 7. Descripción y composición de los PGM identificados en el gossan de Aguablanca.
Table 7. Description and composition of the PGM identified in the Aguablanca Gossan.

Lower Gossan									
Group	Type	n	[Size] (µm)	Figure Analysis (Table 8)	Composition	Size (µm)	Shape	Mineral Association	
Arsenides	Pt-arsenides	60	2.7-17.2	17.1					
	<i>Sperrylite</i>				1	(Pt _{0.94} Fe _{0.13}) _{1.07} As _{1.86} So _{0.7}	10 x 7	Euhedral	Py
					2-3 ^a	(Pt _{0.97} Fe _{0.13}) _{1.1} As _{1.90}	12 x 9.5	Euhedral	Py/Gt
					4	(Pt _{0.89} Fe _{0.26}) _{1.15} As _{1.79} So _{0.6}	7.8 x 7.3	Euhedral	Gt (Py)
					5	(Pt _{0.94} Fe _{0.17}) _{1.11} As _{1.79} So _{1.0}	14.8 x 5.4	Euhedral, Fract.	Py
					6	(Pt _{0.91} Fe _{0.29}) _{1.20} As _{1.80}	8.5 x 5.2	Euhedral, Fract.	Gt, Ccp, Cv
					7	(Pt _{0.92} Fe _{0.29}) _{1.21} As _{1.80}	14.8 x 5	Euhedral	Tlc, Gt, Py
					8	(Pt _{0.96} Fe _{0.09}) _{1.05} As _{1.95}	17 x 12	Euhedral	Gt
Tellurides	Pt-Tellurides	18	10-23.2	17.9					
	<i>Moncheite</i>			17.10		Pt _{1.07} Te _{1.92}	20.8 x 1.5	Elongate	Py
					10-11	Pt _{1.03} Te _{1.96} - Pt _{1.05} Te _{1.94}	20.9 x 2.6	Elongate	Py
	Pd-Pt Tell.		7	6-13	17.11	(Pd _{0.40} Ni _{0.39} Pt _{0.23} Cu _{0.10}) _{1.12} (Bi _{0.23} Te _{1.65}) _{1.88}	13 x 6.2	Subhedral	Gt, Ccp, Sm
		<i>Merenskyite-Moncheite</i>			17.12	(Pd _{0.44} Ni _{0.28} Pt _{0.20} Cu _{0.26}) _{1.18} (Bi _{0.23} Te _{1.58}) _{1.81}	6 x 3.2	Subhedral	Ccp, Gt
				17.13	(Ni _{0.42} Pd _{0.35} Pt _{0.17} Cu _{0.23}) _{1.17} (Bi _{0.12} Te _{1.71}) _{1.83}	6.2 x 4	Rounded	Gt, Ccp, Cc	
				17.14	(Pd _{0.45} Ni _{0.25} Pt _{0.28} Cu _{0.16}) _{1.14} (Bi _{0.20} Te _{1.66}) _{1.86}	9.8 x 7.6	Subhedral	Gt, Sil, Cupr.	
	Pd-Bi Tell.			17.15	(Pd _{0.57} Fe _{0.29} Pt _{0.25} Ni _{0.08}) _{1.19} Bi _{0.59} Te _{1.22}	13.4 x 8.4	Subhedral	Gt	
	<i>Michenerite</i>	9	3.2-13.4	17.16a					
	<i>(Pd,Pt)₄(Bi,Tl)₆</i>				17.18	(Pd _{3.13} Fe _{0.34} Cu _{0.29} Pt _{0.11} Al _{0.04} Si _{0.03} Cd _{0.03}) _{3.97} (Te _{0.69} Bi _{0.30}) _{0.99}	6 x 4	Irregular	Gt, Chl
					17.19	(Pd _{3.43} Fe _{0.29} Pt _{0.01}) _{3.73} (Bi _{0.64} Te _{0.63}) _{1.27}	10 x 5	Irregular	Gt, Mg-Fe Amp
				17.20	(Pd _{3.42} Fe _{0.30} Cu _{0.05} Pt _{0.03} Ni _{0.02}) _{3.75} (Bi _{0.60} Te _{0.59}) _{1.19}	9.8 x 6.1	Rounded	Gt, Tlc	
				17.21	(Pd _{3.24} Fe _{0.47}) _{3.71} (Te _{0.86} Bi _{0.40}) _{1.26}	4 x 4	Hexagonal	Gt	
Partially Oxidised PGM	Pt-Pd PGM	2	6.6-20	17.22	(Pt _{1.33} Pd _{0.25} Fe _{0.18} Cu _{0.15} Ni _{0.03} Mg _{0.02} Ca _{0.02} Pb _{0.02}) ₂ (O _{0.97} So _{0.2} Te _{0.01}) ₁	20 x 10	Elongate, Fract.	Pl, Sm, Gt	
					(Pt _{0.59} Fe _{0.31} Cu _{0.15} Ni _{0.14}) _{1.19} (O _{0.79} Te _{0.02}) _{0.81}	6 x 4	Elongate, Fract.	Gt	
	Pt-Pd-Fe-Cu PGM		9	3.5-29	17.23	(Cu _{0.46} Pd _{0.29} Pt _{0.16} Fe _{0.03} Ni _{0.03} Si _{0.03} Ca _{0.01} Co _{0.01}) _{1.03} (O _{0.96} Te _{0.01}) _{0.97}	12 x 10	Subhedral	Qtz, Fe-Amp
					17.24	(Pt _{0.39} Pd _{0.31} Fe _{0.33} Cu _{0.05} Si _{0.01}) _{1.09} (O _{0.89} Te _{0.01} Bi _{0.01}) _{0.91}	4.5 x 4.5	Rounded	Gt, Sil
					17.25b	(Cu _{0.32} Pd _{0.28} Pt _{0.25} Fe _{0.16} Ni _{0.01} Si _{0.04}) _{1.07} (O _{0.90} Te _{0.03} Bi _{0.05}) _{0.93}	28.9 x 7.9	Subhedral	Gt, Fe-Amp±Tlc
				17.26	(Pt _{0.34} Pd _{0.24} Fe _{0.17} Cu _{0.13} Ni _{0.03} Si _{0.01}) _{0.93} (O _{0.94} So _{0.09} Bi _{0.03} Te _{0.01}) _{1.07}	5 x 4	Squared	Gt	

Table 7 (cont.)

Lower Gossan (cont.)

Group	Type	n	[Size] (μm)	Figure Analysis (Table 8)	Composition	Size (μm)	Shape	Mineral Association		
<i>PGE-Oxides</i>	Pd-Pt-Bi-Te	20	4.5-17	17.28 17.16a 17.20	35-36 37-38 39-40	(Pd _{0.67} Fe _{0.22} Cu _{0.17} Pt _{0.01}) _{1.08} (O _{1.80} Te _{0.10} Bi _{0.02}) _{1.92} (Pd _{0.45} Fe _{0.31} Cu _{0.18} Si _{0.05} Pt _{0.02} Al _{0.01}) _{1.02} (O _{1.86} Te _{0.06} Bi _{0.06}) _{1.98} (Pd _{0.22} Fe _{0.21} Si _{0.21} Cu _{0.19} Pt _{0.03} Ni _{0.03} Bi _{0.05}) _{2.12} (O _{2.01} Bi _{0.06} Te _{0.05}) _{2.12}	17 x 7.1 10.1 x 7 9.8 x 6.1	Subhedral Subhedral Rounded	Gt Gt Gt, Tlc, Qtz	
	Pt-Pd-Fe	46	3.2-31.1	17.29 17.30 17.31 17.32 17.33 17.34	41 42 43 44-45 46-47 48-49	(Fe _{0.41} Pd _{0.21} Pt _{0.21} Cu _{0.14} Si _{0.03} Ni _{0.02}) _{1.02} (O _{1.78} Te _{0.14} Bi _{0.07}) _{1.98} (Pt _{0.96} Fe _{0.78} Si _{0.65} Pd _{0.35} Cu _{0.19} Ni _{0.11}) _{3.04} (O _{3.67} Si _{0.26} Te _{0.02}) _{3.96} (Fe _{0.61} Pt _{0.26} Pd _{0.19} Cu _{0.05} Si _{0.04} Ag _{0.01} Au _{0.01}) _{1.17} (O _{1.82} Te _{0.01}) _{1.83} (Fe _{1.24} Pd _{0.61} Pt _{0.48} Cu _{0.34} Si _{0.25}) _{2.93} (O _{4.04} Te _{0.03}) _{4.07} (Fe _{0.36} Pd _{0.19} Pt _{0.16} Cu _{0.08} Si _{0.04} Ni _{0.03}) _{0.86} (O _{1.08} Te _{0.06}) _{1.14} (Pt _{0.17} Ni _{0.13} Cu _{0.10} Mn _{0.11} Fe _{0.10} Si _{0.12} Al _{0.07} Ca _{0.06} Pd _{0.03}) _{0.99} O _{2.01}	15.1 x 3.4 8.4 x 6.5 8.9 x 4 20 x 12 7.6 x 3.5 9.7 x 5.5	Euhedral, Fract. Subhedral Subhedral Subhedral Subhedral Rounded	Gt Qtz, Gt Gt Gt Mg-Al Sil, Gt BM ox, Gt	
	Pd-Pt-Fe	0								
	Pd-Pt-Cu	30	1.5-27.7	17.39 17.40 17.7 17.18 17.41	50 51-52 53 54 55	(Cu _{0.39} Pd _{0.22} Pt _{0.20} Fe _{0.12} Ni _{0.07}) _{0.99} O _{1.01} (Pd _{1.11} Cu _{0.85} Fe _{0.33} Si _{0.28} Mg _{0.21} Pt _{0.12} Al _{0.02} Ni _{0.01}) _{2.94} O _{4.06} (Pd _{0.31} Cu _{0.25} Fe _{0.17} Pt _{0.07}) _{0.79} (O _{2.16} Te _{0.02} Bi _{0.02}) _{2.21} (Pd _{1.23} Cu _{0.89} Fe _{0.46} Pt _{0.18} Si _{0.11}) _{2.87} (O _{4.06} Te _{0.05} Bi _{0.02}) _{4.13} ~(Pd _{0.49} Cu _{0.30} Fe _{0.22} Si _{0.03} Al _{0.02} Ni _{0.01}) _{1.06} (O _{1.93} Te _{0.01}) _{1.94}	27.7 x 16.1 14.2 x 8.3 14.8 x 5 15 x 10 4 x 3	Subhedral Irregular Euhedral Irregular Squared	Gt, Chl Gt, Chl Gt, Tlc Gt, Amph Gt \pm Sil	
	Pt oxides	2	3.2-8.05	17.42	56-57	(Pt _{0.38} Cu _{0.12} Fe _{0.08} Si _{0.07} Mg _{0.01} Al _{0.04} Ca _{0.07} Mn _{0.02} Co _{0.03} Ni _{0.08} Pd _{0.06} Pb _{0.01}) _{0.98} (O _{1.02} S _{0.01}) _{1.02} Pt-O (Pd-Cu-Ni-Fe-Ca-Co-Mn-Pb-Si-Al)**	8.0 x 5.7 3.2 x 2.10	Subhedral Irregular	Sp, Gt, BM ox. BM ox.	
	<i>Fe/Cu \pm PGE Oxides</i>	Cu-patches	(15)	4-20	17.23 17.19	58-59 60-61	O-Cu-Mn-Pd-(Si-Ni-Fe-Co-Al-S-Ca-Mg) Fe-O-Bi-Si-Te-(Ni-Al-Cu-Pd-Pt)	20 x 10 -	Patch, rounded Patch, massive	Qtz, Fe-Amp Mg-Fe Amp
		Fe-patches			17.30	62	O-Fe-Si-Pt-Co-(Ni-Na-Mg-Cu-S)	20 x 15	Patch, irregular	Qtz
		Goethite			17.7	63-64	Fe-O-Si-Cu-(Bi-Te)	-	Gt massive	Gt
		PGE-Fe oxides			17.26 17.21 17.43	65 67-68 -	Fe-O-Si-Al-Cu-Ni-(Te-S-Bi) O-Fe-Pd-Bi-Pt-Te-(Cu-Si-Ni-Na-Al) Fe-O-Pd-Pt-Ni-Cu (Te)	- 4 x 4 12 x 7	Gt in veins Hexagonal Veins, Irregular	Gt, Sil Gt Gt

Table 7 (cont.)

Upper Gossan								
Group	Type	n	[Size] (µm)	Figure Analysis (Table 8)	Composition	Size (µm)	Shape	Mineral Association
Arsenides	Pt-arsenides	3	3.7-5.5	—	(Pt _{0.92} Fe _{0.24}) _{1.16} As _{1.84}	3.7 x 2	Euhedral	Gt
	Sperrylite			—	Pt-As-Fe**	5.6 x 3.7	Euhedral	Gt
Tellurides	Pd-Bi-Tell.	1	10.8	17.17	Pt-Bi-Te (Pd-Fe)**	10.8 x 8.6	Euhedral	Gt
	<i>Michenerite</i> (Pd,Pt) ₄ BiTe ₀							
Partially Oxidised PGM	Pt-Pd-Fe-Cu	0						
	Pt-Pd PGM	1	21.5	17.27	(Pd _{0.39} Pt _{0.30} Fe _{0.21} Ag _{0.05} Si _{0.05}) _{1.00} (S _{0.45} O _{0.45} Ir _{0.08}) _{1.00}	21.5 x 16.9	Subhedral	Gt
Pd & Pt - Oxides	Pd-Pt±Bi-Te	1	3	—	Pd (Bi-Te-O-Fe)**	3 x 2.5	Rounded	Sil relicts, Gt
	Pt-Pd-Fe ox.	7	1-11.9	17.35	Pt-Fe-Pd-O (Bi-Te-Si)	8.7 x 6.2	Subhedral, Fract.	Gt
				17.36	Pt-Pd-Fe-O (Cu-Ni-S)	11.9 x 8.5	Subhedral, Fract.	Gt, Amp (Trem)
				—	Pt-Fe-O (Pd-Si-Te-Na)	7.18 x 2.9	Irregular	Gt/Sil
				17.37	(Pd _{0.42} Fe _{0.36} Pt _{0.14} Cu _{0.07} Ni _{0.01} Si _{0.02}) _{1.02} (O _{0.97} Te _{0.0}) _{0.98}	10 x 7.8	Subhedral	Gt/Sil
				—	(Pd _{0.43} Fe _{0.35} Pt _{0.06} Cu _{0.06} Si _{0.02} Ni _{0.01}) _{0.93} (O _{1.05} Te _{0.02}) _{1.07}	11.5 x 5.5	Elongate	Gt
				—	(Fe _{0.57} Pd _{0.36} Cu _{0.10} Pt _{0.06} Si _{0.05} Ni _{0.01}) _{1.16} (O _{1.81} Te _{0.03}) _{1.84}	5.0 x 4.3	Subhedral	Gt ± Po
			—	(Fe _{0.42} Pd _{0.24} Cu _{0.16} Si _{0.08} Ni _{0.02} Pt _{0.02}) _{0.95} O _{1.05}	4.1 x 1.7	Rounded	Gt, Sil relicts	
			—	(Fe _{0.32} Pd _{0.30} Cu _{0.22} Pt _{0.02} Si _{0.05} Ni _{0.01}) _{0.91} (O _{1.06} Si _{0.03}) _{1.09}	4.2 x 3.8	Rounded	Sil, Gt	
	Pd-Pt-Cu ox.	0						
	Pt ox.	0						
Fe/Cu ±PGE Oxides	Goethite	6	5.9-9.1	17.32	Fe-O-Si-Ni-Cu-(Al-Na-Mg-Pt-S)**	—	Massive Gt	Gt
				17.44b	Fe-Pt-Pd-O (Si-Te-Cu)	7.5 x 6.3	Subhedral	Gt
				17.45	Fe-O-Pt (Si-Te-Cu)	5.9 x 3.8	Subhedral	Fe-Mg-Ca-Sil, Gt
				17.46	O-Fe-Pd-Pt-Te-(Si-Pb-Al-Cu-S)	8.0 x 3.4	Triangular	Gt
				17.47	Fe-Pd-O-Pt-(Cu-S-Si-Mg-Na)	9.1 x 5.7	Subhedral	Gt, Hem
				17.48	Fe-O-Si-Pt-Pd-(S-Ni-Al-Cu-Na)	8 x 7.3	Oval	Gt, Sil relicts
			17.49	Fe-O-Pt-Pd-(Si-Al-Cu-Ni-S)	7.5 x 4.6	Subhedral	Gt, Sil relicts	

Amp amphibole, Ccp chalcopyrite, Chl chlorite, Fract. fractured, Gt goethite, Hem hematite, BM ox. Base-metal oxides, ox. oxide, oxld. oxidised, Po pyrrhotite, Py pyrite, Qtz quartz, Sil silicates, Sm smectite, Tlc talc, Trem tremolite. ^a The formula belongs to the analyses written in bold; ^{**} Quantitative analyses not formulated

4.1. PGM POCO ALTERADOS: ARSENIUROS Y TELURUROS DE PGE

➤ ARSENIUROS: Esperrilita

Se han localizado 63 granos de esperrilita (PtAs_2) en el gossan. Son los PGM más abundantes en la zona denominada como *Lower Gossan*, pero sólo se han localizado 3 granos en el *Upper Gossan*. La esperrilita puede aparecer formando *clusters* en la goethita, a modo de relictos irregulares desde $< 3 \mu\text{m}$ hasta $\sim 17 \times 10 \mu\text{m}$ de diámetro (media de $8 \times 7 \mu\text{m}$). Más habitualmente, aparece en granos aislados euhedrales, de perfil hexagonal o subredondeados. La esperrilita aparece casi siempre fracturada y puede incluir otros minerales, como goethita ($\pm \text{Pt}$). Así, la esperrilita en el gossan de Aguablanca se puede dividir en distintos tipos:

En la mayor parte de los casos aparece como *granos euhedrales bien preservados* (e.g. Fig. 17.1, Tabla 8: análisis 1). La esperrilita de mayor tamaño aparece distribuida aleatoriamente en pirita, o en la goethita que reemplaza los bordes de cristales de pirita (Fig. 17.2). Puede encontrarse en el contacto entre estas dos fases (Fig. 17.3, Tabla 8: análisis 2-3) y a veces puede preservar restos de la pirita pre-existente en el núcleo (Fig. 17.4, Tabla 8: análisis 4). Más raramente aparece como cristales homogéneos en goethita masiva y relativamente cerca de los relictos de sulfuros. La esperrilita de menor tamaño ($< 7 \mu\text{m}$ de diámetro) se halla en la goethita más masiva, alejada de los relictos de sulfuros y presenta bordes redondeados.

Un segundo tipo de esperrilita aparece con forma *euhedral fracturada*. Es muy común, y en uno de los casos observados aparece incluida en pirita parcialmente oxidada a goethita (Fig. 17.5, Tabla 8: análisis 5). En otro de los casos, la esperrilita está seccionada por una vena de calcopirita (Fig. 17.6, Tabla 8: análisis 6). Este tipo de esperrilita alcanza tamaños relativamente grandes de hasta $15 \times 11 \mu\text{m}$. También puede aparecer asociada a óxidos irregulares de Pd y Cu; en uno de los casos observados la esperrilita es poligonal y está asociada a talco (Fig. 17.7, Tabla 8: análisis 7). La Fig. 17.8 muestra un grano de esperrilita de gran tamaño incluido en goethita masiva (Tabla 8: análisis 8).

La *esperrilita mucho más alterada* presenta una forma irregular y aparece siempre en goethita indígena (reemplazando a pirita o pirrotita). Tiene un tamaño máximo de $8 \times 4 \mu\text{m}$, aunque en general el diámetro es inferior a las $7 \mu\text{m}$. Los granos denotan una intensa corrosión y es frecuente que muestren "formas en C" (en *atolón*; e.g. Fig. 17.2, izquierda). Este tipo de esperrilita en el *Upper Gossan* aparece en cristales angulares de $\sim 3 \times 2 \mu\text{m}$. Está asociada a la goethita masiva, en áreas con abundantes relictos de silicatos que la rodean (especialmente cuarzo). También puede presentar una textura esquelética, perfilando la morfología original del PGM.

La esperrilita incluida en pirita a veces presenta Fe y S en los análisis, que podrían derivar del encajante. Sin embargo, el contenido máximo de Fe registrado es de 4.9 wt.% con un contenido en S bajo o nulo (de 0 a 0.9 wt.% S), por lo que no se descarta que este Fe pueda formar parte de la estructura de la esperrilita, como también detectaron Ortega et al. (2004) en la esperrilita

asociada a los sulfuros. Teóricamente la esperrilita no contiene Fe u otros elementos traza, con una composición pura $PtAs_2$ (Cabri & Laflamme 1976), pero se han registrado por ejemplo, contenidos de hasta 1.5 wt.% Fe en la esperrilita de Witwatersrand (Sudáfrica) (Feather 1976), y de hasta 2–3 wt.% Fe en la esperrilita de las magnetitas asociadas a la intrusión de Rio Jacaré (Brasil, Sá et al. 2005). La esperrilita en el gossan de Aguablanca contiene además Au (entre 2.9 a 3.2 wt.% Au) de forma anecdótica.

➤ TELURUROS

Se han identificado 42 granos de telururos en el gossan, y sólo uno de ellos en el *Upper Gossan*. Entre los telururos asociados a sulfuros, los ricos en Pt suelen estar incluidos en pirita mientras que los ricos en Pd suelen aparecer a borde de los cristales de calcopirita.

La **moncheita** ($PtTe_2$) es el telururo más común (Tabla 6) y forma características agujas alargadas de hasta 20 μm de largo y 1–3 μm de ancho. Se encuentra incluida en pirita o en la goethita alterando a la pirita, a veces a lo largo de fisuras o a borde de cristal (Fig. 17.9, Tabla 8: análisis 9; Fig. 17.10, Tabla 8: análisis 10-11) y destaca por su baja concentración en Bi. Aparece en granos individuales o bien formando grupos de 3 o 4 cristales de similar orientación, que podrían haberse formado por exsolución en la pirita.

Se han localizado telururos ricos en Pt y Pd que forman parte de la solución sólida intermedia de la **serie moncheita-merenskyita** [$(Pd, Pt) Te_2$]. Dos granos ricos en Pt aparecen asociados a goethita y silicatos, cerca de relictos de pirita y calcopirita. Son granos muy homogéneos, subhedrales y de ~10 μm de tamaño. Cinco Pd-telururos están asociados con goethita (Fig. 17.11, Tabla 8: análisis 12-3), pero siempre en presencia de calcopirita, y aparecen bien como pequeños relictos dispersos en goethita o, en uno de los casos, en el centro de un cristal de calcopirita intensamente fracturado (Fig. 17.12, Tabla 8: análisis 14). En otros ejemplos, los Pd-telururos están localizados en goethita a borde de pirita o cerca de calcopirita que está parcialmente alterada a calcocita (Fig. 17.13, Tabla 8: análisis 15; Fig. 17.14, Tabla 8: análisis 16). Estos PGM tienen entre 6 y 13 μm de diámetro.

Se han encontrado diez granos bien preservados de **michenerita** ($PdBiTe$), de los cuales nueve están en el *Lower Gossan*. Aparecen siempre en goethita (Fig. 17.15, Tabla 8: análisis 17 a 19), pero cerca de relictos de sulfuros. Estos PGM subhedrales pueden tener un tamaño de hasta 13 x 8 μm , pero en la mayoría de los casos la michenerita aparece como diminutos relictos en óxidos de Pt y Pd derivados de la alteración de la propia michenerita. Sin embargo, la forma y el tamaño de la michenerita original puede preservarse (Figs. 17.16-16a). El único grano de michenerita localizado en el *Upper Gossan* tiene un tamaño grande, es subhedral y está relativamente bien preservado dentro de la goethita masiva (Fig. 17.17).

La michenerita completamente alterada y oxidada se localiza lejos de los sulfuros, en goethita con frecuentes relictos de silicatos fibrosos. Se han localizado siete granos irregulares de $[(Pd, Pt)_{3-4}(BiTe)]$ ($Te/Bi= 1-2.5$) asociados a estos relictos silicatados, sobre todo talco y anfíbol, y en

menor medida asociados a goethita. Estos PGM presentan contenidos variables de Ni (0–0.46 wt.%), Cu (0–3.2 wt.%) y Fe (2.4–4.5 wt.%) (Figs. 17.18-19, Tabla 8: análisis 20 y 21, respectivamente). Los óxidos de PGE (ricos en Pd y Bi) reemplazan estos bismutoteluros en halos concéntricos desde el exterior, pero manteniendo la morfología pseudo-hexagonal original del precursor (Fig. 17.20, Tabla 8: análisis 22-23; Fig. 17.21, Tabla 8: 24-25). La composición y las características texturales de estos bismutoteluros recuerdan a minerales del tipo keithconnita (Cabri et al. 1979; Locmelis et al. 2010), pero el exceso de metales base registrado en su composición impide su clasificación como una bismuto-keithconnita s.s. $[(Pd, Pt)_4(BiTe)]$.

4.2. PGM PARCIALMENTE OXIDADOS

Estos PGM presentan un contenido en oxígeno variable [3–14 wt.% O₂] y en general tienen un tamaño de hasta 30 μm; mayor que el de los PGM poco alterados previamente descritos. En el *Lower Gossan* se han encontrado dos granos **Pt-(Pd)**-parcialmente oxidados. El de mayor tamaño (20 x 10 μm) tiene una composición aproximada de 80 wt.% Pt, 8 wt.% Pd y 3–5 wt.% O₂ con trazas de Cu y Ni. Ambos PGM en el *Lower Gossan* presentan hábitos alargados, subhedrales, tienen un aspecto moteado y están fracturados (Fig. 17.22, Tabla 8: análisis 26-27). Estos PGM son los que registran la menor concentración de oxígeno en su composición, que se asemeja a "Pt₂O", aunque ocasionalmente tienen composiciones más ricas en Pt y muestran un déficit aniónico debido al bajo contenido en oxígeno (Fig. 18).

Se han identificado diez granos **Pt-Pd-Fe-Cu**-parcialmente oxidados con una composición tipo "PtO" y "PdO" (Fig. 18, Tabla 6). Estos son más comunes en el *Lower Gossan*, en áreas con goethita masiva, y tienen un tamaño medio de 10 x 5 μm (hasta 21 x 17 μm). Se han encontrado dos granos parcialmente oxidados ricos en Cu, ambos en goethita. Uno de ellos es de mayor tamaño y composición heterogénea. Presenta lineaciones irregulares de material menos oxidado y enriquecido en Pt, que parecen indicar una cierta removilización de este elemento a la escala de grano. El grano aparece rodeado de cuarzo y anfíboles que encajan a un *patch* de óxidos con altos contenidos en Ni, Cu y Pd (Fig. 17.23, Tabla 8: análisis 29). El otro grano es redondeado y está parcialmente alterado en el núcleo (Fig. 17.24, Tabla 8: análisis 30).

Hay tres granos parcialmente oxidados ricos en Cu-Fe, dos de los cuales pseudomorfizan grandes PGM (de unas 30 μm) en la misma muestra y tan sólo separados 100 μm entre sí (Figs. 17.25a–c, Tabla 8: análisis 31-32). El tercer grano forma parte de un PGM compuesto adyacente a un Pd-Cu-óxido (Fig. 17.26, Tabla 8: análisis 33-34); ambos en el contacto entre silicatos (Mg-anfíboles alterados a talco) incluidos en goethita.

Sólo se ha reconocido un PGM parcialmente oxidado muy enriquecido en Pt en el *Upper Gossan* y se ha comprobado que contiene yodo (~ 7-8 wt.% I), S y Ag en su composición (Fig. 17.27, Tabla 8: análisis 34b-c). La presencia de compuestos con yodo en las zonas de oxidación o enriquecimiento supergénico de depósitos de metales base no es rara, como en el caso de la iodargirita (AgI; Capitán 2006; Proenza et al. 2010; Reich et al. 2009 y referencias). Sin embargo, el yodo es un elemento menos común en la composición de los PGM. Aún así, Jedwab (1992)

detectó minerales de Au-Pd-Hg-Tl-I en zonas de alteración de rocas ultrabásicas (Isla Zabargad, Egipto), y [Milliotti & Stumpfl \(1996\)](#) identificaron una fase rica en Pd-I en el borde de un *nugget* de Pt-Fe en las goethitas de Niquelandia (Brasil). Es conocido que el Pt y Pd tienen una cierta afinidad con el I en el ambiente supergénico dadas las relativas altas constantes de estabilidad de los complejos de Pt^{2+} y Pd^{2+} con el I a 25 °C ([Mountain & Wood 1988a y referencias](#)). Estos complejos incluso podrían contribuir al transporte acuoso de los PGE en condiciones de baja temperatura, aunque no es esperable que la cantidad de metales transportados fuese elevada dada la escasez de I⁻ respecto a Cl⁻ en los fluidos naturales; en especial, en zonas muy alejadas de la costa.

4.3. ÓXIDOS e HIDRÓXIDOS de PGE

La mayor parte de los granos de PGE localizados en el gossan de Aguablanca son óxidos de Pt y/o Pd, y suelen formar granos compuestos. En el *Lower Gossan* aparecen habitualmente en *clusters* que pueden contener más de 50 granos de < 5 µm con una composición ~ Pd±Pt-Cu-O o Pt±Pd-Fe-O. Pero en el *Upper y Lower gossan* también se han encontrado más de 100 granos de óxidos de PGE con tamaños > 5 µm. Estos suelen ser subhedrales o redondeados, de forma irregular y aspecto moteado. Muchas veces presentan relictos de los PGM precursores en el núcleo, y a veces tienen una apariencia ribeteada, quizá indicando una alteración preferencial a lo largo de planos de debilidad de los minerales originales. Los óxidos de PGE están a menudo seccionados por los óxidos de Fe y aparecen fracturados. Su composición es variable, pero suelen ser pobres en Ni y contienen frecuentes trazas de otros metales base, Te y Bi. Hay que destacar que la mayor parte de los óxidos ricos en Pt y Pd en el *Upper Gossan* son pobres en Cu, Te y Bi frente a los identificados en el *Lower Gossan*.

En comparación con los PGM parcialmente oxidados ([sección 4.2](#)), los PGE-óxidos tienen más oxígeno (14–30 wt.%), Pd (≤ 50 wt.%), Ni, Co, Cu y Fe en su composición. Las variaciones composicionales entre estos dos tipos de óxidos se pueden apreciar en las [Figs. 18 y 19](#) (esta última incluye mapas composicionales SEM-EDS de estos tipos de compuestos de PGE).

Se han reconocido 21 granos de **óxidos de Pd-Pt±Bi-Te**, todos menos uno en el *Lower Gossan*. Estas fases parecen ser el resultado de la alteración incipiente de los bismutotelururos de Pd-Pt, ya que suelen preservar relictos, presentan Bi y Te en su composición, y forman pseudomorfos. Estos óxidos se localizan en goethita, a veces con relictos de talco, y raramente aparecen cerca de sulfuros. Su composición se ajusta bien con las especies tipo "PdO₂" ([Tabla 7](#)), que son consideradas fases inestables (e.g. [Westland 1981; Cotton & Wilkinson 1988](#)). Un ejemplo de este grupo es el grano compuesto de la [Fig. 17.28 \(Tabla 8: análisis 35-36\)](#). En las zonas centrales está formado por un óxido de Pd-Pt que parece dividido en secciones en cuyo interior presentan fibras radiales más enriquecidas en Pt (más brillantes en las imágenes BSE). Este grano está siendo alterado desde el borde a una fase oscura que define crecimientos convexos hacia el interior y cuya composición se aproxima a un hidróxido de Pd-Cu. Otros ejemplos de óxidos de Pd-Pt±Bi-Te forman parte de granos de PGM compuestos (e.g. [Fig. 17.16a, Tabla 8: análisis 37-38; Fig. 17.20, Tabla 8: análisis 39-40](#)).

Los **hidróxidos de PGE** de mayor tamaño identificados se analizaron repetidamente para corroborar la consistencia de la composición obtenida (e.g. **Tabla 9**: hidróxido de la **Fig. 17.28**). En base a tres átomos y considerando la posible presencia de H en la estructura, estas fases se ajustan bien a la hipotética fórmula $(\text{Pd}_{0.4}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Pt}_{0.1})_{0.9}(\text{OH})_{2.0}$, con trazas ocasionales de Si y menos Al, S y/o Te. Todos los análisis EDS cuantitativos realizados tienen un cierre muy constante y muy bajo, entre un 60 y un 71 wt.% sin considerar el oxígeno. Esta característica analítica ha sido descrita repetidamente en la literatura para probables PGE-hidróxidos (e.g. **Augé & Legendre 1994**; **McDonald et al. 1999a**; **Oberthür et al. 2003**). Es posible que los distintos grados de alteración supergénica que sufre el PGM precursor hayan producido además ligeras diferencias en el contenido de grupos hidroxilo. Esto explicaría las leves variaciones composicionales obtenidas en este caso, incluso dentro del mismo producto secundario formado.

Los 64 granos de **óxidos de Pt-Pd-Fe** encontrados en el gossan hacen de este tipo de óxidos el más abundante, especialmente en el *Lower Gossan*. En el *Upper Gossan* son escasos y de menor tamaño (**Tabla 6**). Su composición encaja con las fases de tipo "PtO₂" y "Pt₃O₄". Son granos irregulares, que pueden estar fracturados, con una apariencia moteada, y que se localizan de forma aislada en goethita (**Figs. 17.29 a 33**, **Tabla 8: análisis 41 a 47**). Otro ejemplo similar está formado por un grano compuesto de un óxido de Pt-(Pd)-Fe con un núcleo más oxidado (**Fig. 17.34**, **Tabla 8: análisis 48-49**). Las **Figs. 17.35 a 37** (**Tabla 8: análisis 47a**) muestran más ejemplos de estos óxidos de Pt-Pd-Fe en el *Upper Gossan*.

Los **óxidos de Pd-Pt-Fe pobres en Cu** sólo aparecen en el *Upper Gossan* y se ajustan a especies de tipo "PdO" (**Tabla 8: análisis 49a-49e**). Todos los **óxidos de Pd-Pt-Cu-(Fe)** (n=30 granos, **Tabla 6**) se han encontrado en el *Lower Gossan* distribuidos a través de la goethita masiva o incluidos en Mg-silicatos, y presentan relictos de los PGM precursores. Por otro lado, aparecen en cientos de pequeños granos (1–4 µm) que forman *clusters* en la goethita. Se han estudiado un total de 7 zonas que presentan estos *clusters* en dos de las probetas estudiadas. Una de estas zonas se muestra en la **Fig. 17.38**.

Entre los granos mayores de óxidos de Pd-Pt-Cu-(Fe), el de mayor tamaño (28 x 16 µm) tiene aspecto moteado y bastante Cu en su composición (**Fig. 17.39**, **Tabla 8: análisis 50**). Estas fases aparecen habitualmente asociadas a Mg-silicatos, a veces a esperrilita (como el óxido-Pd-Pt-Cu-(Bi, Te) de la **Fig. 17.7**), y en otros casos a goethita que penetra a favor de planos de fractura del encajante (**Fig. 17.40**, **Tabla 8: análisis 51-52**). La **Fig. 17.41** (**Tabla 8: análisis 55**) muestra un óxido de Pd-Pt-Cu-Fe con una morfología más regular, forma rectangular y una textura granular en goethita. La composición de estos óxidos es variable, pero siempre están muy enriquecidos en Pd. Los análisis indican una estequiometría próxima a "PdO", "PdO₂" y "Pd₃O₄", mostrando una progresiva ganancia de oxígeno a medida que aumenta el grado de alteración de las fases. En general, los granos con una composición cercana a "Pt₃O₄" y "Pd₃O₄" son escasos en el gossan de Aguablanca (< 16% del total de los óxidos de PGE encontrados en este estudio). La **Tabla 7** recoge las fórmulas estructurales representativas de estas fases en base a 7 átomos por fórmula unidad.

Los **óxidos de Pt** en el *Lower Gossan* también contienen pequeños porcentajes de Cu, Ni, Co, Fe, Mn y Pb o Au, y su composición varía entre "PtO" y "PtO₂" (Fig. 17.42, Tabla 8: análisis 56-57).

4.4. ÓXIDOS de Fe/Cu PORTADORES DE Pt-Pd

Se han detectado 21 granos de óxidos de Fe/Cu portadores de Pt y Pd que composicionalmente pueden ser más ricos en Fe o Cu, y más ricos en Pt o Pd.

Los **óxidos ricos en Cu ± PGE** (respecto al Fe) son menos frecuentes y aparecen especialmente en parches de óxidos que pueden presentar pequeños relictos de PGM precursores en su interior. En la Fig. 17.23 (Tabla 8: análisis 58-59) se muestra uno de estos parches rico en Pd y Pt de contorno irregular y que está acoplado a un relleno de cuarzo muy homogéneo. La presencia de relictos de PGM en el núcleo hace que el óxido en estas zonas centrales esté más enriquecido en Pd y Cu frente a la zona de borde, donde decrece el contenido en Pd y aumenta el de Fe.

Los **óxidos ricos en Fe ± PGE** (respecto al Cu) también pueden aparecer en forma de parches, en este caso muy ricos en Fe. Algunos ejemplos se ven en las Figs. 17.19 (Tabla 8: análisis 60-61), 17.22 y 17.30 (Tabla 8: análisis 62). Estos parches también suelen estar enriquecidos en los componentes mayoritarios del óxido de PGE cercano.

Las capas de goethita masiva que rodean a los óxidos de PGE preservados en el gossan pueden presentar cantidades variables de PGE, Bi y Te a la escala de análisis de SEM, incluso en zonas alejadas de los PGM presentes en la misma muestra (análisis realizados a más de 100 µm de distancia). En principio, estas capas de goethita no presentan relictos de PGM visibles, pero se han detectado contenidos de hasta 1.1 wt.% Pt, 5.4 wt.% Pd y 0.5 wt.% Bi o Te. Este fenómeno de aparente dispersión de PGE se ha registrado, por ejemplo, en la goethita masiva que aparece en las Figs. 17.7 (Tabla 8: análisis 63-64), 17.19, 17.26 (Tabla 8: análisis 65), 17.32 (Tabla 8: análisis 66), 17.40 y 17.42. Hay que señalar no obstante que en muchos otros casos la goethita analizada por EDS no registraba PGE o elementos asociados en su composición, salvo Ni y Cu.

Más frecuentemente, los óxidos de PGE ricos en Fe aparecen en granos individuales que pseudomorfizan a los precursores, y estos son más frecuentes en el *Upper Gossan*. En un caso observado en el *Lower Gossan* (Fig. 17.21, Tabla 8: análisis 67-68) estas fases mantienen la morfología del mineral precursor, un bismutotelururo [(Pd, Pt)₃₋₄ (BiTe)] oxidado, y adquieren una composición similar, con importantes contenidos en Bi y Te, y muy elevados en Fe y O. Otro ejemplo se observa en la Fig. 17.43. Las fases identificadas en el *Upper Gossan* suelen retener más Pt y Pd (e.g. Figs. 17.44 a 49, Tabla 8: análisis 69 a 72).

Tabla 8. Análisis (wt.%) de los minerales de PGE en el gossan de Aguablanca.

Table 8. Analyses (wt.%) of PGE-bearing minerals in the Aguablanca Gossan.

Arsenides	n	Zone	S	Fe	As	Pt	Au	Total
Pt-Ars	1	LG	0.63	2.20	42.16	55.42		100.4
<i>Sperrylite</i>	2	LG		2.20	42.08	56.05		100.3
	3	LG		2.28	42.15	56.04		100.5
	4	LG	0.59	4.55	42.24	54.83		102.2
	5	LG	1.11	2.59	40.14	54.78		98.6
	6	LG		4.88	41.36	54.36		100.6
	7	LG	0.22	3.60	41.96	54.20		100.0
	8	LG		1.43	43.84	56.04		101.3
	8a	UG		4.08	42.01	54.37		100.5
8b	UG	0.67	4.23	40.03	50.87	3.41		99.2

Tellurides	n	Zone	Al	Si	Fe	Ni	Cu	Pd	Te	Cd	Pt	Bi	Total
Pt-Tell.	9	LG							53.48		45.79		99.3
<i>Moncheite</i>	10	LG							56.06		45.38		101.4
	11	LG							54.97		45.65		100.6
Pd-Pt-Tellurides	12	LG				6.16	1.68	11.48	56.14		11.90	12.71	100.1
	13	LG				6.27	1.62	12.38	55.72		11.08	13.49	100.6
<i>Merenskyite-</i>	14	LG				4.50	4.56	12.76	54.72		10.61	13.25	100.4
<i>Moncheite</i>	15	LG				6.96	4.16	10.75	62.03		9.65	7.15	100.7
	16	LG				3.98	2.64	12.68	56.50		14.68	11.20	101.7
Pd-Bi-Tellurides	17	LG			4.08	1.16		14.89	38.46		12.08	30.57	101.3
	18	LG			3.78	1.31		14.62	38.57		11.91	30.42	100.6
<i>Michenerite</i>	19	LG			3.87	1.13		13.95	37.77		12.19	32.02	100.9
$(Pd,Pt)_4(BiTe)$	20C*	LG	0.20	0.13	3.45	0.32	3.34	59.73	15.77	0.64	3.79	11.39	98.8
	21C*	LG			2.69			61.24	13.55		0.29	22.29	100.1
	22C*	LG			2.82	0.38	1.09	60.59	13.05		0.94	21.18	100.1
	23C*	LG			2.73			63.36	12.50		0.73	21.51	100.8
	24	LG			4.82			60.42	19.38		0.00	14.66	99.3
	25	LG			4.01		0.87	61.07	19.17		1.15	14.67	100.9

Partially Oxid. PGM	n	Zone	O	Na	Mg	Si	S	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Te	I	Pt	Pb	Bi	Total
Pt-Pd PGM	26	LG	3.34		3.86						0.51	3.17	8.31		0.66		80.63			100.5
	27	LG	4.67		0.15		0.19	0.30	3.12		0.54	2.89	7.93		0.55		78.16	0.95		99.5
Pt-Pd-Fe-Cu PGM	28	LG	7.76	1.99					10.58			5.76			1.46		70.43	1.01		99.0
	29	LG	13.56			0.85		0.39	1.64	0.58	1.66	25.61	26.9		1.17		27.56	0.55		100.5
	30	LG	10.96			0.30	1.98		6.95		1.32	6.06	18.9		0.84		47.67		5.17	100.1
	31	LG	11.02			0.76			6.92		0.52	15.68	23.2		2.59		36.96	2.38	0.73	100.8
	32	LG	9.53			0.59			6.06		0.48	16.86	24.2		2.75		35.37	0.22	2.69	98.7
	33	LG	9.58			0.28			12.35			2.00	22.1		1.23		50.97		1.45	100.0
	34	LG	9.27			0.26			10.86			1.74	27.6		1.28		47.06		1.57	99.6
	34b	UG	3.99			0.98	9.85		7.76					28.2	3.25		7.72	39.60		
34c	UG	4.81			0.99	9.87		7.83					27.9	3.33		7.02	39.18			101.0

Tabla 8 (cont.)

PGE-Oxides	n	Zone	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Te	Pt	Au	Bi	Total
<i>Pd-Pt±Bi Te</i>	35C*	LG	17.00				0.52	0.29				12.58		0.97	6.95	41.99		8.86		0.55	10.60	100.3
	36C*	LG	20.32									8.80			7.81	50.06		9.03	1.37		3.23	100.6
	37M [‡]	LG	25.47				1.37					12.72		0.34	9.47	34.90		5.34	2.70		8.41	100.7
	38R*	LG	23.09			0.28	1.12					13.34			8.73	37.06		5.83	3.06		9.08	101.6
	39M [‡]	LG	18.57									4.21			10.39	45.46		7.34	2.53		13.48	102.0
	40R*	LG	29.43				5.40					10.54		1.51	10.92	21.66		6.21	5.17		10.60	101.4
<i>Pt-Pd-Fe</i>	41	LG	17.60				0.46					14.22		0.61	5.34	13.96		10.70	25.81		9.39	98.1
	42	LG	15.91	0.81			4.92	2.28				11.75		1.73	3.33	10.08		0.73	50.93			102.5
	43	LG	20.89				0.77					24.46			2.25	14.45	0.83	0.59	35.93	1.29		101.5
	44	LG	20.27				2.04					21.32			6.25	19.64		1.29	29.38			100.2
	45	LG	19.87				2.20					21.36			6.56	20.12		1.27	28.91			100.3
	46	LG	16.46				1.04					19.28		1.54	4.79	19.40		7.74	28.90	0.73		99.9
	47	LG	16.88				1.04					19.88		1.67	4.86	19.70		7.33	29.17			100.5
	47a	UG	13.74				0.39					17.72		0.48	3.90	39.64		0.71	24.28			102.6
	48C*	LG	30.05			1.85	3.16		2.15		5.63	5.23	5.65	7.20	5.91	2.98			31.45			101.3
	49R*	LG	24.04			1.97	3.69	0.27	1.36	0.46	2.51	7.59	3.27	6.54	6.18	3.95			38.07			99.9
	<i>Pd-Pt-Fe</i>	49a	UG	16.59				0.50					19.26		0.61	4.04	44.71		2.24	12.11		
49b		UG	23.71				0.75					26.80		0.63	2.92	30.96		2.61	12.34			100.7
49c		UG	23.59				1.20					26.01		0.66	5.26	31.19		3.47	9.89			101.3
49d		UG	20.08				2.55					28.25		1.57	12.15	31.09		0.54	4.79			101.0
49e		UG	19.81				1.65	0.99				20.54		0.72	16.21	37.02			4.31			101.3
<i>Pd-Pt-Cu</i>	50	LG	14.47									5.84		3.44	22.04	20.60			35.74			102.1
	51	LG	18.33		0.36	0.14	1.08					5.84		0.40	20.84	47.28			6.31			100.6
	52	LG	22.27		1.79	0.22	2.67					6.35		0.12	18.54	40.58			7.96			100.5
	53	LG	30.52									8.39			13.79	28.72		2.71	11.93		4.54	100.6
	54	LG	20.08				0.94					7.93			17.55	40.63		1.97	10.63		1.55	101.3
	55	LG	26.24			0.41	0.75					10.27		0.35	16.10	44.06		0.94			0.59	99.7
<i>Pt-oxides</i>	56C*	LG	19.20			1.76	2.50	0.92	1.03		1.39	4.16	2.12	4.67	5.52	4.84			52.64			101.5
	57R*	LG	20.12		0.21	1.67	2.76	0.79	1.71		1.55	3.75	1.96	4.31	5.05	4.59			50.42			98.9

Fe- or Cu-(PGE)- bearing oxides

n	Zone	Fig.	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Pd	Te	Pt	Pb	Bi	Total	Type
58C*	LG	17:23	34.49		0.46	1.11	7.79	0.71	0.41	9.65	6.24	5.94	7.64	17.20	9.47					101.1	Patch
59M*	LG	17:23	36.21			1.85	10.15			10.10	8.45	6.64	12.46	13.15	2.45					101.5	Patch
60	LG	17:19	36.78			0.88	3.53				49.47		1.16	0.69	0.37	2.15	0.34		5.30	100.7	Patch
61	LG	17:19	35.84		1.32	0.60	4.87				44.38		1.05	0.38	0.87	2.83	0.46		5.57	98.2	Patch
62	LG	17:30	39.63	1.40	1.31	0.61	18.10	0.35			28.07	5.56	2.25	0.86			3.85			102.0	Patch
63	LG	17:7	37.62				3.74				54.17			3.23		1.25			1.28	101.3	Gt
64	LG	17:7	36.94		0.35	0.47	3.75	0.42			49.89		0.19	3.68		1.03			1.60	98.3	Gt
65	LG	17:26	41.38			2.02	3.95	0.23			49.22		1.44	2.17		0.49			0.12	101.0	Gt
66	UG	17:32	39.85	0.35	0.29	0.99	5.85	0.06			49.55		1.51	1.08			0.09			99.6	Gt
67M*	LG	17:21	31.98	1.01		0.53	1.47				25.03		1.02	2.22	10.17	8.23	9.09		9.88	100.6	PGE-gr.
68C*	LG	17:21	23.40				0.80				17.73		0.66	2.61	17.68	13.11	6.03		17.29	99.3	PGE-gr.
69	UG	17:46	26.91			0.58	1.51	0.25			31.74			0.43	17.38	4.19	16.29	0.50		99.8	PGE-gr.
70	UG	17:47	22.50	0.75		0.89	1.14	1.54			29.05			2.03	24.48		18.89			101.3	PGE-gr.
71	UG	18:48	33.58	0.39		0.90	7.22	1.28			48.35		0.91	0.44	2.82		5.78			101.7	PGE-gr.
72	UG	17:49	26.51			1.03	1.34	0.44			43.75		0.53	0.67	3.70		22.81			100.8	PGE-gr.

Ars arsenides, *gr.* individual grains, *LG* lower gossan, *Merens* merenskyite, *Mon* moncheite, *Oxd.* oxidised, *Tel.* tellurides, *UG* upper gossan

* Different areas analysed on the PGM-grains: C* core, M* middle zone, R* edge

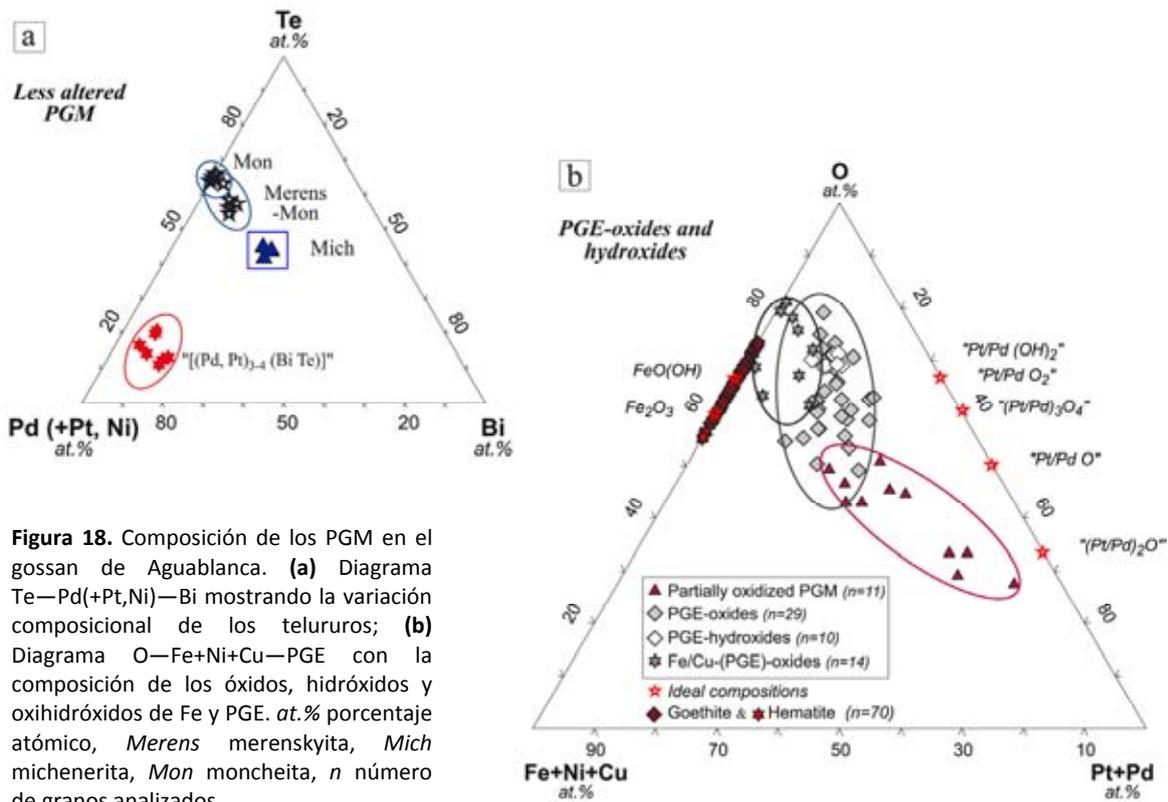


Figura 18. Composición de los PGM en el gossan de Aguablanca. **(a)** Diagrama Te—Pd(+Pt,Ni)—Bi mostrando la variación composicional de los telururos; **(b)** Diagrama O—Fe+Ni+Cu—PGE con la composición de los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe y PGE. at.% porcentaje atómico, *Merens* merenskyita, *Mich* michenerita, *Mon* moncheita, *n* número de granos analizados

Figure 18. Triangular diagrams with the composition of PGM in the Aguablanca gossan. (a) Te—Pd(+Pt,Ni)—Bi diagram for tellurides; (b) O—Fe+Ni+Cu—PGE diagram for PGE- and Fe-oxides, hydroxides and oxy-hydroxides. at.% atomic percentage, Merens merenskyite, Mich michenerite, Mon moncheite, n number of grains analyzed

Tabla 9. Secuencia de análisis realizados a un probable hidróxido de Pd-Cu desarrollado en la zona de borde de un óxido de Pd-Bi-Te-Cu en el Lower Gossan. Muestra P501c(B), Fig. 17.28.

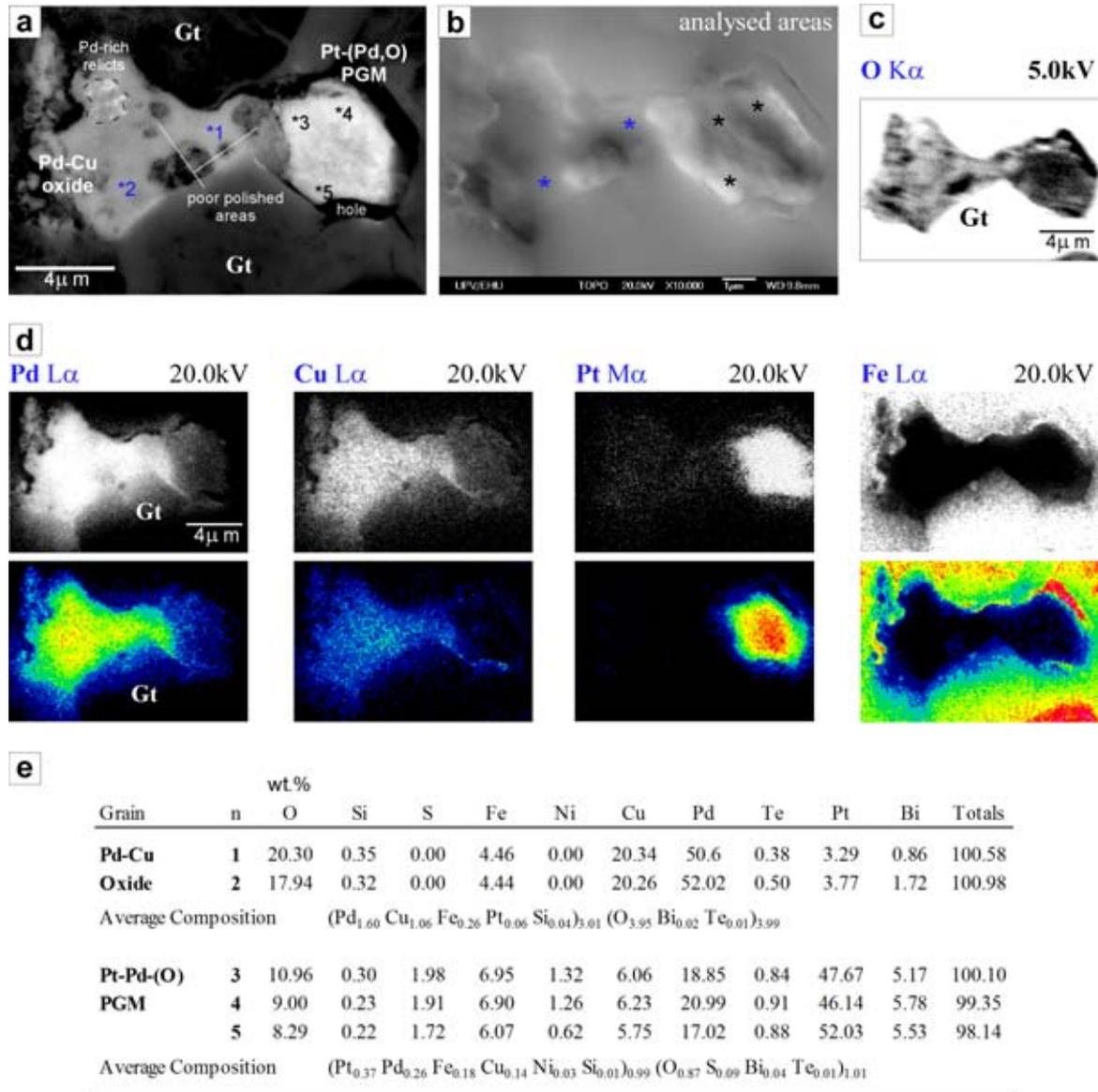
Table 9. Repeat analyses for a probable Pd-Cu hydroxide at the edge of a Pd-Bi-Te-Fe-Cu-oxide in the Lower Gossan. Sample P501c(B), Fig. 17.28.

	wt.%										
Analysis	Al	Si	S	Fe	Ni	Cu	Pd	Te	Pt	Total	Composition • (OH) ₂
1	nd	0.70	0.23	9.46	nd	16.48	35.69	1.73	nd	64.29	(Pd _{0.45} Cu _{0.34} Fe _{0.07} Si _{0.03} Te _{0.01} S _{0.01}) _{0.91}
2	nd	1.14	0.48	14.05	0.82	13.48	28.84	0.60	nd	59.41	(Pd _{0.37} Cu _{0.29} Fe _{0.12} Si _{0.05} Ni _{0.02} S _{0.01}) _{0.86}
3	nd	0.80	0.24	9.94	0.50	16.85	35.81	1.57	nd	65.71	(Pd _{0.43} Cu _{0.34} Fe _{0.08} Si _{0.04} Ni _{0.01} Te _{0.01} S _{0.01}) _{0.90}
4	nd	0.69	0.33	8.74	0.54	19.09	35.75	0.71	nd	65.85	(Pd _{0.42} Cu _{0.38} Fe _{0.07} Si _{0.03} Ni _{0.01} S _{0.01}) _{0.92}
5	nd	0.79	0.29	9.34	nd	17.77	35.66	1.30	nd	65.15	(Pd _{0.43} Cu _{0.36} Fe _{0.07} Si _{0.04} Te _{0.01} S _{0.01}) _{0.92}
6	nd	1.16	0.59	9.33	nd	12.77	32.98	0.87	1.23	58.93	(Pd _{0.42} Cu _{0.27} Fe _{0.08} Si _{0.06} Pt _{0.04} S _{0.02}) _{0.89}
7	0.33	1.15	0.62	9.02	nd	13.42	34.05	nd	1.50	60.09	(Pd _{0.42} Cu _{0.28} Fe _{0.07} Si _{0.05} Pt _{0.04} Al _{0.02} S _{0.02}) _{0.90}
8	0.41	1.09	0.57	8.36	nd	15.31	41.76	2.61	1.12	71.23	(Pd _{0.45} Cu _{0.28} Fe _{0.06} Si _{0.04} Pt _{0.03} Al _{0.02} Te _{0.01} S _{0.01}) _{0.90}
9	0.33	1.04	0.61	8.55	nd	14.41	37.99	2.73	1.02	66.68	(Pd _{0.43} Cu _{0.28} Fe _{0.06} Si _{0.05} Pt _{0.03} S _{0.02} Al _{0.01} Te _{0.01}) _{0.89}
10	nd	0.76	0.29	6.15	nd	18.78	38.91	1.66	2.62	69.17	(Pd _{0.44} Cu _{0.36} Pt _{0.07} Fe _{0.04} Si _{0.03} Te _{0.01} S _{0.01}) _{0.96}
Average	0.11	0.93	0.43	9.29	0.19	15.84	35.74	1.38	0.75	64.65	
StdDv	0.17	0.20	0.16	1.96	0.31	2.30	3.48	0.86	0.90	4.10	

Analyses 1-5: Lower dark area; Analyses 6-10: Upper dark areas (in Fig. 17.28)
n number of analysis, *nd* not detected, *StdDv* standard deviation

Figura 19. Estudio SEM-EDS de las variaciones composicionales entre un óxido de Pd-Cu (izquierda) adyacente a un PGM de Pt parcialmente oxidado (derecha) en una muestra del *Lower Gossan* de Aguablanca (muestra P501c(B); Fig. 17.26).

Figure 19. Compositional variations between a Pd-Cu-oxide (left), adjacent to a partially oxidized Pt-PGM (right), in a sample from the Aguablanca Lower gossan (sample P501c (B); Fig. 17.26).



(a) Imagen BSE de ambos granos (los números 1–5 marcan los puntos de análisis con EDS); (b) Imagen SEI de la morfología y superficie topográfica de los granos; (c) Mapa de distribución del oxígeno medido a 5kV; nótese la diferente concentración de este elemento en los distintos tipos de minerales de PGE; (d) Mapas composicionales en escala de grises y falso color para Pd, Cu, Pt y Fe; nótese la distribución constante del Pt, Cu y Pt, y la ausencia de Fe en estos granos; (e) Análisis EDS cuantitativos y formulación de las fases. Gt goethita

(a) BSE image of both grains (numbers 1–5 indicate where the EDS analyses were performed); (b) Secondary electron image showing the morphology and the surface topography of these grains; (c) Compositional map for oxygen measured using a low acceleration voltage for the electron beam (5kV). Note the different oxygen concentration between the Pd-Cu-oxide and the partially oxidized Pt-PGM; (d) Gray scale and false-colour distribution maps of Pd, Cu, Pt and Fe. Note the constant distribution of Pd, Cu, and Pt throughout each grain, and the lack of Fe within them; (e) Quantitative EDS analysis and formulae of these two PGM. Gt goethite

5. ANÁLISIS CON LA-ICP-MS

Los análisis con ablación láser se han llevado a cabo en dos muestras: FNS-J9 del *Lower Gossan* y FNS-K1 del *Upper Gossan*. Estas muestras presentan unas características mineralógicas diferentes en cuanto a la abundancia de sulfuros, óxidos de Fe y PGM identificados. Sin embargo, tienen una concentración total de PGE muy similar, con más de 1700 ppb de Pt y más de 800 ppb de Pd (**Tabla 4**). La muestra FNS-J9 representa un estado incipiente de la oxidación y consiste principalmente en áreas de gabro fuertemente oxidado, abundante goethita rodeando dos grandes cristales de pirita bien preservada (varios mm de diámetro), pequeños relictos diseminados de calcopirita y pirrotita anecdótica. La pirrotita está pseudomorfizada por óxidos de Fe mientras que la calcopirita aparece en nódulos o cristales fracturados y rellenando finas fisuras. Hay venas tardías rellenas por hematites o material limonítico que seccionan intensamente la muestra. En esta probeta se encontraron 9 granos de PGE: esperrilita, compuestos parcialmente oxidados de Pt-Pd y óxidos de Pt-Pd-Fe. La muestra FNS-K1 representa un estado avanzado del proceso de oxidación y está compuesta por goethita masiva, hematites y *limonita* abundantes que rellenan huecos o venas, y escasos relictos de pirita muy mal preservada. En la probeta sólo se identificó un grano de PGM: un óxido de Pd-Pt-Fe. En cada una de las secciones pulidas se eligieron dos áreas diferenciadas para los análisis con LA-ICP-MS (**Fig. 20**):

Área 1) Zona menos alterada, con presencia de sulfuros preservados. Representa el área más abundante de la muestra del *Lower Gossan* (FNS-J9). Estas áreas presentan relictos de pirita parcialmente oxidados a goethita autóctona (**Gt1**), a veces fracturada. Avanza a favor de las fisuras en los cristales de pirita (**Gt1.1**, interna), o bien se desarrolla a borde de los cristales de pirita formando una textura celular (**Gt1.2**, externa) en las zonas en las que la disolución del sulfuro ha sido más importante. Este área 1 también incluye a la goethita masiva encajante (**Gt2**), que es mayoritaria en el *Upper Gossan*.

Área 2) Zona más alterada. Es la dominante en la muestra FNS-K1 del *Upper Gossan*. Se trata de áreas que incluyen: goethita masiva (**Gt2**) que engloba a los escasos relictos de silicatos heredados de la roca encajante, ya muy alterados; goethita coliforme (**Gt3**), rellenando grietas o cavidades en los sulfuros o en los depósitos de goethita previos; y goethita en delicadas capas que rodean o cortan litologías previas (**Gt4**).

Se han realizado un total de 28 análisis cualitativos con LA-ICP-MS a lo largo de alineaciones diseñadas para intersectar múltiples fases minerales en las dos muestras seleccionadas, para así poder comparar la distribución de los PGE en ambas partes del gossan (*Upper y Lower Gossan*). La abundancia relativa de los elementos obtenida en algunos análisis TRA representativos (time-resolved analysis) se muestra en las **Figs. 21** (*Lower Gossan*) y **22** (*Upper Gossan*). El estudio completo realizado con ablación láser se presenta en el **Apéndice V.6** de esta memoria. Además, se han realizado análisis LA-ICP-MS cuantitativos de referencia en los sulfuros de las dos muestras estudiadas. Se analizaron 3 relictos de pirita en el *Upper Gossan* y 9 relictos de pirita en el *Lower Gossan* (**Tabla 10**). A continuación se resumen las principales observaciones realizadas en cada parte del gossan.

trazas de As, Se y Te. Se ha visto que la esperrilita y moncheita son fases frecuentes en la pirita, incluso en granos de tamaño nanométrico, y probablemente encajen la mayor parte del Pt detectado. En general, el Pd y Au se encuentran por debajo del límite de detección en las piritas.

Los seis PGE aparecen concentrados en los límites entre pirita/goethita (Gt_1) junto con Bi y menos Te (**Fig. 21a**), y en los límites goethita (Gt_{2-3})/limonita, asociados sobre todo a Cu y Ni. El Pt, Pd y $Rh\pm Au$, con elevados contenidos en Cu, Co, Ni y Zn también se concentran en: (i) el contacto entre diferentes minerales y en zonas donde las venas de hematites cortan depósitos de goethita masiva Gt_2 (**Fig. 21b**); o (ii) en zonas donde los rellenos limoníticos ocupan huecos o fracturas (**Fig. 21c**). La goethita también retiene por sí misma cantidades variables de Pt, Pd, Rh, Au, Cu y Bi en zonas alejadas de rellenos o venas tardías, pero en todos los casos, estas concentraciones son sólo significativas en los primeros depósitos de Gt_1 rodeando o atravesando los sulfuros.

→ En el *Lower Gossan* los PGE están retenidos en las primeras generaciones de goethita y no se han distribuido en los óxidos tardíos. Platino, Rh e Ir son los principales PGE detectados cerca de los relictos de sulfuros, mientras que las áreas de goethita masiva presentan más Pd.

UPPER GOSSAN

La concentración de elementos traza en los sulfuros del *Upper Gossan* es muy baja, tan sólo con valores medios sensiblemente más altos de Pt, Ir, Ru, Os y Ni, As y Sb respecto al *Lower Gossan* (**Tabla 10**).

La concentración de los PGE en el *Upper Gossan* se centra también en las zonas de contacto entre minerales, especialmente a borde de venas tardías. Al contrario de lo que sucedía en el *Lower Gossan*, aquí los seis PGE no siempre aparecen juntos. En el *Upper Gossan* están dispersos a través de las muestras, reflejando concentraciones más bajas y picos más anchos y groseros. Platino, Rh, Ir, Ru y Os se concentran favorablemente en los óxidos de Fe cercanos a los relictos de pirita, coincidiendo con picos menores de Ni y Cu (**Fig. 22a**). Sin embargo, el Pd ya no está concentrado con los otros PGE en las zonas de contacto pirita-goethita, si no que aparece en zonas de goethita más alejada y ocasionalmente acompañado por Pt, Au, Bi, Cu, Co and Ni. En las zonas de mayor oxidación, sin la presencia de relictos de sulfuros, los PGE pueden presentarse de manera conjunta o separados unos de otros, asociados a venas tardías y junto con elevados contenidos de Cu, Ni, Co, As, Zn y Bi.

→ En el *Upper Gossan* los PGE, y especialmente el Pd, están débilmente asociados a las zonas de sulfuros y se concentran sobre todo a través de la goethita masiva (Gt_2 – Gt_3). Además, se localizan en el interior de las venas ferruginosas más tardías (Gt_4) (**Fig. 22 b y c**), y no sólo en las zonas de contacto (como ocurría en la parte más baja del gossan), sino incorporados a este material.

Figura 21. LOWER GOSSAN ⁽¹⁾. Espectros TRA (time-resolved analysis) representativos del análisis con LA-ICP-MS en el Lower Gossan (muestra FNS-J9).

Figure 21. LOWER GOSSAN ⁽¹⁾. Selected TRA (time-resolved analysis) spectra for the LA-ICP-MS analysis of the Lower Gossan (sample FNS-J9).

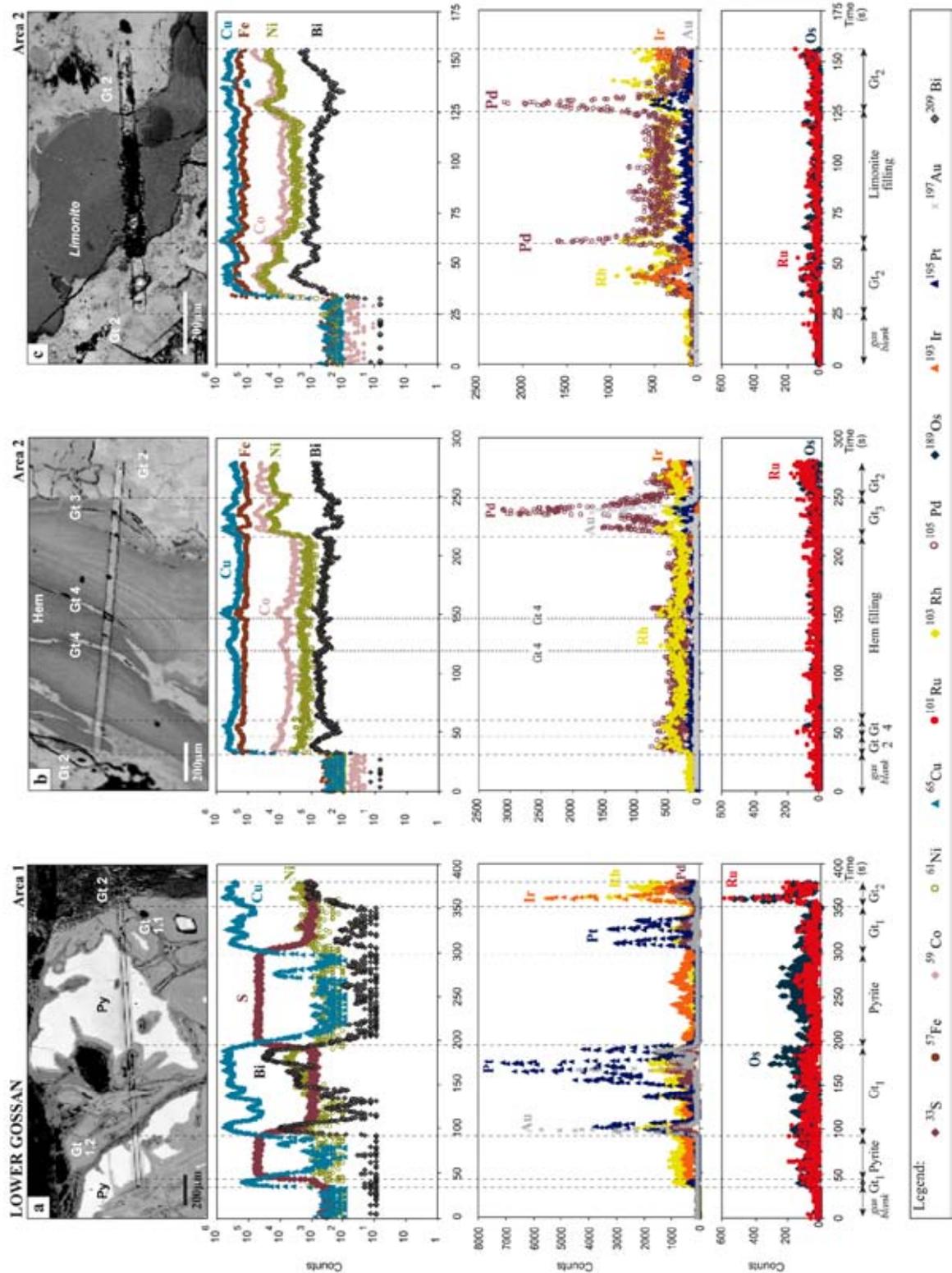
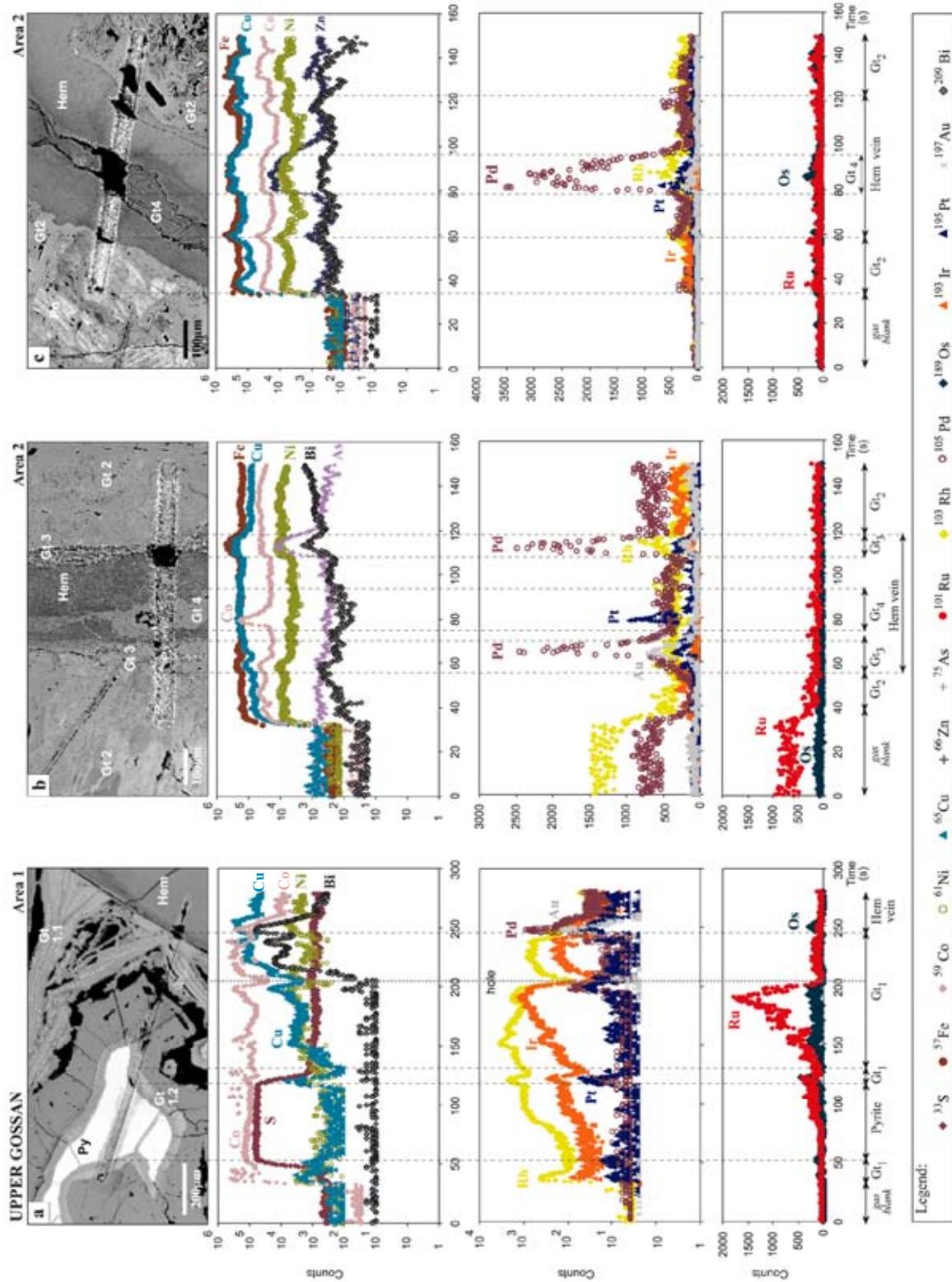


Figura 22. UPPER GOSSAN ⁽²⁾. Espectros TRA (time-resolved analysis) representativos del análisis con LA-ICP-MS en el Upper Gossan (muestra FNS-K1).

Figure 22. UPPER GOSSAN ⁽²⁾. Selected TRA (time-resolved analysis) spectra for the LA-ICP-MS analysis of the Upper Gossan (sample FNS-K1).



⁽¹⁾ **Figura 21.** LOWER GOSSAN. Espectros TRA (time-resolved analysis) representativos del análisis con LA-ICP-MS en el Lower Gossan (muestra FNS-J9). **(a)** Trazas de IPGE (Os, Ir y Ru) en pirita. Los seis PGE, Au, Cu y Bi aparecen en la goethita y hacia los bordes de ésta, especialmente cerca de los relictos de pirita. El Rh y los IPGE ocurren favorablemente al contacto de la Gt1 con la Gt2; **(b)** Los PPGE (Pt, Pd, Rh) y Au ocurren hacia las zonas de borde de venas de hematites que cortan la goethita masiva; **(c)** Los PPGE, especialmente Pd, y el Au, en el contacto entre goethita y limonita. Nota: Los puntos o zonas negras observadas a lo largo de las líneas de análisis, tanto en la Fig. 21 como en la siguiente Fig. 22, son el resultado del ataque del láser sobre la superficie de la muestra. La única excepción se da en el Fig. 22(a) (zona derecha de la imagen), donde la línea de análisis atraviesa un agujero (ver picos negativos en los espectros). Hem hematites, Gt goethita, Py pirita, s segundos

⁽¹⁾ *Figure 21. LOWER GOSSAN. Selected TRA (time-resolved analysis) spectra for the LA-ICP-MS analysis of the Lower Gossan (sample FNS-J9). (a) Minor IPGE (Os, Ir, Ru) occur within pyrite. All six PGE, Au, Cu and Bi occur within goethite and at the edges of goethite especially near to pyrite. Rh and IPGE occur at the junction of two goethite type Gt1 and Gt2; (b) PPGE (Pt, Pd, Rh) and Au occur at the edge of a hematite vein cross-cutting massive goethite and; (c) PPGE especially Pd, and Au occur at the junction of goethite and limonite. The black points observed along line traverses in Figs. 21 and 22 are the result of the laser beam attack on the surface of the sample. The only exception is on the right side of the image 22(a), where the line crosses a hole (note the negative peaks). Hem hematite, Gt goethite, Py pyrite, s seconds.*

⁽²⁾ **Figura 22.** UPPER GOSSAN. Espectros TRA (time-resolved analysis) representativos del análisis con LA-ICP-MS en el Upper Gossan (muestra FNS-K1). **(a)** La goethita alrededor de los granos de pirita presenta contenidos elevados de Rh, Ir, Ru y Os. Los seis PGE, junto con Cu y Ni aparecen al contacto entre goethita y pirita; y junto con Au, Cu, Ni y Bi, aparecen al contacto entre goethita y hematites; **(b)** Pd y Rh, Pt y Au minoritarios, asociados con Cu, As y Bi en las zonas de borde de venas de hematites que cortan a la goethita masiva. En esta vena se ha observado un pico solitario de Pt; **(c)** Los seis PGE (especialmente Pd) y Au están asociados con elevados contenidos en Zn en venas de goethita tardía que corta huecos rellenos con hematites. Hem hematites, Gt goethita, Py pirita, s segundos.

⁽²⁾ *Figure 22. UPPER GOSSAN. Selected TRA (time-resolved analysis) spectra for the LA-ICP-MS analysis of the Upper Gossan (sample FNS-K1). (a) Goethite surrounding the pyrite contains elevated Rh, Ir, Ru and Os. All 6 PGE, Cu and Ni occur at the junction of goethite and pyrite and all 6 PGE (except Ru), Au, Cu, Ni and Bi occur at the junction of goethite and hematite; (b) Pd and minor Rh, Pt and Au associated with Cu, As and Bi are shown at the edges of a hematite vein crossing goethite. A solitary peak of Pt also occurs in the centre of this vein; (c) All six PGE (especially Pd) and Au are associated with elevated Zn in veins of goethite cross cutting vughs filled with hematite. Hem hematite, Gt goethite, Py pyrite, s seconds.*

6. BALANCE DE MASAS DE Pt y Pd. ESTIMACIÓN DE SU DISTRIBUCIÓN EN EL GOSSAN.

El análisis con LA-ICP-MS ha reflejado que Pd y Pt son los principales PGE distribuidos a través de los óxidos de Fe durante la formación del gossan. Estos datos nos permiten ahora estimar numéricamente qué cantidades de Pt y Pd han sido distribuidas y comparar estos resultados con los obtenidos a partir del análisis con ablación láser. Para ello, es necesario evaluar el balance de masas del Pt y Pd entre: (i) los PGM en cada muestra (mediante las imágenes BSE y análisis EDS realizados en las secciones pulidas) y (ii) la muestra total (a partir de la concentración de Pt y Pd obtenida en la geoquímica total de cada muestra, [Tabla 4](#)).

Los análisis TRA obtenidos por LA-ICP-MS han mostrado que el contenido en PGE de los sulfuros (en solución sólida) es muy inferior al detectado en los óxidos de Fe, por lo que no serán

considerados en el balance (teniendo en cuenta que los sulfuros contienen PGM que serán considerados como PGE inmovilizados). Así, la diferencia entre el contenido total de Pt+Pd en la roca y el contenido de Pt+Pd en los PGM preservados en la roca, dará una idea aproximada de la cantidad de Pt y Pd disociada de los PGM y por tanto, repartida a través de los óxidos de Fe. Cálculos similares se han usado de manera satisfactoria para establecer la distribución de los PGE entre distintos minerales, como por ejemplo en muestras de Merensky Reef (e.g. Mina Rustenburg Platinum, Complejo Bushveld; Godel et al. 2007). Los cálculos realizados para las muestras de Aguablanca incluyen algunas modificaciones a este método, ya que la mayoría de los PGM se encuentran en zonas muy alteradas del gossan. Los detalles del método seguido se presentan en el **Apéndice V.7** de esta memoria. Para el balance de masas se han usado diez muestras diferentes: 4 del *Lower Gossan* y 6 del *Upper Gossan*. Se rechazaron todas aquellas muestras con *clusters* o parches de óxidos con pequeños relictos de PGM, y que por tanto no eran cuantificables con los programas de imagen y técnicas de análisis empleadas. La **Fig. 23** y **Tabla 11** recogen de forma resumida los resultados obtenidos en cada parte del gossan.

LOWER GOSSAN

El **Pd** aparece ampliamente distribuido a través de los óxidos de Fe (entre un 45 y el 88% del Pd total de la roca). Se han obtenido valores de hasta 1407 ppb de Pd disociado, con un valor medio de 948 ppb. La dispersión del Pt parece más limitada que la del Pd en esta parte del gossan. El **Pt** distribuido a través de los óxidos de Fe está entre el 2 % y el 53 % del Pt total presente en la roca; el contenido máximo de Pt disociado es de 575 ppb, con un valor medio de 340 ppb.

UPPER GOSSAN

Tanto el Pt como el Pd aparecen ampliamente distribuidos a través de los óxidos de Fe del *Upper Gossan*, aunque de nuevo, el Pd parece haber sufrido una mayor dispersión. En el caso del **Pd** el valor medio obtenido es de 794 ppb, con valores máximos de hasta 1290 ppb. Estos valores son bastante similares a los calculados para el *Lower Gossan*, sin embargo en este caso representan entre un 77% y un 99% del Pd total en la roca (mucho más elevadas que en el *Lower Gossan*). Estos contenidos tan elevados de Pd disociado reflejan la ausencia de Pd-PGM en el *Upper Gossan*.

Los contenidos de Pt movilizados son mayores que en el *Lower Gossan*, con un valor medio de 565 ppb. Habitualmente el Pt en los óxidos de Fe varía entre 128 y 576 ppb, aunque una muestra arroja valores muy superiores (1763 ppb). Estos contenidos representan entre el 33% y el 78% del total de Pt en la roca, y raramente representa el 99% del total de Pt en la roca.

En resumen, este balance refleja que la dispersión del Pd es superior a la del Pt a través de los óxidos de Fe que constituyen el gossan. Esto sugiere de nuevo la mayor tendencia del Pd a ser disociado de sus minerales encajantes originales. Muy pocos PGM han resistido la oxidación en el *Upper Gossan* (n=24) y la mayoría son Pt-PGM, por lo que habría que esperar una mayor dispersión de los PGE en la parte más superficial del gossan. La dispersión del Pt en el *Upper*

Gossan es importante en comparación con el Lower Gossan. El mayor grado de oxidación de las muestras en la parte alta del gossan parece haber favorecido la dispersión de los PGE, especialmente Pd, pero también Pt. El balance de masas refleja la misma tendencia deducida de los datos de LA-ICP-MS; es decir, una mayor dispersión de los dos elementos en el Upper Gossan, si bien el Pd se moviliza más fácilmente que el Pt en ambas partes del gossan.

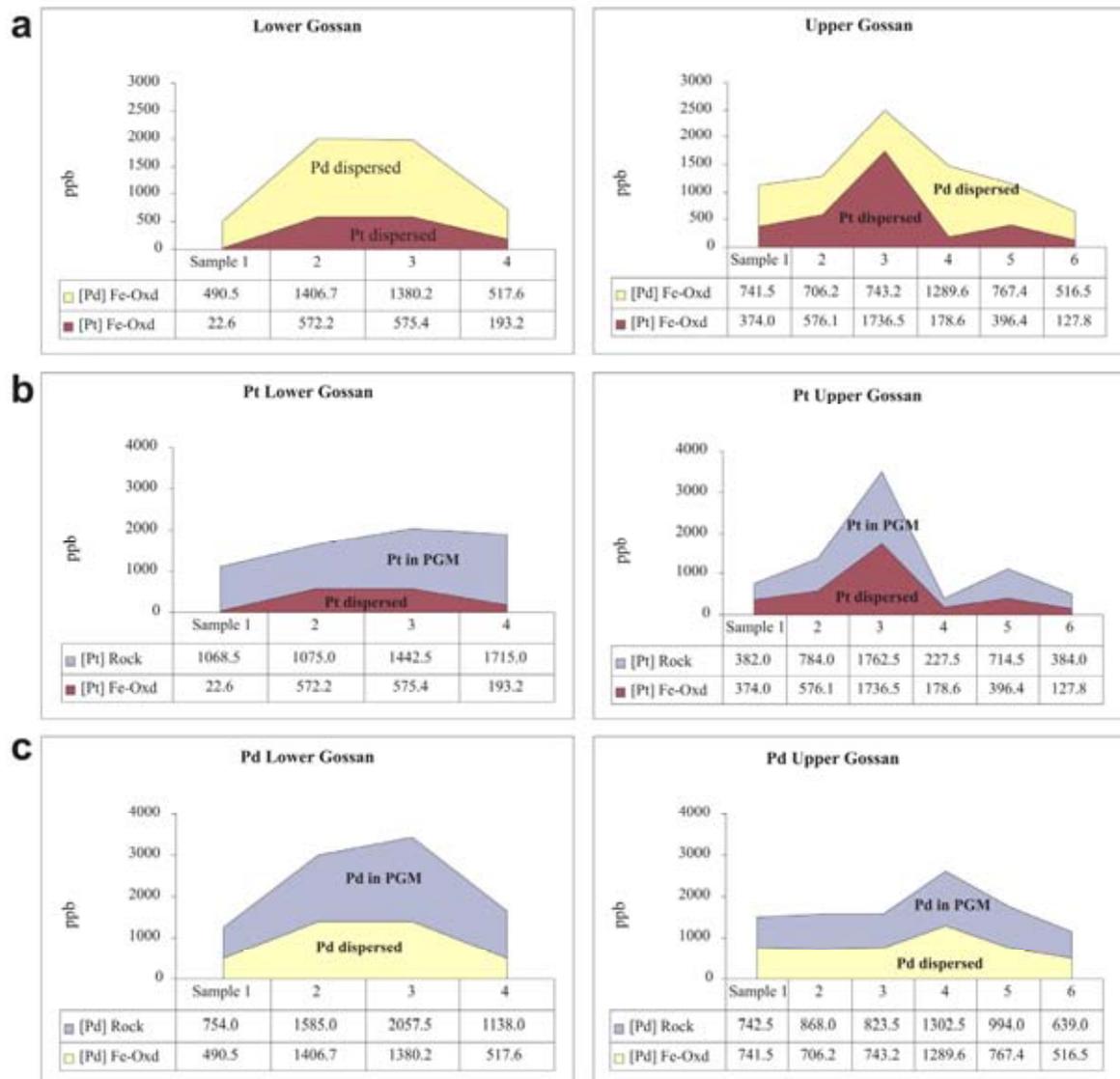


Figura 23. (a) Dispersión de Pt vs. Pd a través del Lower y el Upper Gossan según los datos obtenidos en el balance de masas de estos dos elementos; **(b)** distribución en detalle del Pt, y **(c)** del Pd, entre los PGM y los óxidos de Fe en ambas partes del gossan.

Figure 23. (a) Pt vs. Pd dispersion throughout the Lower and the Upper Gossan, as determined by the mass balance of these two elements; (b) Pt distribution between the PGM and Fe-oxides in both parts of the gossan; (c) Pd distribution between PGM and Fe-oxides in both parts of the gossan.

Tabla 11. Resumen de los parámetros calculados para estimar la dispersión del Pt y Pd a través de los óxidos de Fe en el gossan de Aguablanca. El cálculo completo está en el [Apéndice V.7](#).

Table 11. Summary of the parameters calculated for estimating the Pt & Pd dispersion throughout Fe-oxides in the Aguablanca gossan. Whole data are available in the [Appendix V.7](#).

STATISTICS OF THE Pt and Pd DISPERSION				
Variable	Upper Gossan		Lower Gossan	
	[Pt]	[Pd]	[Pt]	[Pd]
Count	6	6	4	4
Mean	564.91	794.06	340.86	948.73
Median	385.20	742.33	382.68	948.89
StdDev	596.30	259.40	277.85	513.72
Min	127.85	516.46	22.65	490.48
Max	1736.51	1289.64	575.42	1406.65
Range	1608.66	773.18	552.77	916.17

	Units	Upper Gossan					Lower Gossan				
		S02	S03	K1(A,B) ^a	K5	K8(B)	K9(B)	J2(A)	J5(A,B) ^a	J7(A)	J9(A)
PGM data											
Σ Area	cm ²	7.70E-08	2.30E-06	8.62E-07	2.82E-07	2.01E-06	3.48E-06	4.42E-06	3.66E-06	7.32E-06	9.07E-06
Σ Vol	cm ³	1.15E-11	3.46E-10	1.29E-10	4.23E-11	3.01E-10	5.22E-10	6.63E-10	5.49E-10	1.10E-09	1.28E-09
Σ Mass	g	1.36E-10	3.56E-09	9.60E-10	4.27E-10	2.78E-09	5.59E-09	6.74E-09	5.68E-09	1.06E-08	1.37E-08
Pt mass	g	3.82E-11	7.46E-10	9.77E-11	1.76E-10	1.10E-09	1.28E-09	3.91E-09	1.98E-09	2.68E-09	5.23E-09
Pd mass	g	4.84E-12	5.80E-10	2.98E-10	4.64E-11	7.80E-10	6.12E-10	9.86E-10	7.11E-10	2.09E-09	2.13E-09
Whole-rock											
Area	cm ²	7.83	6.40	6.50	6.40	6.00	8.88	6.96	7.57	6.25	6.00
Volume	cm ³	1.17E-03	9.60E-04	9.75E-04	9.60E-04	9.00E-04	1.33E-03	1.04E-03	1.14E-03	9.38E-04	9.00E-04
Mass	g	4.76E-03	3.59E-03	3.74E-03	3.60E-03	3.44E-03	5.00E-03	3.74E-03	4.04E-03	3.09E-03	3.44E-03
Pt mass	g	1.82E-09	2.81E-09	6.60E-09	8.20E-10	2.46E-09	1.92E-09	4.00E-09	4.34E-09	4.46E-09	5.90E-09
Pd mass	g	3.53E-09	3.11E-09	3.08E-09	4.70E-09	3.42E-09	3.19E-09	2.82E-09	6.40E-09	6.36E-09	3.91E-09
[Pt]	ppb	382	784	1763	228	715	384	1069	1075	1443	1715
[Pd]	ppb	743	868	824	1303	994	639	754	1585	2058	1138
Fe-oxides											
Pt mass	g	1.78E-09	2.07E-09	6.5E-09	6.44E-10	1.37E-09	6.39E-10	8.47E-11	2.36E-09	1.78E-09	6.64E-10
Pd mass	g	3.53E-09	2.53E-09	2.78E-09	4.65E-09	2.64E-09	2.58E-09	1.84E-09	5.69E-09	4.26E-09	1.78E-09
[Pt]	ppb	374	576	1737	179	396	128	23	572	575	193
[Pd]	ppb	741	706	743	1290	767	516	490	1407	1380	518

(A,B)^a Arithmetic average, when more than one block from the same rock were used for the mass balance

7. CONTROLES GEOQUÍMICOS PARA LA DISTRIBUCIÓN DE Pt y Pd Y LA FORMACIÓN DE ÓXIDOS DE PGE EN EL GOSSAN

Existen numerosas evidencias geológicas y geoquímicas que demuestran que los fluidos acuosos son capaces de transportar y redistribuir los PGE, y que el Pt y Pd pueden ser móviles en una gran variedad de ambientes (e.g. Wood et al. 1992 y referencias). El estudio de la solubilidad, transporte y depósito de PGE en condiciones hidrotermales y supergénicas acapara cada vez más atención, ya que la participación de estos fluidos en la génesis de los depósitos de PGE es ampliamente considerada. Más aún, se sabe que estos fluidos han jugado un papel importante en la movilización de los PGE en determinadas etapas de formación de depósitos destacados como Bushveld (Sudáfrica) y Stillwater (Montana), considerados inicialmente de origen exclusivamente magmático. La geoquímica acuosa de los PGE en condiciones de baja temperatura ha sido extensamente documentada y discutida (e.g. Bowles 1986; Fuchs & Rose 1974; Prichard & Lord 1994; Taufen & Marchetto 1989; Travis et al. 1976; Wood & Vlassopoulos 1990, entre otros), aunque la movilidad de los PGE de manera individual es poco conocida en el medio superficial y requiere un mejor entendimiento.

El estudio de los PGM en el gossan de Aguablanca ha mostrado que las fases secundarias formadas son principalmente PGE-óxidos (\pm hidróxidos) que aparecen como pseudomorfos de los relictos previos de PGM. Sin embargo, hay claras evidencias de la dispersión de los PGE a través de los Fe-óxidos, especialmente Pd y Pt. Otros PGE (menos abundantes en la roca total) quedan concentrados favorablemente con los relictos de sulfuros y se distribuyen de manera discreta a través de los óxidos de Fe. A la escala del gossan se ha visto además cómo Pd, Cu y Ni son minoritarios en la composición de los PGE-óxidos de las zonas más superficiales (*Upper Gossan*), sugiriendo una mayor dispersión del Pd en las zonas de máxima alteración. Estas características reflejan un comportamiento variable en la evolución de los PGE tras la alteración de los PGM en el gossan.

Para simular el comportamiento del Pt y Pd en el gossan de Aguablanca y explicar las condiciones favorables para la formación de las especies de PGE reconocidas, se ha realizado una modelización geoquímica mediante diagramas teóricos Eh-pH. El objetivo es valorar la estabilidad de estas fases en el gossan y la segregación que han podido sufrir los PGE en el medio supergénico.

► DIAGRAMAS POURBAIX

Se han construido diagramas Pourbaix teóricos (diagramas Eh vs. pH) para los sistemas Pt-Cl-S-O-H y Pd-Cl-S-O-H a 25 °C y 1 bar de presión usando el software HSC Chemistry® 5.1 para aplicaciones computacionales termoquímicas (Outokumpo Research Oy, Pori, Finland). Los diagramas obtenidos se muestran en la **Fig. 24** y son similares a los documentados por ejemplo en Cabri (1981), Brookins (1987), Wood & Vlassopoulos (1990) o Wood (2002) para estos mismos sistemas. Estos diagramas muestran los campos teóricos de solubilidad para Pt y Pd, y los campos

de estabilidad de las principales fases que se forman en el medio oxidante, permitiendo discutir así su equilibrio y la movilidad de los PGE en términos Eh-pH.

El método tiene limitaciones. La principal es la escasez de datos termodinámicos de los PGE disponibles en la bibliografía. Por otro lado, el cálculo termoquímico para los diagramas no tiene en cuenta la cinética de las reacciones, reacciones de desequilibrio, metaestabilidad, posibles efectos de sustituciones sólidas, y la complejidad composicional de las fases formadas en este gossan. Esto implica que la ausencia de fases hipotéticamente estables en unas condiciones dadas tendrá repercusión en el diagrama resultante. Un ejemplo de ello son las fases tipo "PdO₂", presentes en el gossan de Aguablanca. El dióxido de Pd ha sido sintetizado en el laboratorio en condiciones de alta presión (Shaplygin et al. 1978). Pero la falta de datos termodinámicos del compuesto impide la presencia de especies comparables al "PdO₂" en el campo de estabilidad del "PtO₂" de los diagramas (Fig. 24), aún cuando ambos elementos tienen un espacio Eh-pH comparable para las especies M(OH)₂ y MO (M=Pt, Pd; Brookins 1987).

La parte más crítica en la construcción de los diagramas es quizá la selección de las especies involucradas en los sistemas acuosos. Además de Pt, Pd, O y H, se incluyeron S y Cl en los sistemas de partida. El azufre se ha incluido a pesar de que en Aguablanca no se han formado sulfuros de PGE y ante la falta de datos termoquímicos de otros ligandos que incluyan Se, Te, As, Sb, Bi o la combinación de estos con o sin azufre a baja temperatura. Pero los compuestos MS, MS₂ y MS₃ de la mayoría de los platinoides en depósitos de PGE ocupan importantes campos de estabilidad en el espacio Eh-pH del sistema (Brookins 1987, Cabri 1981) y podrían considerarse como hipotéticas fases de partida.

La adición de Cl⁻ al sistema es obligatoria, ya que los cloruros junto con los hidróxidos, son los ligandos más favorables para la complejación y transporte de Pt²⁺ y Pd²⁺ en condiciones oxidantes a 25 °C (según las constantes de estabilidad acumulativas de Pt²⁺ y Pd²⁺ con dichos ligandos; Mountain & Wood 1988a, y referencias). Así, la complejación de los PGE emerge como una vía alternativa para su transporte, si bien otras especies consideradas entre los 25° y 350 °C (e.g. bisulfuros HS⁻, tiosulfatos S₂O₃²⁻, polisulfuros, amonio NH₃, ácidos orgánicos naturales, cianuros CN⁻, nitritos NO₂⁻ y tiocianuros SCN⁻), son poco probables como ligandos en condiciones supergénicas (e.g. Gammons et al. 1992; Gammons & Bloom 1990; Gorbachov et al. 1989; Hsu et al. 1991; Jaireth 1988; Mountain & Wood 1986; Mountain & Wood 1988 a, b; Pan & Wood 1990; Plimer & Williams 1988; Seward 1976; Tait et al. 1991, Wood 1987; Wood 1990, 1991; Wood et al. 1989; Wood et al. 1992). El Pt²⁺ y Pd²⁺ también tienen constantes de estabilidad altas con los iones haluro (Br⁻ < I⁻), pero no es razonable esperar que grandes cantidades de metales sean transportados de esta forma debido a la escasez de Br⁻ y I⁻ respecto al Cl⁻ en los fluidos naturales (Seward 1984).

Por tanto, los resultados deben considerarse como una simple aproximación a la localización de los campos de estabilidad relativa para las diferentes especies de PGE desarrolladas en el gossan. Se trata de un intento de estimar las condiciones supergénicas de formación más adecuadas.

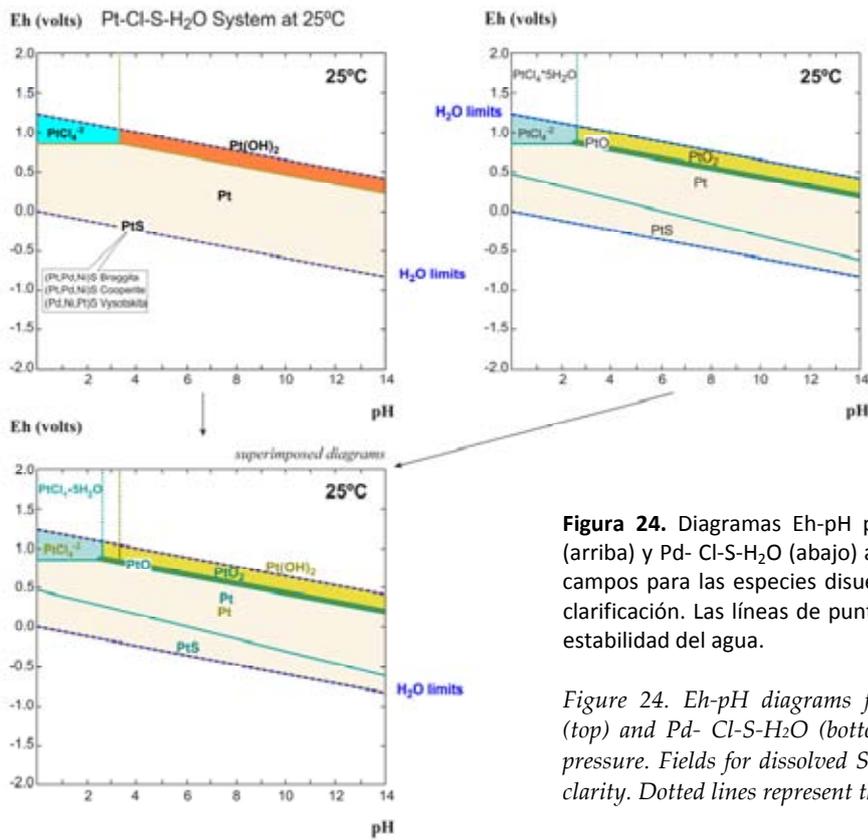
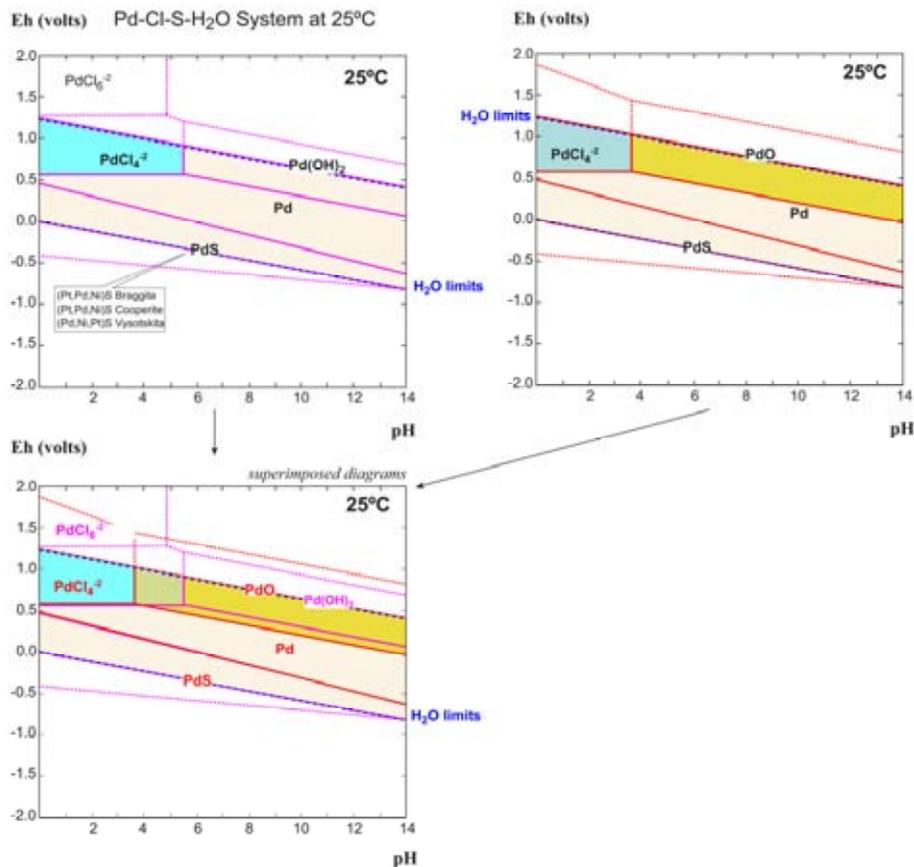


Figura 24. Diagramas Eh-pH para los sistemas Pt-Cl-S-H₂O (arriba) y Pd-Cl-S-H₂O (abajo) a 25 °C y 1 bar de presión. Los campos para las especies disueltas de S se han omitido por clarificación. Las líneas de puntos representan los límites de estabilidad del agua.

Figure 24. Eh-pH diagrams for the systems Pt-Cl-S-H₂O (top) and Pd-Cl-S-H₂O (bottom) at 25 °C and 1 bar total pressure. Fields for dissolved S species have been omitted for clarity. Dotted lines represent the stability limits of water.



► COMPORTAMIENTO DEL Pt y Pd DURANTE LA ALTERACIÓN PROGRESIVA EN AGUABLANCA

Los diagramas Eh-pH adaptados al estudio del proceso de alteración en el gossan de Aguablanca se muestran en la Fig. 25.

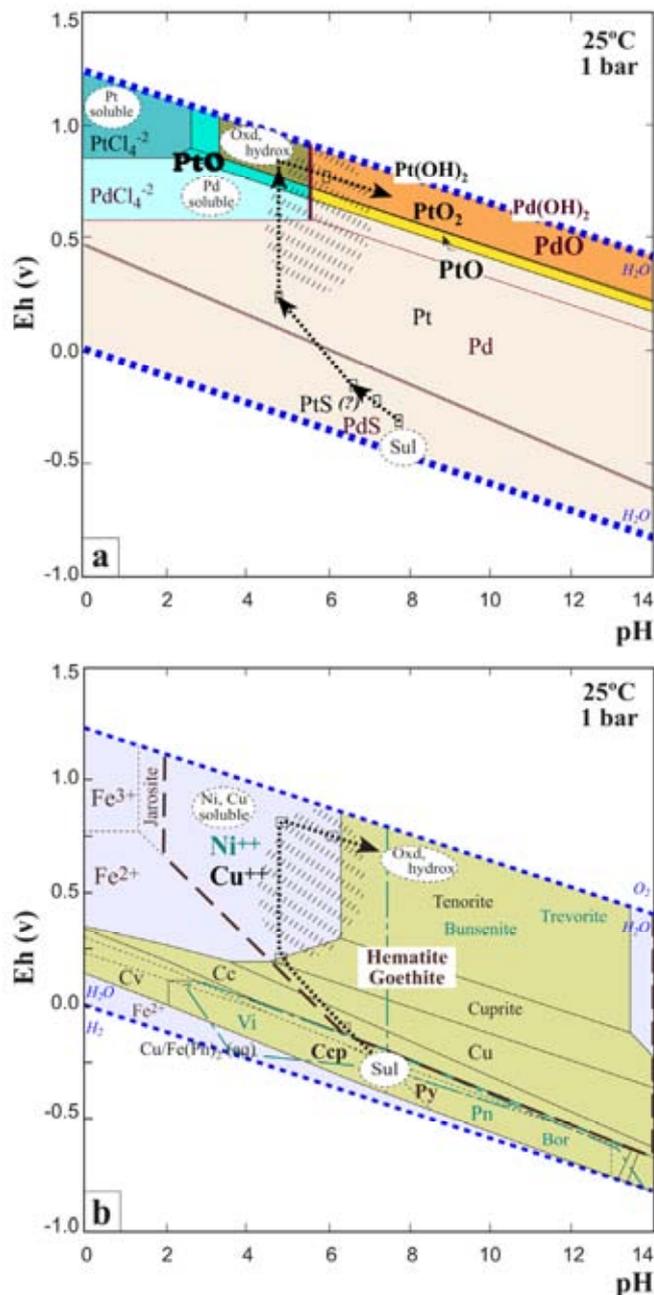


Figura 25. Diagramas teóricos Eh-pH con la tendencia probable de alteración de la mineralización de Aguablanca. **(a)** Sistemas Pt-Cl-S-H₂O y Pd-Cl-S-H₂O a 25 °C y 1 bar de presión a partir de compuestos ideales como braggita (Pt, Pd)S, cooperita (Pt, Pd, Ni)S y visotskita (Pd, Ni)S. Los campos para las especies disueltas de S se han omitido (Wood & Vlassopoulos 1990, Wood et al. 1992, Wood et al. 2002). **(b)** Sistemas Fe-Ni-Cu-S (25 °C, 1 bar); $a[\text{H}_2\text{O}]=1$, $a[\text{Fe}^{++}, \text{Ni}^{++}, \text{HCO}_3^-]=10^{-4}$, $a[\text{Cu}^{++}]=10^{-5}$, $a[\text{SO}_4]=10^{-3}$). La zona con trama rayada refleja las probables condiciones actuales de alteración en Aguablanca deducidas a partir de la mineralogía observada. Bor bornita, Cc calcocita, Ccp calcopirita, Cv covellita, hydrox hidróxidos, Oxd óxidos, Pn pentlandita, Py pirita, Sul sulfuros, Vi violarita.

Figure 25. Theoretical Eh-pH diagrams showing the probable ore alteration trend at the Aguablanca deposit during weathering. (a) Pt-Cl-S-H₂O and Pd-Cl-S-H₂O systems at 25 °C, 1 bar pressure and starting from ideal compounds such as braggite (Pt, Pd)S, cooperite (Pt,Pd,Ni)S and vysotskite (Pd,Ni)S. Fields of ideal dissolved S species have been omitted for clarity (after Wood & Vlassopoulos 1990; Wood et al. 1992; Wood et al. 2002). (b) Fe-Ni-Cu-S systems (25 °C, 1.013 bar); $a[\text{H}_2\text{O}]=1$, $a[\text{Fe}^{++}, \text{Ni}^{++}, \text{HCO}_3^-]=10^{-4}$, $a[\text{Cu}^{++}]=10^{-5}$, $a[\text{SO}_4]=10^{-3}$). The striped area reflects the probable current weathering conditions at Aguablanca based on the observed mineralogy. Bor bornite, Cc chalcocite, Ccp chalcopyrite, Cv covellite, hydrox hydroxides, Oxd oxides, Pn pentlandite, Py pyrite, Sul sulphides, Vi violarite.

El proceso de oxidación de los sulfuros de Ni-Cu en el depósito podría causar desplazamientos temporales en el pH (por reactivación del proceso de disolución de sulfuros-precipitación de óxidos) y un incremento generalizado y progresivo en la fugacidad de oxígeno que favorecería la solubilidad del Pd y quizá, puntualmente, la del Pt. En condiciones subaéreas, Pt y Pd pueden formar complejos estables a 25 °C (especialmente complejos clorurados de tipo $-Cl_2^{-2}$ y $-Cl_4^{-2}$), y ser transportados como simples iones acuosos en las condiciones adecuadas. Pero mientras que el Pd es soluble en un amplio rango de Eh (de ~0.6 a 1.3 v) y pH (~ 0 a 5), el Pt es sólo soluble en condiciones extremadamente ácidas y oxidantes (pH~0-3 y Eh~1.0 v) (e.g. Mountain & Wood 1988a, b).

Debido al restringido campo de solubilidad del **platino** (Fig. 25a), la desestabilización de los Pt-PGM en Aguablanca parece muy difícil y por tanto, habría que esperar que la dispersión del Pt fuese más limitada que la del Pd. Esto explica porqué los Pt-PGM como esperrilita o moncheita resisten la alteración incluso en las zonas superficiales de máxima oxidación del gossan, donde en cambio, no se han observado relictos de Pd-PGM inalterados. De esta manera, si el Pt ha sido puesto en solución en algún momento, debería haber precipitado rápidamente con sólo pequeños cambios en las condiciones de Eh-pH. Esto mismo reflejaban los análisis LA-ICP-MS, con el Pt favorablemente concentrado en las inmediaciones de los sulfuros y débilmente distribuido a través de los óxidos de Fe circundantes (en comparación con el Pd). La solubilidad del Pt podría haber tenido importancia a nivel local, en presencia de sulfuros en vías de alteración que generaran unas condiciones momentáneas y localmente muy ácidas.

Por el contrario, el **paladio** es más fácilmente transportable como ion acuoso en unas condiciones menos extremas (Fig. 25a). El campo de solubilidad para el Pd^{2+} coincide *grosso modo* con los del Ni^{2+} y Cu^{2+} a lo largo de la tendencia de oxidación sugerida para los sulfuros Ni-Cu en la Fig. 25b. Así, estos tres metales podrían haber sido movilizadas en mayor grado que el Pt y distribuidos a mayores distancias, especialmente en el *Upper Gossan* donde la mayor parte de los sulfuros han sido oxidados. Esto explicaría la ausencia de Cu y la menor presencia de Ni en los óxidos de PGE encontrados en el *Upper Gossan* comparado con los del *Lower Gossan* (Tablas 7 y 8). También podría justificar el que estos elementos se concentren en los óxidos de Fe de forma conjunta, incluso en las generaciones más tardías (según datos de LA-ICP-MS).

En las condiciones oxidantes y de pH neutro-básico que caracterizan el estado final del gossan de Aguablanca, la goethita y hematites son fases estables derivadas de la alteración de los sulfuros de Fe (Fig. 25b). Sus homólogos de Cu y Ni (tenorita/cuprita y bundsenita) formados a partir de la alteración de calcopirita y pentlandita son escasos, al ser más estables en condiciones alcalinas (e.g. Richardson & Vaughan 1989; Warner et al. 1996; Williams 1990). Así, los óxidos de Fe formados son los principales responsables de retener parte del Pd, Cu, Ni y otros metales base liberados de la alteración de las menas. Estas condiciones encajan con los habituales altos regímenes de Eh-pH descritos para gossans goethíticos-hematíticos de Ni-Cu, en contraposición con las condiciones dominantes en los gossan jarosíticos, *ironstones* o *cappings* que son formados en condiciones más ácidas (e.g. Cornell & Schwertmann 1996; Nickel 1979; Smith 1982; Thornber 1985).

En estas condiciones de alto Eh-pH y en presencia de óxidos de Fe, los PGM de Aguablanca son favorablemente alterados a óxidos de Pt y Pd sin apenas transporte de PGE, dando lugar al desarrollo de nuevas fases de PGE como pseudomorfos de los PGM previos. Las condiciones favorables para la formación de estos óxidos de PGE se muestran en el diagrama de la [Fig. 25a](#), y son similares a las documentadas para el medio subaéreo por ejemplo en [Fuchs & Rose \(1974\)](#), [Brookins \(1987\)](#), [Wood & Vlassopoulos \(1990\)](#), [Wood et al. \(1992\)](#) o [Wood \(2002\)](#), entre otros. El campo de estabilidad deducido para las fases de PGE secundarias en Aguablanca quedaría definido por un pH entre 4 y 7, y Eh entre 0.4 y 1.0, coincidiendo ampliamente con la región de la mayor parte de suelos (*non-wet soils*) definidos por [Fuchs & Rose \(1974\)](#).

Para la formación de hidróxidos de Pt y Pd tan sólo se requieren ligeros aumentos en las condiciones de Eh ($Eh \geq 1$) y pH (≥ 4), lo cual depende en gran medida de la actividad del H₂O ([Wood & Vlassopoulos 1990](#)). En Aguablanca se han encontrado fases probables de tipo Pd(OH)₂, mientras que no hay hidróxidos de Pt, de nuevo indicando una menor actividad del Pt. Aún así, unas condiciones más alcalinas favorecerían el mayor desarrollo de hidróxidos ([Tait et al. 1991](#); [Wood et al. 1992](#)). Por otro lado, la ausencia de aleaciones de PGE en las muestras de gossan sugiere que las condiciones reductoras necesarias para su formación no se alcanzaron a la escala global del gossan. La abundancia de PGE-óxidos e hidróxidos en el gossan de Aguablanca requiere, por tanto, unas condiciones altamente oxidantes y un pH de neutro a básico.

8. DISCUSIÓN

8.1. PGM en el Gossan de Aguablanca

Existe una gran variedad de PGM y su composición suele ser indicativa del modo en que se formaron. Esto sucede en el caso de Aguablanca, donde la asociación de PGM en el gossan y la presencia de PGE en los productos de alteración explican los cambios progresivos observados en la mineralogía, así como la redistribución de los PGE a medida que progresa la oxidación en el depósito.

➤ PGM poco alterados

La esperrilita, y en menor grado algunos Pt-Pd-telururos (moncheita-merenskyita) y bismutotelururos (de tipo ~ keithconnita y michenerita) espacialmente relacionados con los sulfuros en el *Lower Gossan*, son los PGM menos alterados. Estos son similares a los PGM de la mineralización infrayacente ([Ortega et al. 2004](#); [Piña et al. 2008](#)); aunque cabe destacar la ausencia de melonita paladinífera (Pd,Ni)Te₂, probablemente debido a su frecuente asociación con la pirrotita, que ha sido completamente disuelta en el gossan.

Los sulfuros de PGE, como por ejemplo la cooperita, son comunes en la mineralización fresca de depósitos de Ni-Cu-PGE, pero no se han identificado en Aguablanca. Sin embargo, los antimoniuros, arseniuros, bismuturos o telururos de PGE suelen estar asociados con mineralizaciones magmáticas tardías y depósitos hidrotermales de alta temperatura (e.g. [Cabri 1981](#); [Leshner 2003](#); [Leshner & Golightly 2001a, 2001b](#); [Mathez & Peach 1989](#); [McCallum et al. 1976](#); [Naldrett & Cabri 1976](#); [Naldrett & Duke 1980](#); [Piispanen & Tarkian 1984](#)). Estas fases están presentes en Aguablanca, muchas veces encajadas en pirita, y se podrían haber formado por exsolución, especialmente cuando aparecen incluidos en sulfuros a modo de cristales alargados paralelos.

En el gossan de Aguablanca la esperrilita es la fase menos alterada, mientras que los bismutotelururos de PGE aparecen casi siempre oxidados. Esta durabilidad de la esperrilita se ha observado en muchos depósitos, como en los de tipo placer ([Weiser 2002](#)), donde la esperrilita resiste la alteración y erosión. En los horizontes de alteración ricos en PGE del *Great Dyke* de Zimbabue, [Oberthür & Melcher \(2005\)](#) también observaron que la esperrilita se mantenía inalterada mientras que los telururos y bismuturos de PGE eran alterados a óxidos pobres en Bi y Te. [Salpéteur et al. \(1995\)](#) describió el desarrollo de *nuggets* de Pt₃Fe y aleaciones de Pd en suelos ferralíticos del W de Adriamena (Madagascar) y observó que, de la gran variedad de PGM de Pt y Pd presentes en el protolito, la esperrilita había sido el único PGM capaz de sobrevivir en las zonas más superficiales de oxidación. Por otro lado, [Melcher et al. \(2005\)](#) identificaron esperrilita alterada en los depósitos detríticos de Bushveld. Este mineral presentaba una primera zona de transición a un óxido de Pt-Fe seguido de un halo externo de Pt puro, sugiriendo así que la esperrilita también puede ser alterada en condiciones supergénicas. [Augustithis \(1965\)](#) y [Ottemann & Augustithis \(1967\)](#) notaron la gran resistencia de la esperrilita en las lateritas sobre rocas ultrabásicas de Yubdo (Etiopía), pero observaron que ésta también puede ser fracturada y segregada durante la alteración, representando así una fuente de Pt. Esta situación se repite en Aguablanca, donde la esperrilita está siendo alterada y presenta bordes y núcleos corroídos, reflejando una cierta liberación del Pt; primero, a la escala de grano, con zonas más enriquecidas en Pt que después es liberado a los óxidos de Fe encajantes. Este estudio también ha mostrado que la esperrilita es mucho más resistente que los otros PGM y persiste en el gossan, pero es finalmente disgregada y el Pt liberado es segregado, especialmente en los puntos en los que la oxidación ha sido más intensa.

➤ PGM oxidados

Los óxidos de PGE son los PGM más abundantes en el gossan de Aguablanca. El estudio de este tipo de minerales es relativamente reciente, pero se han documentado en la zona de alteración de rocas máficas y ultramáficas ricas en PGE de una gran variedad de complejos (e.g. [Augé & Legendre 1994](#); [Bowles 1986, 1988, 1995](#); [Fletcher et al. 1995](#); [Jedwab et al. 1993, 1995](#); [Orberger et al. 1988](#); [Prichard et al. 2001](#); [Salpéteur et al. 1995](#)). El proceso de formación de los óxidos e hidróxidos de PGE durante la alteración de baja temperatura y meteorización es poco conocido. Por ejemplo, [Prichard et al. \(1994\)](#) sugirieron la formación de los óxidos de PGE en las ofiolitas de las Islas Shetland (Escocia) en etapas muy tardías, probablemente supergénicas. [McDonald et al. \(1999b\)](#) dedujeron el origen de los óxidos de PGE en las lateritas de Madagascar

a partir de los PGM previos que habían estado sometidos a periodos secos y húmedos por variaciones estacionales del nivel freático.

En el depósito de Aguablanca la oxidación de los PGM es tardía y se limita a los afloramientos de gossan. Todos los óxidos e hidróxidos de PGE parecen derivar de los PGM previos, desarrollando pseudomorfos que suelen conservar pequeños relictos de los precursores. El proceso de oxidación de los PGM en este gossan tiene lugar en varias etapas, con los PGM mostrando más oxígeno en su composición a medida que avanza la alteración. Esto se refleja texturalmente, pero también en la estequiometría de las fases analizadas. Así, los óxidos de Pt formados en estadios tempranos son fases del tipo "Pt₂O", con menor concentración de oxígeno que las de tipo "PtO", "PtO₂" y "Pt₃O₄", formadas posteriormente. Igualmente, primero se formarían las especies de tipo "PdO" que evolucionan después a fases de tipo "PdO₂" y "Pd₃O₄".

Los óxidos más comunes en el gossan de Aguablanca tienen importantes concentraciones de Pt y Pd. En los estadios iniciales de oxidación los minerales presentan una morfología euhedral-subhedral, aparecen fracturados, y es frecuente que presenten lineaciones de material menos alterado (en general rico en Pt). Las fases de Pt parcialmente oxidadas son abundantes en el gossan, mientras que los óxidos de Pd son menos estables y parece que sólo resisten la alteración cuando están protegidos por cuarzo adyacente. Los minerales fuertemente oxidados suelen tener un hábito más redondeado y una apariencia moteada. Se trata de óxidos de PGE relativamente pobres en Bi y Te, denotando una pérdida parcial de estos elementos durante la oxidación. La única excepción se da en las fases variablemente oxidadas que forman halos de alteración alrededor de los bismutotelururos. El mayor alcance de la oxidación de los PGM viene reflejado por la formación de los hidróxidos de PGE.

8.2. Dispersión de los PGE en el Gossan de Aguablanca

Los óxidos de PGE son finalmente disueltos, dispersando los PGE en la goethita, hematites o relictos de silicatos circundantes. El Pt y Pd son liberados inicialmente en halos difusos alrededor de los relictos de PGM precursores y luego en masas irregulares de óxidos de Pt-Pd y ricos en Fe/Cu. Además pueden ser distribuidos a mayores distancias, apareciendo como trazas en las fases ferruginosas del gossan, según ha mostrado el análisis con ablación láser. Los óxidos e hidróxidos de Fe (y de Mn) también han sido descritos como buenos receptores de Pt y Pd en la zona de oxidación de sulfuros en el *Great Dyke* (Zimbabwe) (Oberthür & Melcher 2005; Locmelis et al. 2010). En Aguablanca se han localizado muchos más minerales de PGE en las muestras correspondientes al *Lower Gossan* comparado con las del *Upper Gossan*, lo que sugiere que los PGE han sido más intensamente disgregados y redistribuidos en las zonas superficiales del perfil de oxidación.

➤ Movilidad de los PGE y Cu

Todos los estudios referentes a la movilidad de los PGE concluyen que el Pd es más móvil que el Pt durante los procesos de alteración hidrotermal y supergénica (e.g. Cook & Fletcher 1994;

Evans et al. 1994; Fuchs & Rose 1974; Loucks 1978; Oberthür et al. 2003; Prichard & Lord 1994; Salpéteur et al. 1995; Seabrook et al. 2004; Traoré et al. 2006), como también se ha visto que sucede en el depósito de Aguablanca. La movilización postmagmática de estos elementos, y la mayor dispersión del Pd frente al Pt, quedaban reflejadas en la variabilidad de los ratios (Pt+Pd)/(IPGE) y Pt/Pd a través del perfil de alteración estudiado (**Tabla 4**). La relativa débil correlación registrada entre los elementos calcófilos y los PGE parece indicar: (i) una distribución inicial de estos metales, probablemente originada por los procesos hidrotermales que afectaron a las menas primarias (como también corroboraron Piña et al. 2008); y (ii) una distribución posterior, tras la descomposición de los sulfuros y PGM presentes durante la alteración supergénica.

La diferente movilidad del Pt y Pd también queda reflejada en la propia mineralogía. Los minerales de Pt (como esperrilita y moncheita) resisten bien la alteración del gossan e indican una escasa removilización del Pt. Los análisis de LA-ICP-MS también han mostrado que las concentraciones de Pt distribuido en los óxidos del gossan son menores que las de Pd y siempre localizadas en zonas espacialmente relacionadas con los relictos de sulfuros. Por el contrario, no se ha encontrado ni un sólo mineral *end-member* de Pd inalterado en el gossan, ya que este elemento forma parte de todos los óxidos de PGE secundarios. Los análisis de LA-ICP han mostrado además que el Pd (habitualmente acompañado por Bi y Te) aparece ampliamente distribuido a través de todas las generaciones supergénicas de óxidos de Fe, incluidas las más tardías.

La completa ausencia de Cu en los PGE-óxidos del *Upper Gossan* comparado con los del *Lower Gossan* sugiere que el Cu ha sido más intensamente lavado en las zonas superficiales. La oxidación en condiciones ácidas a neutras, típicas de gossan goethíticos-hematíticos, se considera favorable para la liberación de los elementos más móviles, como es el Cu, y en menor medida el Ni (e.g. Garrels & Christ, 1965; Smith & Huyck 1999; Thornber 1985; Williams 1990). Como se veía en la **Fig. 25**, estas condiciones apuntan a un campo de estabilidad restringido para Cu (<Ni), con una tendencia más favorable a la dispersión o lixiviación de estos metales base. Las fases secundarias de PGE en Aguablanca presentan una menor concentración de Ni, la cual además está más equilibrada entre el *Upper* y el *Lower Gossan* en comparación con el Cu. Aunque habría que esperar un comportamiento muy similar para Ni y Cu (ambos aparecen distribuidos en las distintas generaciones de goethita), los análisis de microsonda sugieren que el Ni ha quedado más preferentemente fijado en la goethita en comparación con el Cu (**Tabla 2**).

8.3. Aleaciones de PGE vs. Óxidos de PGE. Estado de la cuestión.

Como se ha descrito previamente, los PGM observados en el gossan de Aguablanca consisten en una gran variedad de óxidos más que aleaciones de PGE. Lo mismo ocurre con los metales base como Ni o Cu, que aparecen sobre todo en los óxidos de Fe. Sin embargo, las aleaciones de PGE y las de los metales base asociados han sido ampliamente documentadas en ambientes supergénicos de tipo placer o lateritas. Todavía hoy se debate si estas aleaciones se pueden formar en ambientes de baja temperatura o son derivadas de los eventos magmáticos o hidrotermales previos. A continuación se presenta brevemente cómo se forman estas aleaciones de PGE en los

distintos ambientes naturales y su ausencia en ambientes de intensa oxidación, como es el caso que representa el gossan de Aguablanca.

➤ Aleaciones tempranas de PGE magmáticas e hidrotermales

Las aleaciones magmáticas de alta temperatura tipo Os-Ir, Os-Ir-Ru y Pt-Fe, son muy frecuentes como inclusiones en cromo-espinelas de muchos complejos ofiolíticos (e.g. Augé 1985, 1988; Harris & Cabri 1991; Melcher et al. 1997), en las intrusiones máficas-ultramáficas del cinturón de rocas verdes de Bird River, Manitoba (Talkington et al. 1983), o en los complejos tipo Alaska (e.g. Garuti et al. 2002), aunque en este último caso han sido interpretadas también como hidrotermales. Se cree que los fluidos hidrotermales de alta temperatura tardimagmáticos han podido formar las aleaciones Pt-Fe en las *pipes* ultramáficas discordantes que cortan los horizontes Merensky y UG2 en el Complejo Bushveld (e.g. Von Gruenewaldt 1979; Stumpel & Rucklidge 1982; Kinloch & Peyerl 1990; Cawthorn et al. 2002b).

➤ Aleaciones de PGE y metales base asociados a serpentización

Muchas aleaciones de PGE y metales base se forman en condiciones reductoras de menor temperatura, asociadas a procesos de serpentización que provocan la inestabilidad de los sulfuros y PGE (Bai et al. 2000). Por ejemplo, la desulfurización de laurita (RuS₂) para formar aleaciones ricas en **Ru** durante la serpentización ha sido descrita por Stockman & Hlava (1984) en las cromititas de Josephine (S de Oregón, EE.UU.), en el macizo de Ronda en España (Torres-Ruiz et al. 1996), o en el complejo de Vourinos en Grecia (Garuti & Zaccarini 1997). Las aleaciones de **Pt** y **Pd** formadas durante la serpentización son muy frecuentes en general en ofiolitas (Corrivaux & Laflamme 1990; Garuti et al. 1997, 2002; Prichard et al. 1994; Prichard et al. 2008; Prichard & Tarkian 1988; Tarkian et al. 1996). En intrusiones ígneas estratificadas, los arseniuros, antimonuros y telururos de PGE han sido modificados *in situ* por la alteración postmagmática para producir aleaciones Pt-Fe, Pd-Sn-Cu, Pt-Cu, Pt-Ni y Pt-Au en el caso de Río Jacaré, Brasil (Sá et al. 2005) y aleaciones de tipo Pt-Fe en la intrusión de Jinbaoshan, SW China (Wang et al. 2008). Igualmente, se han documentado aleaciones de PGE ricas en metales base como **Ni-Fe**, **Co-Fe** y Fe o Cu nativos asociados con la serpentización de rocas ultramáficas por ejemplo en la intrusión de Muskox (Canadá) o las ofiolitas de Josephine (Oregón) (e.g. Chamberlain et al. 1965; Dick 1974).

➤ Aleaciones de PGE en lateritas y depósitos aluviales

Las aleaciones ricas en Pt como granos aislados o como *nuggets* (pepitas) son muy frecuentes en placeres de tipo eluvial y aluvial (e.g. Cabri et al. 1996; Weiser 2002). El origen heredado o supergénico de esas pepitas es muy debatido, y una parte importante de los estudios realizados en ambientes lateríticos y aluviales defienden su crecimiento a favor de procesos de acreción secundaria, o incluso sugieren su completa formación *in situ*.

En cuanto a los **depósitos eluviales**, [Ottemann & Augustithis \(1967\)](#) plantearon que los *nuggets* de Pt-Fe y Os-Ir-Pt identificados en las lateritas de Yubdo (Etiopía), de aspecto anguloso y sin evidencias de transporte mecánico, representaban "concreciones de elementos" formadas *in situ*, bien durante etapas tempranas de alteración o durante la lateritización de las rocas ultrabásicas; [Cabri & Harris \(1975\)](#), y más recientemente [Evstigneeva et al. \(1995\)](#), han rebatido su origen supergénico. [Bowles \(1986, 1988, 1995\)](#) describió la presencia de grandes pepitas de Pt-Fe y aleaciones Os-Ir, de caras cristalinas sin signos de abrasión, así como delicados crecimientos en placas en laurita (RuS₂)-erlichmanita (OsS₂) en las lateritas de la intrusión de Freetown (Sierra Leona). Estas fases no se habían observado en las rocas anortosíticas infrayacentes, por lo que propuso su formación *in situ* en las cubiertas lateríticas. [Travis et al. \(1976\)](#), [Fletcher et al. \(1995\)](#) y [Traoré et al. \(2006\)](#) sugirieron que los procesos de disolución, transporte, reconcentración y recrecimiento de los PGE pueden tener lugar en el ambiente supergénico, formando concentraciones de PGE en aleación a partir de grandes volúmenes de roca del subsuelo. [Evans et al. \(1994\)](#) concluyeron que los sulfuros y bismutoteluros de PGE en la zona de meteorización del *Great Dyke* (Zimbabue) fueron alterados *in situ* para dar lugar a la formación de aleaciones Pt-Fe y Pt-Pd como resultado del lavado progresivo de S, Bi y Te por acción de las aguas meteóricas.

Por otro lado, las asociaciones de PGM en los **depósitos aluviales** suelen estar dominadas por aleaciones de Pt-Fe, Os-Ir (\pm Ru) y/o esperrilitas (e.g. [Bowles 1990](#); [Cabri et al. 1996](#); [Cabri & Feather 1975](#)), mientras que los sulfuros, arseniuros, antimoniuros, telururos y bismuturos de PGE aparecen típicamente asociados a la roca fuente de los PGE más que en los propios placeres (e.g. [Feather 1976](#); [Oberthür et al. 2003, 2004, 2005](#)). La controversia sobre el origen de las pepitas de PGE en las lateritas es similar a la que se plantea para los depósitos aluviales.

Basándose en la morfología y geoquímica de las pepitas aluviales, muchos autores han sugerido su formación a alta temperatura con un posterior transporte de los PGM hasta los placeres ([Augé & Legendre 1992](#); [Cabri et al. 1996](#); [Hagen et al. 1990](#); [Malitch & Thalhammer 2002](#); [Nixon et al. 1990](#); [Weiser & Bachmann 1999](#)). De la misma manera, las aleaciones de Pt (Fe-Cu-Ni) de los sedimentos al este de Bushveld, formadas durante el proceso de serpentización, se cree que fueron posteriormente erosionadas para formar parte de los placeres, ya que estas no presentaban evidencias de recristalizaciones o crecimientos tras el transporte ([Melcher et al. 2005](#); [Oberthür et al. 2004](#)). Las aleaciones de Pt-Fe y esperrilitas en el Río Makiwiro, cerca del *Great Dyke* (Zimbabue), también se interpretan como derivadas de PGM inestables y depositadas por el flujo del agua en condiciones de baja temperatura ([Oberthür et al. 2003](#)).

Contrariamente, [Cousins & Kinloch \(1976\)](#) propusieron la formación de PGM secundarios en placeres por la liberación de los PGE de los sulfuros de metales base durante la serpentización o meteorización, y su lixiviación como fases coloidales para posteriormente acrecer como aleaciones de PGE. Por ejemplo, [Bowles \(1988\)](#) encontró pepitas aluviales de Pt asociadas a la intrusión de Sierra Leona de mayor tamaño que los que había encontrado en la laterita, sugiriendo su acreción en el placer. [Jedwab \(1995\)](#) describió Pt nativo y potarita (PdHg) aluviales en los placeres de Serro (Minas Gerais, Brasil). [Angeli \(2005\)](#) y [Cabral et al. \(2007\)](#) concluyeron que eran pepitas de Pt-Pd con zonaciones botroidales y halos externos enriquecidos en Pt que sugerían

un lavado selectivo de metales en el ambiente supergénico; contrariamente a [Fleet et al. \(2002\)](#), que defendían su formación a partir de fluidos hidrotermales de baja temperatura y no mediante la alteración supergénica. [Mardock & Baker \(1991\)](#) estudiaron los PGM en los placeres de Goodnews Bay (Alaska), los cuales describían texturas relacionadas con procesos de lavado y cristalización. Encontraron menas primarias con signos de meteorización mecánica y la subsecuente acreción de PGM microcristalinos, en este caso evidenciando la herencia de los PGM pero también la acción de procesos de crecimiento secundario.

Como apuntaban [Melcher et al. \(2005\)](#), es muy probable que estas pepitas sean el resultado de distintos procesos y que sus características químicas y texturales se puedan explicar por la combinación de procesos primarios y secundarios. Así, parece lógico pensar que su evolución pueda depender de las características del medio supergénico al que estén sometidos los PGM originales en cada caso.

➤ Óxidos de PGE en Gossans – Aguablanca

Hay muy pocos estudios mineralógicos de PGM en ambientes supergénicos de tipo gossan, pero todos evidencian una tendencia similar a la observada en Aguablanca, con la formación de óxidos en vez de aleaciones de PGE o *nuggets*. Por ejemplo, el gossan desarrollado sobre las rocas ultrabásicas de la Isla de Zabargad (Mar Rojo), preserva algunos sulfuros y telururos de Pt que han resistido parcialmente la oxidación, pero son más frecuentes los óxidos de Mg-Cr-Fe-Pt y ioduros neoformados ([Jedwab 1992, 1995](#)).

Los PGM identificados en el gossan de Aguablanca muestran cómo los PGM heredados, una vez liberados de los sulfuros, pueden oxidarse parcialmente y después formar óxidos e hidróxidos de PGE durante las distintas etapas de alteración supergénica. Este proceso va seguido de la dispersión de los PGE (especialmente Pd y Pt) a través de las distintas generaciones de óxidos de Fe. Por tanto, en el ambiente de formación del gossan, la secuencia de alteración sería la del desarrollo de óxidos de PGE en vez de aleaciones de PGE, tal como se observa en lateritas o depósitos aluviales.

Parece probable que el balance alteración-erosión en un depósito pueda afectar a la dispersión de los PGM desde una concentración primaria para formar un placer. Es decir, en un ambiente muy erosivo, es más factible que los PGM puedan ser transportados directamente desde la fuente hasta los puntos de formación de placeres, preservándose durante el transporte la esperrilita y las aleaciones primarias de PGE que son más resistentes. En ambientes menos erosivos, donde domine el proceso de alteración química y oxidación (como sucede en Aguablanca), muchos de los PGM son oxidados y distribuidos entre los óxidos de Fe. En este escenario, parece que sólo la esperrilita es durable frente a los otros PGM primarios, y podría ser erosionada directamente a un depósito de tipo placer en el caso hipotético de que el gossan de Aguablanca fuese finalmente movilizado por procesos superficiales naturales. Así, parece que los PGM de alta temperatura, aquellos originados por procesos de serpentización, e incluso la esperrilita, podrían ser alterados cuando el proceso de oxidación en el gossan domine sobre el de erosión. Como ha mostrado este

estudio, parece que la alteración de los PGM en un gossan podría representar un paso intermedio en la transición de los PGM ígneos y su posterior concentración en placeres.

9. CONSIDERACIONES FINALES

La zona de gossan representa el frente de alteración de sulfuros con mayor desarrollo en el depósito de Aguablanca. Por encima de la mineralización fresca tan sólo se distingue una estrecha zona de *violárita-pirita*, y en la mayor parte del depósito, parece tener lugar una transición directa de los sulfuros a los compuestos de Fe estables. Se trata por tanto de una montera de Fe de naturaleza fundamentalmente autóctona, en ocasiones asociada a fracturas. Los afloramientos de esta montera son irregulares y de escasa potencia, y se limitan fundamentalmente a aquellas zonas del depósito donde aparece la mineralización semimasiva. Sin embargo, desde un punto de vista textural, mineralógico y geoquímico, se trata de una formación relativamente madura (especialmente en las zonas superficiales). Por un lado se han descrito frecuentes facies y microfacies típicas de gossans Ni-Cu-(PGE), sobre todo texturas de pseudomorfismo. La mineralogía dominante (goethita, hematites y *limonita*) es constante y estable, aunque revela un proceso de reemplazamiento de la roca encajante en diferentes etapas que suponen una pérdida progresiva de metales base. La geoquímica del gossan encaja en los rangos habituales descritos para los gossan tipo Ni-Cu-(PGE), con una elevada concentración de Ni, Cu y PGE.

El estudio de las fases portadoras de PGE y trazas de PGE en los óxidos/hidróxidos de Fe ha revelado una secuencia gradual de liberación de los PGE durante el proceso de oxidación. Se han documentado las distintas etapas de alteración de los PGM originales, con los minerales de Pt (especialmente la *esperillita*) descomponiéndose de forma más lenta que los minerales de Pd. Los PGM son fracturados y oxidados en etapas, aunque es frecuente que los óxidos de PGE formados preserven pequeños relictos de los minerales precursores. Posteriormente, los PGE son distribuidos a través de los óxidos de Fe, incorporándose a las distintas generaciones de óxidos e hidróxidos e incluyendo al material más tardío que rellena venas o huecos. No hay evidencias de la recristalización de óxidos de PGE en nuevas posiciones, y en todos los casos, las fases secundarias de PGE parecen pseudomorfizar relictos de PGM originales. Los PGM son mucho más abundantes en las zonas más bajas y menos alteradas del perfil de oxidación (*Lower Gossan*) frente a las zonas más superficiales y alteradas (*Upper Gossan*). Se ha comprobado que el Pd es más móvil que el Pt, y que el resto de PGE (Rh > Ir > Ru y Os) en ambas partes del gossan. El Bi y Te, que en general acompañan al Pd, y especialmente el Cu, también presentan una removilización importante en el gossan. Los óxidos de PGE ricos en Cu identificados se limitan básicamente a la parte baja del gossan, sugiriendo que el Cu es muy móvil y ha sido lavado de los PGM en las zonas de alteración intensa.

Este estudio muestra en detalle cómo los PGM son alterados en un gossan para producir óxidos de PGE en vez de aleaciones, describiendo una parte del ciclo de los PGE en el ambiente supergénico. Por tanto, contribuye a la investigación de los procesos que afectan a la movilidad de los PGE y elementos asociados en el medio superficial.

CONCLUDING REMARKS

The gossan zone represents the most evolved weathering front resulted from the alteration of Ni-Cu-(PGE) sulphides at the Aguablanca deposit. A narrow transition zone may develop over the fresh mineralization, in which primary sulfides are replaced by secondary sulfides (*violarite-pyrite zone*). However, the profile lacks a well-defined supergene enrichment zone below the water table, and the above carbonate and sulphate zone, if present, is very limited and it is mainly dominated by malachite. Therefore, it is likely that secondary sulphides transform directly to the stable Fe compounds that constitute the gossan in the great part of the deposit. The gossan zone is not profuse either, and appears as irregular outcrops restricted to the sub-/surficial areas of the deposit where semimassive sulfides occur. Consequently, this zone shows a main autochthonous character although the ferruginous material may appear filling fractures occasionally. Overall, the gossan is rather mature from a textural, mineralogical and geochemical point of view, especially at the shallowest areas (*Upper Gossan*). The geochemistry of the gossan concurs with that described for other Ni-Cu-(PGE) gossans worldwide and thus includes a relative high PGE concentration.

The study of the PGE-bearing phases and trace PGE in the Fe-oxides has revealed a sequence of PGE release during the gossan formation. The stages of alteration of original PGM have been documented with Pt-bearing PGM, especially sperrylite, breaking down more slowly than Pd-bearing minerals. PGM are fractured and oxidized in steps with relict PGM being preserved in the oxidized compounds in most cases. There is no evidence for the recrystallization of PGE-oxides in new sites within the gossan. Then the PGE are dispersed into Fe-oxides especially along vein edges and along junctions between different generations of Fe-oxides and oxyhydroxides. PGM are much more abundant in the *Lower*, less weathered gossan than in the *Upper Gossan*. Pt has been shown to be less mobile than Pd and the associated Bi and Te in both parts of the gossan. Cu-bearing PGE-oxides are more abundant in the *Lower Gossan* than in the *Upper Gossan* suggesting that Cu is also more mobile and has been removed from PGM in the *Upper Gossan*.

This study shows in detail how PGM are weathered in a gossan to produce PGE-oxides rather than alloys and so describes a part of the PGE cycle in the surface weathering environment. It adds to the understanding of the processes that affect the mobility of PGE and related elements in the surface environment.



CAPÍTULO VI

Conclusiones

Conclusions

CONCLUSIONS

1. The Aguablanca supergene domain shows a limited thickness compared to other Ni-Cu-(PGE) sulphide deposits. In this case, (i) the mineralization is exposed locally to the atmospheric agents, (ii) the action of the environmental parameters is moderate, (iii) the geomorphology is to a certain extent unfavorable for a deep alteration (in spite of the subvertical disposition of the orebodies), and (iv) the resistance of the host parent rocks to weathering is rather high. Thus, the weathering front throughout the Aguablanca mineral reserve does not exceed 30 m deep (as maximum) from the surface, except in fault zones that allow deeper alteration. Even so, the different supergene environments developed at surface (**gossan s.s.** and adjacent **soil profiles**) can be considered as relatively mature and meet diagnosis criteria for the recognition of the sulphide Ni-Cu-(PGE) mineralization at depth.

2. Four correlated, low-temperature processes can be distinguished at the Aguablanca mineral reserve:

(i) **Progressive alteration of sulphides *in situ***. This has led to the formation of gossan outcrops overlying those areas of the deposit where the semimassive mineralization occurs. The Aguablanca gossan is rather mature based on its mineralogy and geochemistry, particularly in the most exposed parts (*Upper Gossan*). However, the typical weathering fronts resulted from the alteration of Ni-Cu-sulphides at depth are here poorly developed. These appear as badly defined fronts lacking lateral continuity throughout the mine site. A narrow "transition zone" is observed beneath the fresh mineralization and it is characterized by different stages of transformation of primary Fe-Ni-Cu-sulphides to secondary sulphides (*violarite-pyrite zone*). Sulphides seem to be almost directly transformed to stable Fe-compounds in most parts of the deposit (Fe-oxides and oxyhydroxides). Neither a secondary enrichment zone *s.s.* nor sulphate or carbonate-rich zones *s.s.* have been identified. The presence of sulphates is transitory; these are mainly soluble Fe-, Cu- or Ni-rich sulphates associated with exposed relic sulphides. Carbonate-rich areas observed occasionally are mainly composed of malachite.

(ii) **Chemical and physical weathering of the host rocks** surrounding the orebodies. These processes have formed rather evolved lithic soil profiles overlying the fresh rocks, which are

usually less than 4 m thick and show fine horizons in the *Solum*¹. These regoliths² are to some extent similar to silicate-nickel lateritic profiles. This is, they show a Ni-Cu-enriched subsurficial B_{tg} argic horizon (≤ 40 cm thick) equivalent to a *clay-mottled zone*, but they lack a surficial ferruginous cover of the *duricrust* type; this is, with iron concretions. The parent material, the environmental conditions, and the physicochemical properties of the profiles, avoid their classification as laterites *s.l.* or other type of *regolithic ironstones*. Deep *ferricretes* suggesting the presence of *paleo-gossans* were not observed either. Therefore, these are soil profiles in a strict meaning, which appear highly enriched in Ni and Cu at specific points across the landscape due a geologic anomaly beneath.

(iii) Geochemical dispersion of base-metals throughout the regoliths formed around the orebodies. This process might be partially limited by the neutralizing effect of the host rocks. However, the slope and the dissemination of patchy sulfides towards the outer parts of the orebodies greatly drive this process. In any case, it can be regarded as a short-range dispersion since it does not exceed 0.7 km from the orebodies (as estimated by the soil geochemistry).

(iv) Fixation of base-metals (± PGE) in the regoliths. Particularly, by the sheet silicates accumulated within the subsurficial B_{tg} horizon or filling fissures that cross-cut the altered gabbroic rocks underneath. Iron oxides, carbonates, or organic matter, which would compete against the sheet silicates for the metals capture, are less frequent in the soil profiles depth.

3. Lithic soil profiles formed by weathering of the rocks around the Aguablanca orebodies show differences in both the horizonation sequence and the base-metal content.

Two types of soil orders have been distinguished: (i) *Eutric Leptosol-Regosol* within barren or low-grade areas, which show poorly developed profiles of the ACR type, and (ii) *Epigleic Luvisol* within those areas affected by the mineralization, which are more evolved profiles of the ABCR type. The differences between these two soil orders rely largely on both the composition of the parent gabbro and their location in relation to the mineralization (and the adjacent gossan outcrops). Thus, they allow not only to discriminate the ore-grade areas but also to estimate the range of metal dispersion near the mine site.

Some of the environmental parameters that affect the soil formation (*i.e.* climate, organisms, relief, and time) are relatively suitable for edaphization at Aguablanca and so the soils developed are mostly influenced by the parent material. Regoliths show an intermediate degree of alteration due to the resistant nature of the gabbros and form residual soil horizons. Thus, the soil mineralogy is dominated by primary inherited igneous and hydrothermal relict minerals although it includes secondary phases, especially sheet silicates. With regard to the physicochemical properties, these are neutral soils except near the surface where the horizons turn slightly acid.

¹ **Solum.** A set of horizons that are related through the same cycle of pedogenic processes; the A, E, and B horizons (*Soil Science Glossary Terms Committee, 2008*).

² **Regolith** is the unconsolidated mantle of weathered rock and soil material on the earth's surface; loose earth materials above solid rock (*Soil Science Glossary Terms Committee, 2008*). It includes the C horizon above fresh rocks.

They have a *sandy loam* texture at its base that becomes *clay loamy* or *clayey* towards the medium-upper parts of the profiles. The presence of salts, carbonates, and free- or amorphous-iron is limited and rather constant downprofiles whereas the abundance of organic matter, humidity, and available water, is higher and more variable. The cation exchange capacity and the degree of base saturation are noteworthy properties of these profiles because of the high content in clay minerals.

From an exploration point of view, a key feature of these soils is the occurrence of a **B argic horizon** overlying the altered gabbroic lithologies throughout ore-grade areas of the deposit. This horizon is highly enriched in base-metals compared to the rest of the horizons downprofiles (up to 1.6 wt.% Ni+Cu; ~ 300 ppb PGE), and has distinctive physicochemical properties as:

(i) a clay texture; greatly enhanced by the accumulation of eluvial and illuvial clay minerals that form common pressure or illuvial *cutans*³ in soil aggregates. The clay fraction represents up to 56% of the total mineralogy in the B horizon;

(ii) high cation exchange capacity (up to 56.3 cmol_c/Kg) and humidity (> 35%);

(iii) temporary hydromorphism⁴, which results on both a greenish coloring of the horizon and gleic or stagnic properties (more reducing conditions than usual).

These properties have greatly contributed to a secondary Ni-Cu-enrichment of the subsurficial B soil horizon, even far away from the orebodies. It acts as a natural geochemical barrier and can be considered a guide to mineralization in the Aguablanca area.

⇒ This part of the research has shown that weathering and leaching of ore deposits can release anomalous concentrations of heavy metals to soils. The leached heavy metals may spread outwards and create a dispersion halo in the soil even larger than the deposit itself. The study of specific subsurficial horizons along the soil profiles like the Aguablanca B horizon arises as an effective tool for targets detection during soil surveys.

4. The mineralogical redistribution of Ni-Cu-(PGE) observed throughout the Aguablanca regolithic profiles has revealed that sheet silicates play a major role in retaining base-metals during weathering in ore-grade areas of the deposit.

Mineral chemistry of soil horizons shows that both the inherited phyllosilicate fraction (chlorite > phlogopite >> talc) and the secondary clay fraction (serpentine > corrensite > smectite > vermiculite) host high and irregular Ni-Cu contents (up to 44 wt.% NiO and 9 wt.% CuO). Among these minerals, the nickeliferous clinocllore and the associated nepouite act as the main natural filters for base-metals (±PGE). It has to be mentioned that traces of Pt and Pd were

³ **Cutan** is a modification of the texture, structure, or fabric at natural surfaces in soil materials due to concentration (illuviation) of particular soil constituents (e.g. clay, silica, sesquioxide, manganese, ferromanganese, soil organic matter or carbonate), or in situ modification of the plasma (*Soil Science Glossary Terms Committee, 2008*). Illuviation cutans are here referred to clay films, coatings of oriented clay on the surfaces of soil aggregates, mineral grains, or lining pores. Pressure cutans refer to slickensides in clayey soils.

⁴ **Hydromorphism** is considered as a permanent or temporary state of water saturation in the soil associated with conditions of reduction (edafologia.ugr.es).

detected rarely at the HRTEM scale in anhedral massive particles associated with weathered chlorites filling fractures. Although this needs to be further investigated, preliminary results strongly suggest that sheet silicates may be also acting as scavengers of PGE in the Aguablanca weathering domain. Other residual Fe-Mg-silicates within the ore-grade soil profiles do not retain significant Ni or Cu contents (< 0.3 wt.% NiO, CuO). Besides, analogous sheet silicates in the underlying fresh rocks, and through the low-grade soil profiles, all showed negligible Ni or Cu contents. These observations point out that: (i) the occurrence of Ni-Cu-bearing sheet silicates is restricted to the supergene domain in ore-grade areas of the Aguablanca deposit, and (ii) sheet silicates became metal-enriched during weathering at low temperature conditions; possibly by means of percolating solutions progressively loaded with Ni²⁺ and Cu²⁺ ions released from the ore dissolution.

Ni-Cu-containing sheet silicates at Aguablanca all reflect structural and chemical modifications resulted from low temperature alteration processes. These deviations denote their low stability, but are critical for the incorporation of Ni and/or Cu. Two metal-retention mechanisms have been recognized at the grain scale, based on the TEM study performed:

(i) Structural occupancy: Ni²⁺ and Cu²⁺ ions from groundwater solutions fill octahedral positions in the structure of sheet silicates (replacing Mg²⁺ and Fe²⁺ mainly), particularly in the newly formed clay minerals.

(ii) Formation of Ni- and Cu-rich nanoparticles: Profuse submicroscopic native Cu- and minor intermetallic Ni-(Cu-Fe)-particles have been observed associated with sheet silicates. **Native Cu inclusions** lie in the expanded interlayer regions of the subtly altered inherited sheet silicates, where newly host clay minerals are formed (mainly smectite, vermiculite and corrensite). It seems that Cu was introduced, possibly as Cu⁺ ions, by penetration of a fluid along the interlayers. Octahedral Fe²⁺ of the host sheet silicates arises as the most suitable reducing agent to produce pure native Cu. On the other hand, **Ni-(Cu-Fe)-rich particles** seem to be restricted to the late nepouite (Ni-lizardite) and occur randomly distributed along the edges of regular serpentine laths. This suggests their origin via reduction during the progressive growth of the serpentine, perhaps enhancing the reducing conditions at the grain scale.

The trend of metal retention observed shows that Cu is mainly retained as native Cu particles within altered domains of almost all the sheet silicates identified, especially in those minerals filling open fissures. Weathered chlorite within fractures represents the major Cu sink through the Aguablanca soil profiles (up to a 9 wt.% CuO). Conversely, Ni is mainly bounded to the structure of phyllosilicates, particularly in late phases like serpentine. This serpentine contains up to 1.95 atoms per formula unit of structural Ni besides the Ni-rich particles, but hardly anything of Cu, which could have been already immobilized during the serpentine growth. This serpentine resembles rather pure nepouite and might represent a very early stage on the formation of garnieritic compounds in Ni-rich supergene environments.

⇒ This study has evidenced: (i) the strong influence of the local weathering conditions once base-metals are liberated. These may produce a selective distribution of Ni and Cu between sheet

silicates, and affect the mode and timing of these metals retention; (ii) the importance, from an environmental and mining approach, of study the real distribution of base-metals in sheet silicates. The formation of metallic or intermetallic compounds may represent a large part of the metals captured (even more than those structurally bounded), as shown in Aguablanca.

5. The Ni-Cu-PGE-Gossan formed in the base-metals source areas at Aguablanca shows the following relevant features, characteristic of ferruginous mantles covering Ni-Cu-mineralizations:

(i) **Autochthonous formation and reduced size.** The gossan occurs mostly as irregular and relatively thin outcrops (usually ≤ 3 m thick) of native iron oxides over the Aguablanca mineralization, especially in the southern orebody. Occasionally, it may fill fractures as a *leakage gossan*. There are no evidences of erosion or mechanical transport of material to other areas.

(ii) **Textural facies and microfacies** indicative of a true Ni-Cu-(PGE) gossan. On the scale of field observation, the gossan outcrops shows a variety of colors denoting the diverse phases included, with common banded and filling textures. Several microscopic replica textures are also identified in the iron oxides. Among these, the *boxwork*, *cellular* and *blocky* textures are the most common. Relic minerals preserved in the gossan (*i.e.* PGM, sulphides), may show *beaded*, *atoll* or *skeletal* textures. These are evident indicators of the sulfidic mineralization below.

(iii) **Relative maturity**, as it is possible to discriminate a mineralogical and geochemical vertical zoning in the gossan section. Thus, the gossan has been divided into the more mature *Upper Gossan* and the less evolved *Lower Gossan* beneath.

- **Mineralogical:** Both parts of the gossan are dominated by goethite, hematite and limonitic products. Silicate relicts embedded in the massive goethitic matrix are common along with a great deal of accessory minerals, with PGM as the most remarkable ones. The intricate textural sequence observed suggest that the gossan formation took place in several stages including: (a) intense oxidation, with the formation of indigenous goethite replacing the host rocks; (b) precipitation of the mineral components previously dissolved. This includes new goethite generations as well as Si-Fe-colloidal gels with a significant base-metals content; (c) desiccation and fracturation of previous phases, mainly botroidal goethite; (d) mobilization of internal sediments to form hemathitic or limonitic infillings; (e) local reactivation of leaching conditions, especially where relic sulphides are preserved. A gradual trend of metal loss (Ni, Cu, Co) has been registered from the early to the late Fe-oxides/oxyhydroxides generations. This tendency is more notable in the shallowest part of the gossan.

- **Geochemical:** The Aguablanca gossan is strongly depleted in many major and trace elements, including the REE. Sulphur concentration is low and displays a poor correlation with the base-metals (Ni, Cu, <Co), reflecting a moderate geochemical maturity of this gossan. The geochemistry is within the typical range for Ni-Cu-PGE true gossans, including a high PGE concentration: *Upper Gossan* (1723 ppb), *Lower Gossan* (3418 ppb), and *Gossan in fractures*

(336 ppb). Platinum and Pd are always dominant over Rh and IPGE (Os, Ir and Ru). Besides, a gold concentration of up to ~600 ppb was registered. The variability observed in (Pt+Pd)/(IPGE) and Pt/Pd ratios reflects some post-magmatic mobilization of Pd and Pt, as well as a greater tendency of Pd to be dispersed. The supergene mobilization of PGE has been confirmed after a detailed survey of the PGE-bearing minerals and PGE distribution performed in the samples of the Aguablanca gossan.

⇒ Iron caps formed by the oxidation of Fe-Ni-Cu-sulfide minerals are important guides for the exploration of ore deposits. Hence, the mineralogical and geochemical key features reported for the Aguablanca gossan could be useful in future exploration surveys within the Ossa-Morena Zone. Ore reserves in true (or false) gossans are of a second order importance since mineral transformation in these zones is in general ineffective or very expensive. However, as shown in the Aguablanca gossan, valuable precious metals can be highly concentrated within these formations, even more than in fresh sulphide mineralizations. Although unconventional deposits, gossans like the Aguablanca one should not be ignored as potential PGE resources.

6. The study of PGE in host PGM and as traces in host Fe-oxides/oxyhydroxides of the Aguablanca gossan has allow to document the complete exogenic cycle of PGE within an oxidizing supergene environment. The PGE-grains identified in this gossan show highly variable shapes and sizes (from 2 to 30 μm in diameter) and are associated with Fe-oxides >> relic sulphides > relic silicates. From this study, it can be concluded that:

(i) Pt-arsenides (sperrylite) and Pt-Pd-tellurides (moncheite, members of the moncheite-merenskyite solid solution, michenerite and probable bismuthian-keithconnite) may be preserved as unaltered relic PGM in the gossan. This occurs particularly in the *Lower Gossan* when PGM are included or associated with relic sulphides. Sperrylite arises as the more durable PGM in the gossan (24% total grains). Rh-, Ir-, Ru- or Os-rich phases were not observed in the gossan.

(ii) During the gossan formation, those PGM liberated from sulphides are progressively broken down into smaller fragments. This has favored a sequential formation of oxidized PGE-phases including: *partially oxidized PGM* (3-14 wt.% O₂, Pt > Pd), a wide range of *PGE-oxides* (> 14 wt.% O₂; often Pd > Pt), *PGE-hydroxides*, and patches of *Fe oxides ± PGE*. These phases resist better oxidation within the least altered *Lower Gossan* (> 400 grains identified) than in the *Upper Gossan* (24 grains). The majority of the PGE-oxides appear to have formed from alteration of previous PGM to form pseudomorphs, and often contain relicts of the precursor PGM as inclusions.

(iii) PGE are then released and distributed throughout the Fe-oxides that form the gossan. PGE seem to be dispersed initially in fuzzy halos around relic precursors and through the host minerals, mainly massive goethite. Then, PGE occur as traces further away from their sources and within later generations of Fe-oxides/oxyhydroxides (as confirmed by SEM-EDS and LA-ICP-MS analyses).

Pd and Pt are largely dispersed through the Fe-oxides of the gossan. Rhodium, Ir, and particularly Ru and Os, usually occur close to sulphide relicts and denote a poorer mobility. Among the six PGE, Pd (with Bi and Te), shows the greatest mobility; moreover, it may occur separately from other PGEs within the latest Fe-oxides generations in the *Upper Gossan*. Secondary PGE-minerals with significant Pd or Cu-Ni contents were not detected in the upper parts of the gossan, reflecting the greater dispersion of these elements with the more intense alteration.

⇒ The high Eh-pH regimes deduced for the Aguablanca gossan favor the alteration of PGM to PGE-oxides and hydroxides pseudomorphs with barely any transport of PGE. There is no evidence for the recrystallization of PGE-oxides in new sites and PGE-alloys were not found either. Stability fields for the secondary PGE-bearing phases formed in this gossan are set in pH ~ 4–7 and Eh ~ 0.4–1.0, in which goethite and hematite are also stable phases. Thus, Fe-oxides and oxyhydroxides act as the main scavengers of Pt, Pd, Ni and Cu when these are released from their host minerals. It can be concluded that, as long as oxidation dominates erosion, both the PGM transport and the PGE distribution will be largely limited.

In summary, this thesis describes the main exogenic processes at the Aguablanca deposit and shows how the most valuable elements (Ni, Cu and PGE) can be redistributed during the ore alteration at low temperature conditions. The work provides information about the evolution of the Ni-Cu-(PGE)-sulphides and related PGM in a gossan, which comes in useful for potential future exploitation of base- and precious-metals in supergene environments. Besides, it illustrates the influence of weathering on secondary dispersion and metal-retention processes around main sulphides zones, indicating the most favorable points for the Ni-Cu-immobilization. Thus, diverse criteria for the exploration of Ni-Cu-PGE-rich supergene environments are provided. These may guide the optioning of prospective ground at least on the scale of an individual prospect similar to the Aguablanca deposit. Definitively, this work contributes to the knowledge of natural processes that affect the mobility, distribution and retention of Ni, Cu, and PGE in supergene conditions.





REFERENCIAS

Referencias Bibliográficas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

a

- ÁBALOS B (1989) Structural geology of the Ribera Del Fresno Window (Badajoz-Córdoba Shear Zone). *Rev Soc Geol Esp* **2**: 103-112.
- ÁBALOS B, DÍAZ CUSÍ J (1995) Correlation between seismic anisotropy and major geological structures in SW Iberia: A case study on continental lithosphere deformation. *Tectonics* **14**: 1021-1040.
- ÁBALOS B, GIL IBARGUCHI I, EGUÍLUZ L (1991) Cadomian subduction/collision and variscan transpression the Badajoz-Córdoba Shear Belt (SW Spain). *Tectonophysics* **199**: 51-72.
- AHN JH, XU H, BUSECK PR (1997) Transmission electron microscopy of native copper inclusions in illite. *Clays Clay Min* **45**: 295-297.
- ALAPIETI T, LAHTINEN J (2002) Platinum-Group Element Mineralization in Layered Intrusions of Northern Finland and the Kola Peninsula, Russia. In: Cabri LJ (Ed). The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements. *Can Inst Min Metall Petrol, Spec Vol* **54**, pp. 507-546.
- ALÍA MEDINA M (1963) Rasgos estructurales de la Baja Extremadura. *Bol R Soc Esp Hist Nat (Sec G)* **61**: 247-262.
- ALPERS CN, BLOWES DW (Eds) (1994) Environmental geochemistry of sulfide oxidation. American Chemical Society Symposium Series 550, Washington, D.C., 681 pp.
- AMELIN Y, LI C, VALEYEV O, NALDRETT AJ (2000) Nd-Pb-Sr isotope systematics of crustal assimilation in the Voisey's Bay and Mushuau intrusions, Labrador, Canada. *Econ Geol* **95**:815-830.
- AMMOU-CHOKROUM M (1972) Contribution à la valorisation des ferrallites nickélicifères de Nouvelle-Calédonie. Distribution minéralogique des éléments et étude de leur comportement au cours de la réduction solide-gaz des matériaux. Thèse, Université de Nancy, 170 pp.
- ANDREU E, PROENZA JA, TAULER E, CHAVEZ C, ESPAILLAT J (2010) Gold and Iodargyrite in the Gossan of Cerro de Maimón Deposit (Central Dominican Republic). *Macla* **13**: 41-42.
- ANDREW RL (1980) Supergene alteration and gossan textures of base-metal ores in southern Africa. *Miner Sci Eng* **12**: 193-215.
- ANDREW RL (1984) The geochemistry of selected base-metal gossans, Southern Africa. *J Geochem Explor* **22**: 161-92.
- ANDREW RL (2000) The evaluation of Gossans in Mineral Exploration. Course Notes. Short Course, Brasilia 3-5 Mayo 2000.
- ANGELI N (2005) Platinum-Group Minerals in Eastern Brazil. Geology and occurrences in chromitite and placers. *Platinum Metals Rev* **49(1)**: 41-56.
- ANTHONY JW, BIDEAUX RA, BLADH KW, NICHOLS MC (1997) Handbook of mineralogy, Vol. 3. Mineral Data Publishing. Tucson, Arizona, 628 pp.
- APALATEGUI O, BORRERO JD, HIGUERAS P (1985) División en grupos de la Zona de Ossa-Morena oriental. *Temas Geol Min* **7**: 73-80.
- APALATEGUI O, CONTRERAS F, EGUÍLUZ L (1990b) Mapa Geológico de España. E 1:50.000. Hoja 918: Santa Olalla de Cala. IGME, 65 pp.
- APALATEGUI O, EGUÍLUZ L, QUESADA C (1990a) Structure of the Ossa Morena Zone. In: Dallmeyer RD, Martínez García E (Eds). Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlín, pp. 280-291.

-
- APALATEGUI O, HIGUERAS P (1983) Mapa Geológico de España. E: 1:50.000- MAGNA. Hoja nº 855: Usagre. IGME, Madrid.
- APALATEGUI O, SÁNCHEZ-CARRETEROM R (1991) Síntesis y correlación de unidades en el borde meridional de la Zona de Ossa-Morena (ZOM): Implicaciones geológicas. *Bol Geol Min* **102**: 339-347.
- APRAIZ A (1996) Características estructurales asociadas al núcleo metamórfico de Lora del Río (Zona de Ossa-Morena). *Geogaceta* **20**: 905-908.
- APRAIZ A, EGUÍLUZ L (1996) El núcleo metamórfico de Valuengo (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico): petrografía, termobarometría y evolución geodinámica. *Rev Soc Geol Esp* **9**: 29-49.
- APRAIZ A, EGUÍLUZ L, ÁBALOS B (1993a) Evolución Metamórfica y Anatexia en el núcleo de Lora del Río (Zona de Ossa-Morena). *Rev Soc Geol Esp* **6**: 85-103.
- APRAIZ A, EGUÍLUZ L, ÁBALOS B (1993b) Anfibolitas del núcleo de Lora del Río (Zona de Ossa-Morena). Petrografía, Geotermobarometría y significado geodinámico. *Bol Geol Min* **104**: 64-81
- ARENAS R, FARIAS P, GALLASTEGUI G, GIL IBARGUCHI JI, GONZÁLEZ LODEIRO F, KLEIN E, MARQUÍNEZ J, MARTÍN-PARRA LM, MARTÍNEZ-CATALÁN JR, ORTEGA E, PABLO MACIÁ JG, PEINADO M, RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ LR (1988) Características geológicas y significado de los dominios que componen la Zona de Galicia-Tras-Os-Montes. II Congreso Geológico de España, Simposios pp. 75-84.
- ARNDT NT, LESHAR CM, CZAMANSKE GK (2005) Mantle-Derived and Magmatic Ni-Cu-(PGE) Deposits. Society of Economic Geologist, Inc. Econ Geol 100th Anniversary Volume, pp. 5-23.
- ARNOLD RG (1966) Mixture of hexagonal and monoclinic pyrrhotite and the measurement of the metal content of pyrrhotite by X-ray diffraction. *Am Mineral* **51**: 1221-1227.
- ARNOLD RG (1967) Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites. *Can Mineral* **9**: 31-50.
- ARRIOLA A, CHACÓN J, ERASO A, EGUÍLUZ L, GARROTE A, SÁNCHEZ CARRETERO R, VARGAS I, CONTRERAS MC (1983) Mapa Geológico de España escala 1:50.000. Hoja 829: Villafranca de los Barros. IGME, 62 pp.
- ARROYO X (2010) Evolución de las esmectitas e interestratificados I/S en la serie carbonatada del Cretácico Superior del Bloque Alavés. Implicaciones sobre el mecanismo de illitización durante la diagénesis. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 249 p.
- ATAPOUR H, AFTABI A (2007) The geochemistry of gossans associated with Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Rafsanjan, Kerman, Iran: Implications for exploration and the environment. *J Geoch Expl* **93**(1): 47-65.
- AUGÉ T (1985) Platinum-group-mineral inclusions in ophiolitic chromitite from the Vourinos Complex, Greece. *Can Mineral* **23**(2): 163-171.
- AUGÉ T (1988) Platinum-group minerals in the Tiebaghi and Vourinos ophiolitic complexes: genetic implications. *Can Mineral* **26**: 177-192.
- AUGÉ T, LEGENDRE O (1992) Pt-Fe nuggets from alluvial deposits in eastern Madagascar. *Can Mineral* **30**(4): 983-1004.
- AUGÉ T, LEGENDRE O (1994) Platinum-group element oxides from the Pirogues ophiolitic mineralization, New Caledonia; origin and significance. *Econ Geol* **89**(7): 1454-1468.
- AUGUSTITHIS SS (1965) Mineralogical and geochemical studies of the platiniferous dunite-birbiritite-pyroxenite complex of Yubdo/Birbir, W. Ethiopia. *Chem Erde* **24**: 159-196.
- AYE F, CHEZE Y, EL-HINDI M (1985) Discovery of a major massive sulfide province in northeastern Sudan. In: Proceedings Conference on Prospecting in Areas of Desert Terrains, Rabat, Morocco, pp. 43-48.
- AZOR A (1994) Evolución tectonometamórfica del límite entre las zonas Centroibérica y de Ossa-Morena (Cordillera Varisca, SO de España). Tesis Doctoral, Univ de Granada, 295 pp.
- AZOR A, BALLÉVRE M (1997) Low-pressure metamorphism in the Sierra Albarrana area (Variscan Belt, Iberian Massif). *J Petrol* **38**: 35-64.
- AZOR A, EXPÓSITO I, GONZÁLEZ LODEIRO F, SIMANCAS JF, MARTÍNEZ POYATOS D (2004) Zona de Ossa-Morena, estructura y metamorfismo. En: Vera JA (Ed). Geología de España. SGE, IGME, pp. 173-188.
- AZOR A, GONZÁLEZ LODEIRO F, MARCOS A, SIMANCAS FJ (1992) Structuration hercynienne de la région de la Sierra Albarrana: conséquences sur l'évolution de la Zona de Cisallement Badajoz-Córdoba (Sud-Ouest de la Péninsule Ibérique). *C R Acad Sci Paris II* **324**:195-201.

AZOR A, GONZÁLEZ LODEIRO F, MARCOS A, SIMANCAS JF (1991) Edad y estructura de las rocas de Sierra Albarrana (SW del Macizo Hespérico). Implicaciones Regionales. *Geogaceta* **10**: 119-124.

b

- BAAS BECKING LGM, KAPLAN IR, MOORE D (1960) Limits of the natural environments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J Geol* **68**: 243-284.
- BAI W, ROBINSON PT, FANG Q, YANG J, YAN B, ZHANG Z, HU X, ZHOU M, MALPAS J (2000) The PGE and base metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa Ophiolite, Southern Tibet. *Can Mineral* **38(3)**: 585-598.
- BAILEY SW (1969) Polytypism of trioctahedral 1:1 layer silicates. *Clays Clay Min* **17**: 355-71.
- BAILEY SW (1980) Structures of layer silicates. In: Crystal structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification (Brindley GW and Brown G, eds.) Mineralogical Society, London, p. 1-123.
- BAILEY SW (1988a) X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite. *Clays Clay Min* **36**: 193-213.
- BAILEY SW (1988b) Chlorites: structure and crystal chemistry. *Mineral Soc Am Rev Mineralogy* **19**: 347-403.
- BAILEY SW, ALIETTI A, BRINDLEY GW, FORMOSA MLL, JASMUND K., KONTA J, MACKENZIE RC, NAGASAWA K., RAUSELL-COLOM RA, ZVYAGIN BB (1980) Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clays Clay Miner* **28**: 73-78.
- BAILEY SW, BRINDLEY GW, KODARNA H, MARTIN RT (1982) Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1980-1981. *Clays Clay Miner* **30**: 76-78.
- BAKER DE, SENFT JP (1995) Cooper. In: Alloway BJ (Ed). Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, London (2nd edition), pp 179-205.
- BANFIELD JF, MURAKAMI T (1998) Atomic resolution transmission electron microscope evidence for the mechanism by which chlorite weathers to 1:1 semiregular chlorite-vermiculite. *Am Mineral* **83**: 348-357.
- BANKS NG (1974) Distribution of copper in biotite and biotite alteration products in intrusive rocks near two Arizona porphyry copper deposits. *US Geol Surv J Res* **2**: 195-211.
- BANKS NG (1982) Sulfur and copper in magma and rocks: Ray porphyry copper deposit, Pinal County, Arizona. In: Advances in Geology of Porphyry Copper Deposits, Southwestern North America (Tittle SR ed.) University of Arizona Press, Tucson, Arizona, pp. 227-257.
- BARAHONA E (1974) Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 398 pp.
- BARAHONA E, IRIARTE A (1984) Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos IV. Determinación de carbonos totales y caliza activa (Grupo de trabajo de normalización de métodos analíticos). En: Actas del I Congreso de Ciencias del Suelo. Madrid, **I**: 53-69.
- BARD JP (1969) Le métamorphisme progressif des Sierras d'Aracena en Andalousie occidentale (Espagne); sa place dans le segment hercynien sud-ibérique. Tesis Doctoral, Univ Montpellier, 397 pp.
- BARD JP (1970) Composition of hornblendes formed during the Hercynian progressive metamorphism of the Aracena Metamorphic belt (SW Spain). *Contrib Mineral Petrol* **28**: 117-134.
- BARNES SJ, MELEZHIK VA, SOKOLOV SV (2001) The composition and mode of formation of the Pechenga nickel deposits. *Can Mineral* **39(2)**: 447-471.
- BARROS DE OLIVEIRA SM, MELFI AJ, CARVALHO A, FRIEDRICH G, MARKER A, KANIG M (1988) Lateritic evolution of the Jacupiranga alkaline complex. *S-P Geoch Brasil* **2(2)**: 119-126.
- BARROS DE OLIVEIRA SM, TRESCASES JJ (1985) O depósito de níquel de Jacupiranga (SP): evolução mineralógica e geoquímica. *Rev Bras Geoc* **15(3)**: 249-254.
- BARROS DE OLIVEIRA SM, TRESCASES JJ, MELFI AJ (1992) Lateritic nickel deposits of Brazil. *Mineral Deposita* **27 (2)**: 137-146.
- BATEMAN AM (1951) The formation of Mineral Deposits. John Wiley and Sons, Inc., 371 pp.
- BATEMAN R, DE LA ROSA JD, CASTRO A (1995) AFM mineral chemistry of the Santa Olalla pluton (pyroxene gabbro-quartz cordierite monzonite), Andalucía (Spain). *Bol Soc Esp Min* **18**: 83-97.

-
- BATEMAN R, MARTIN MP, CASTRO A (1992) Mixing of cordierite granitoid and pyroxene gabbro, and fractionation, in the Santa Olalla tonalite (Andalucía). *Lithos* **28**: 111-131
- BATEMAN R, ROSA JD, CASTRO A (1994) Mineral chemical disequilibrium and hybridization in the Santa Olalla Pluton, Spain. *Bol Soc Esp Mineral* **17**: 83-84.
- BEAUFORT D, BARONNET A, LANSON B, MEUNIER A (1997) Corrensite: A single phase or a mixed-layer phyllosilicate in the saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France). *Am Mineral* **82**: 109-124.
- BECKER M, de VILLIERS J, BRADSHAW D (2010) The Mineralogy and Crystallography of Pyrrhotite from Selected Nickel and PGE Ore Deposits. *Econ Geol* **105** (5):1025-1037.
- BELZILE N, CHEN Y, CAI M, LI Y (2004) A review on pyrrhotite oxidation. *J Geochem Explor* **84**(2): 65-76.
- BESOAIN E (1985) Mineralogía de Arcillas de Suelos. Instituto Interamericano de cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. CIDIA, IICA, 1205 pp. ISBN 92-9039-067-0.
- BETHKE CM (2002) The Geochemists Workbench Version 4.0: A User's Guide. University of Illinois, Urbana, IL, 224 pp.
- BIGHAM JM (1994) Mineralogy of ochre deposits formed by sulphides oxidation. In: Jambor JL, Blowes DW (Eds). Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 22, p.103-131.
- BIGHAM JM, CARLSON L, MURAD E (1994) Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* **58**: 641-648
- BIGHAM JM, SCHWERTMANN U, TRAINA SJ, WINLAND RL, WOLF M (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geoch Cosmoch Acta* **60**(2): 185-195.
- BLAIN CF, ANDREW RL (1977) Sulphide weathering and evaluation of gossans in mineral exploration. *Minerals Sci Eng* **9**(3): 119-150.
- BLANCHARD R (1939) Interpretation of leached outcrops. *J Chem Soc S Afr* **39**: 344-372.
- BLANCHARD R (1944) Chemical and mineralogical composition of twenty typical "limonites". *Am Mineral* **29** (3-4): 111-114.
- BLANCHARD R (1968) Interpretation of leached outcrops. *Nev Bur Min* **66**, 196 pp.
- BLANCHARD R, BOSWELL PF (1925) Notes on the oxidation products derived from chalcopyrite. *Econ Geol* **20**: 613-638.
- BLATRIX P, BURG JP (1981) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dates from Sierra Morena (Southern Spain): Variscan metamorphism and Cadomian Orogeny. *Neues Jahrb Mineral Monatch* **10**: 470-478.
- BLOT A (2004) Caractérisation des chapeaux de fer en milieu latéritique cuirassé, *Comptes Rendus Geoscience* **336**(16): 1473-1480.
- BLOWES DW, PTACEK CJ (1994) Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: Short Course on Environmental Geochemistry of Sulfide-Mine Wastes (Jambor JL and Blowes DW, eds.) Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, V 22, pp. 271-292.
- BOMATÍ O, ORTEGA L, LUNAR R, SIERRA J, MORENO T, GARCÍA-PALOMERO F (1999) Distribución de sulfuros de Ni-Cu-Fe y de minerales del grupo del platino en la mineralización intramagmática de Aguablanca (Badajoz). Implicaciones genéticas. *Bol Soc Esp Mineral* **22-A**: 19-20.
- BOSIO NJ, HURST VJ, SMITH RL (1975) Nickeliferous nontronite, a 15Å garnierite, at Niquelandia, Goiás, Brazil. *Clays Clay Min* **23**:400-403.
- BOUDREAU AE, MATHEZ EA, McCALLUM IS (1986a) The role of Cl-rich fluids in the Stillwater Complex. GAC. Mineralogical Association of Canada, Program Abstr 11, p. 47.
- BOUDREAU AE, MATHEZ EA, McCALLUM IS (1986b) Halogen Geochemistry of the Stillwater and Bushveld Complexes: Evidence for Transport of the Platinum-Group Elements by Cl-rich Fluids. *J Petrol* **27**(4): 967-986.
- BOWLES JFW (1986) The development of platinum-group minerals in laterites. *Econ Geol* **81**(5): 1278-1285.
- BOWLES JFW (1988) Further studies of the development of platinum-group minerals in the laterites of the Freetown layered complex, Sierra Leone. In: Prichard HM, Potts PJ, Bowles JFW, Cribb SJ (Eds). *Geo-Platinum 87*. Elsevier, New York, pp. 273-280.
- BOWLES JFW (1990) Platinum-iron alloys, their structural and magnetic characteristics in relation to hydrothermal and low-temperature genesis. *Mineral Petrol* **43**(1): 37-47.

- BOWLES JFW (1995) The development of platinum-group minerals (PGM) in laterites: mineral morphology. *Chron Rech Min* **520**: 55-63.
- BOYD R, MATHISEN CO (1979) The nickel mineralization of Råna mafic intrusion, Nordland, Norway. *Can Mineral* **17**: 287-298.
- BRADSHAW PMD (Ed) (1975) Conceptual Models in Exploration Geochemistry – The Canadian Cordillera and Canadian Shield. *J Geoch Explor* **4**: 1-123.
- BRADSHAW PMD, CLEWS DR, WALKER JL (1979) Exploration Geochemistry. Barringer Research Ltd., Toronto, 54 pp.
- BRADY NC, WEIL RR (1996) The Nature and Properties of Soils (11th ed). Prentice-Hall International, Upper Saddle River, New Jersey, 727 p.
- BRAND NW, BUTT CRM, ELIAS M (1998) Nickel Laterites: Classification and Features. *AGSO J Austr Geol Geophys* **17**: 81-88.
- BRIDGES JC, PRICHARD HM, NEARBY CR, MEIRELES CA (1993) Platinum group element mineralization in the chromite-rich rocks of the Bragança massif, Northern Portugal. *Appl Earth Sci (Trans Inst Min Metall B)* **102**: 103-113.
- BRIGATTI M, POPPI L (1984) Crystal Chemistry of Corrensite: A Review. *Clays Clay Min* **32(5)**: 391-399.
- BRINDLEY GW (1978) The structure and chemistry of hydrous nickel-containing silicate and aluminates minerals. *Bull BRGM (II)* **3**: 233-245.
- BRINDLEY GW, DE SOUZA JV (1975b) A golden-colored ferri-nickel chlorite mineral from Morro do Niquel, Minas Gerais, Brazil. *Clay Miner Bull GB* **23**: 11-15.
- BRINDLEY GW, BISH DL, WAN HM (1979) Compositions, structures, and properties of nickel-containing minerals in the kerolite-pimelite series. *Am Mineral* **64**: 615-625.
- BRINDLEY GW, BROWN G (Eds) (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society. London, 495 pp.
- BRINDLEY GW, DE SOUZA JV (1975a) Nickel-containing montmorillonites and chlorites from Brazil, with remarks on schuchardite. *Mineral Mag* **40**: 141-152.
- BRINDLEY GW, HANG P-T (1973) The nature of garnierites- I. Structures, chemical compositions, and color characteristics. *Clay Miner Bull GB* **21**: 17-40.
- BRINDLEY GW, HANG P-T (1973) The nature of garnierites- I. Structures, chemical compositions, and color characteristics. *Clay Miner Bull GB* **21**: 17-40.
- BRINDLEY GW, MAKSIMOVIĆ Z (1974) The nature and nomenclature of hydrous nickel-containing silicates. *Clay Miner* **10**: 271-277.
- BRINDLEY GW, WAN H-M (1975) Composition, structures and thermal behaviour of nickel-containing minerals in the lizardite-nepouite series. *Am Mineral* **60**: 863-871.
- BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (2008) Nickel. (www.mineralsUK.com).
- BROOKINS DG (1987) Platinoid element Eh-pH diagrams (25°C, 1 bar) in the systems M-O-H-S with geochemical applications. *Chem Geol* **64(1-2)**: 17-24.
- BROOKS RR (1972) Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration. Harper and Row Publishers, New York.
- BROTHERTON RL (1977) Geochemical evaluation of Ni-Cu gossans (Abs). *Trans Inst Min Metall (Sect B: Appl Earth Sci)* **86**: B167.
- BROWN BE, BAILEY SW (1962) Chlorite polytypism: I. Regular and semirandom one-layer structures. *Am Mineral* **47**: 819-850.
- BROWN G, BRINDLEY GW (1980) X-ray diffraction procedures for clay minerals identification. *In: Crystal Structures of Clay Minerals and their identification (Brindley GW and Brown G, eds.) Mineralogical Soc. London, 495 pp.*
- BRUN JP, BURG JP (1982) Combined thrusting and wrenching in the Ibero-Armorican arc: a corner effect during continental collision. *Earth Planet Sci Lett* **61**: 319-332.
- BRUN JP, PONS J (1981) Strain patterns of pluton emplacement in a crust undergoing non-coaxial deformation, Sierra Morena, Southern Spain. *J Struct Geol* **3**: 219-229.
- BRUNNER B, YU JY, MIELKE RE, MACASKILL JA, MADZUNKOV S, MCGENITY TJ, COLEMAN M (2008) Different isotope and chemical patterns of pyrite oxidation related to lag and exponential growth phases of acidithiobacillus ferrooxidans reveal a microbial growth strategy. *Earth and Planetary Science Letters* **270**: 63-72

- BRYNER LC, WALKER RB, PALMER R (1967) Some factors influencing the biological and non-biological oxidation of sulfide Minerals. *Transact Soc Mining Eng, A.I.M.E.*, 38: 56-65.
- BULL AJ, MAZZUCHELLI RH (1975) Application of discriminant analysis to the geochemical evaluation of gossans. *In: I.L. Elliott & W.K. Fletcher (Eds). Geochemical Exploration 1974.* Elsevier, Amsterdam, p. 219-226.
- BULLOCK P, FEDOROFF N, JONGERIUS A, STOOPS G, TURSINA T, BABEL U (1985) Handbook for soil thin section description. Published by Waine Research, Mount Pleasant, Bamish Lane, Albrighton, Wolverhampton, 152 pp.
- BUOL SW, HOLE FD, McCracken RJ (1973) Soil Genesis and Classification. The Iowa State University Press, Ames, 360 pp.
- BUSECK P, COWLEY JM (1983) Modulated and intergrowth structures in minerals and electron microscope methods for their study. *Am Mineral* **68**: 18-40.
- BUTT CRM, SHEPPY NR (1975) Geochemical exploration problems in Western Australia, exemplified by the Mt. Keith area. *In: Elliot IL, Fletcher WK (Eds). Geochemical Exploration 1974.* Assoc Explor Geochemists, Spec Pub 2: 393-402.
- BYSTRÖM-BRUSEWITZ AM (1975) Studies of Li test to distinguish beidellite from montmorillonite. Proceedings, Internat. Clay Conf, 1972, Mexico City, Applied Publishing, Wilmette, Ill: pp. 419-428.

C

- CABRAL AR, BEAUDOIN G, CHOQUETTE M, LEHMANN B, POLÔNIA JC (2007) Supergene leaching and formation of platinum in alluvium: evidence from Serro, Minas Gerais, Brazil. *Mineral Petrol* **90(1-2)**: 141-150.
- CABRI LJ (Ed) (1981) Platinum-Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery. Can Inst Min Metall, Spec Vol 23, 267 pp.
- CABRI LJ, FEATHER CE (1975) Platinum-iron alloys; a nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys. *Can Mineral* **13(2)**: 117-126.
- CABRI LJ, HARRIS DC (1975) Zoning in Os-Ir alloys and the relation of the geological and tectonic environment of the source rocks to the bulk (Pt:Pd+Ir+Os) ratio for placers. *Can Mineral* **13(3)**: 266-274.
- CABRI LJ, HARRIS DC, WEISER TW (1996) Mineralogy and distribution of platinum-group mineral (PGM) placer deposits of the world. *Explor Min Geol* **5(2)**: 73-167.
- CABRI LJ, LAFLAMME JHG (1976) The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. *Econ Geol* **71(7)**: 1159-1195
- CABRI LJ, ROWLAND JF, GILLES LAFLAMME JH, STEWART JM (1979) Keithconnite, telluropalladinite and other Pd-Pt tellurides from the Stillwater Complex, Montana. *Can Min* **17**: 589-594.
- CABRI LJ, SYLVESTER PJ, TURBRETT MN, PEREGOEDOVA A, LAFLAMME JHG (2003) Comparison of LA-ICP-MS and Micro-PIXE results for palladium and rhodium in selected samples of Noril'sk and Talnakh sulfides. *Can Mineral* **41(2)**: 321-329.
- CAMPBELL IH, BARNES SJ (1984). Partition coefficients for platinum and palladium between immiscible sulfide and silicate liquid. *Can Mineral* **22**: 151-160.
- CAMPBELL IH, NALDRETT AJ (1979) The influence of silicate:sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides. *Econ Geol* **74**: 1503-1505.
- CAPITÁN MA (2006) Mineralogía y Geoquímica de la Alteración Superficial de Depósitos de Sulfuros Masivos en la Faja Píritica Ibérica. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva, 368 p.
- CARTER MR (Ed) (1993) Soil sampling and Methods of Analysis. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida 33431, 823 pp.
- CARVALHOSA A (1965) Contribuição para o conhecimento geológico da região entre Portel e Ficalho (Alentejo). *Mem Serv Geol Portugal* **2**: 1-30.
- CASQUET C (1980) Fenómenos de endomorfismo, metamorfismo y metasomatismo en los mármoles de la Rivera de Cala (Sierra Morena). Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 295 pp.
- CASQUET C (1982) Metamorfismo de contacto en el borde N del plutón de Santa Olalla de Cala con especial énfasis en las rocas carbonatadas. *Rev R Acad Cienc Exactas Fis Nat*, Madrid, **76**: 334-363.

- CASQUET C, EGUÍLUZ L, GALINDO C, TORNOS F, VELASCO F (1998a) The Aguablanca Cu-Ni (PGE) intraplutonic ore deposit (Extremadura, Spain). Isotope (Sr, Nd, S) constraints on the source and evolution of magmas and sulfides. *Geogaceta* **24**: 71-74.
- CASQUET C, EGUÍLUZ L, GALINDO C, TORNOS F, VELASCO F (1999) The Aguablanca Cu-Ni (PGE) intraplutonic ore deposit (Extremadura, Spain). Isotope (Sr, Nd, S) constraints on the source and evolution of magmas and sulfides. *Geogaceta* **24**: 71-74.
- CASQUET C, GALINDO C, DARBYSHIRE DPF, NOBLE SR, TORNOS F (1998b) Fe-U-REE mineralization at Mina Monchi, Burguillos del Cerro, Spain: age and isotope (U-Pb, Rb-Sr and Sm-Nd) constraints on the evolution of the ores. Abstracts GAC-MAC-APGGQ, Quebec, p A28.
- CASQUET C, GALINDO C, TORNOS F, VELASCO F (2001) The Aguablanca Cu-Ni ore deposit (Extremadura, Spain), a case of synorogenic orthomagmatic mineralization: isotope composition of magmas (Sr, Nd) and ore (S). *Ore Geol Rev* **18**: 237-250.
- CASQUET C, VELASCO F (1978) Contribución a la geología de los skarns cálcicos entorno a Santa Olalla de Cala (Huelva-Badajoz). *Estud Geol* **34**: 399-405.
- CATÁLOGO DE SUELOS DE EXTREMADURA. Universidad de Extremadura. Departamento de Biología y Producción de los Vegetales. Área de Edafología y Química Agrícola. Responsable: Arturo García Navarro. <http://www.unex.es/edafo/CatSuelos.html>
- CAWTHORN RG (2002) The role of magma mixing in the genesis of PGE mineralization in the Bushveld Complex. Thermodynamic calculations and new interpretations-a discussion. *Econ Geol* **97**: 663-666.
- CAWTHORN RG, LEE C, SCHOUWSTRA R, MELLOWSHIP P (2002b) Relationship between PGE and PGM in the Bushveld Complex. *Can Mineral* **40(2)**: 311-328.
- CAWTHORN RG, MERKLE RKW, VILJOEN MJ (2002a) Platinum-group element deposits in the Bushveld Complex, South Africa. In: Cabri LJ (Ed) The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements. Can Inst Min Metall Petroleum, Special Vol **54**: 389-430.
- CERVELLE BD, MAQUET M (1982) Cristallochimie des lizardites substituées Mg-Fe-Ni par spectrométrie visible et infrarouge proche. *Clay Miner* **17**: 377-392.
- CHACÓN J (1979) Estudio geológico del sector central del anticlinorio Portoalegre-Badajoz-Córdoba (SW del Macizo Ibérico). Tesis doctoral, Univ de Granada, 721 pp.
- CHACÓN J, FERNÁNDEZ J, MITRAFANOV F, TIMOFEEV BV (1984) Primeras dataciones microfítópaleontológicas en el sector Valverde de Burguillos-Jerez de los Caballeros (Anticlinorio Olivenza- Monesterio). *Cuad Lab Xeol Laxe* **8**: 211-220.
- CHACÓN J, OLIVEIRA V, RIBEIRO A, OLIVEIRA JT (1983) La estructura de la Zona de Ossa-Morena. En: Comba JA (Coord). Geología de España. Libro Jubilar JM Ríos, Tomo 1. IGME, pp. 490-504.
- CHAI G, NALDRETT AJ (1992) Characteristics of Ni-Cu-PGE mineralization and genesis of the Jinchuan deposit, Northwest China. *Econ Geol* **87**: 1475-1495.
- CHAMBERLAIN JA, MCLEOD CR, TRAILL RJ, LACHANCE GR (1965) Native metals in the Muskox Intrusion. *Can J Earth Sci* **2**: 188-215.
- CHEAH SF, BROWN GE, PARKS GA (1998) XAFS spectroscopy study of Cu (II) sorption on amorphous SiO₂ and γ -Al₂O₃: Effect of substrate and time on sorption complexes. *J Coll Interf Sci* **208**: 110-128.
- CLEMA JM, STEVENS-HOAREA NP (1973) A method of distinguishing nickel gossans from other ironstones of the Yilgarn Shield, Western Australia. *J Geochem Explor* **2(4)**: 393-402.
- COCHRANE RHA (1973) A guide to the geochemistry of nickeliferous gossans and related rocks from the Eastern Goldfields. Western Australian Geological Survey Annual Report for 1972, pp. 69-75.
- COLE MM (1980) Geobotanical expression of orebodies. *Trans Inst Min Metall, Sect B* **89**: 73-91.
- COLIN E, NAHON D, TRESCASES JJ, MELFI AJ (1990) Lateritic weathering of pyroxenites at Niquelandia, Goiás, Brazil: The supergene behaviour of nickel. *Econ Geol* **85**: 1010-1023.
- COLIN F, NOACK Y, TRESCASES JJ, NAHON D (1985) L'altération latéritique débutante des pyroxénètes de Jacuba, Niquelandia, Brésil. *Clay Miner* **20**: 93-113.
- COLIN F, PARRON C, BOCQUIER G, NAHON D (1980) Nickel and chromium concentrations by chemical weathering of pyroxenes and olivine: metallogeny of mafic and ultramafic complexes. Proc. UNESCO Intern. Symp. Athens, pp. 56-66
- COOK SJ, FLETCHER WK (1994) Platinum distribution in soils profiles of the Tulameen ultramafic complex, Southern British. *J Geochem Explor* **51(2)**: 161-191.
- CORNELL RM, SCHWERTMANN U (1996) The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. VCH, New York, 573 pp.

- CORNELL RM, SCHWERTMANN U (1996) The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 573 pp.
- CORRIVAUX L, LAFLAMME JHG (1990) Minéralogie des éléments du groupe du platine dans les chromitites de l'ophiolite de Thetford Mines, Québec. *Can Mineral* **28(3)**: 579-595.
- COTTON FA, WILKINSON G (1988) Advanced Inorganic Chemistry. 5th edition, John Wiley.
- COUSINS CA, KINLOCH ED (1976) Some observations on textures and inclusions in alluvial platinoids. *Econ Geol* **71(7)**: 1377-1398.
- COWDEN A, DONALDSON MJ, NALDRETT AJ, CAMPBELL IH (1986) Platinum-group elements and gold in the komatiite-hosted Fe–Ni–Cu sulfide deposits at Kambalda, Western Australia. *Econ Geol* **81**: 1226-1235.
- COX R (1975) Geochemical soil surveys in exploration for nickel–copper sulfides at Pioneer, near Norseman, Western Australia. *In*: Elliott, I.L., Fletcher, W.K. (Eds). Fifth Geochemical Exploration, Vancouver Symposium, pp. 437–460.
- CRAW D, LANDIS CA, KELSEY PI (1987) Authigenic chrysotile formation in the matrix of quaternary debris flows, Northern Southland, New Zealand. *Clays Clay Miner* **35(1)**: 43-52.
- CSIC (1966) Mapa de Suelos de España, Península y Baleares 1: 1.000.000. Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología del CSIC. Comisión de Cartografía Agrobiológica.
- CUETO LA, EGUÍLUZ L, LLAMAS FL, QUESADA C (1983) La granodiorita de Pallarés, un intrusivo precámbrico en la alineación Olivenza-Monesterio (Zona de Ossa-Morena). *Comun Serv Geol Portugal* **69**: 219-226.

d

- DALLMEYER RD, FONSECA P, QUESADA C, RIBEIRO A (1993) ⁴⁰Ar/³⁹Ar mineral age constraints for the tectonothermal evolution of a Variscan suture in southwest Iberia. *Tectonophysics* **222**: 177-194.
- DALLMEYER RD, GARCIA CASQUERO JL, QUESADA C (1995) ⁴⁰Ar/³⁹Ar mineral age constraints on the emplacement of the Burguillos del Cerro Igneous Complex (Ossa Morena Zone, SW Spain). *Bol Geol Min* **106**: 203-214.
- DALLMEYER RD, MARTÍNEZ GARCÍA E (Eds) (1990) Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin, 416 pp.
- DALLMEYER RD, QUESADA C (1989) Geochronological constraints to the structural development of the Badajoz-Córdoba Shear Belt (southwest Iberia). *Terra Abstr* **1**, p. 366.
- DAVIS JC (1973) Statistics and data analyses in geology, New York, Wiley.
- DECARREAU A, COLIN F, HERBILLON A, MANCEAU A, NAHON D, PAQUET H, TRAUTH-BADEAUD D, TRECASSES JJ (1987) Domain segregation in Ni-Fe-Mg-smectites. *Clays Clay Min* **35**: 1-10.
- DEER WA, HOWIE RA, ZUSSMAN J (1962) An introduction to the Rock Forming Minerals. First Longman ed, London, 528 pp.
- DEKOV V (2006) Native nickel in the TAG hydrothermal field sediments (Mid-Atlantic Ridge, 26°N): Space trotter, guest from mantle, or a widespread mineral, connected with serpentinization? *J Geophys Res* **111**: B05103.
- DELGADO-QUESADA, M (1971) Esquema geológico de la Hoja nº 878 de Arzuaga (Badajoz). *Bol Geol Min* **82**: 277-286.
- DEVESA ALCARAZ JA (1995) Vegetación y Flora de Extremadura. Editorial Universitas. Badajoz. España, 773 pp.
- DE BREMOND D' ARS J, ARNDT NT, HALLOT E (2001) Analog experimental insights into the formation of magmatic sulfide deposits. *Earth and Planetary Science Letters* **186**: 371-381.
- DEWAAL SA (1970) Nickel minerals from Barberton, South Africa. III. Willemsite, a nickel-rich talc. *Am Mineral* **55**: 31-42.
- DICK HJB (1974) Terrestrial nickel-iron from the Josephine peridotite, its geologic occurrence, associations and origin. *Earth Planet Sci Lett* **24(2)**: 291-298.
- DIJKSTRA SJ (1955) Megasporas carboníferas españolas y su empleo en la correlación estratigráfica. *Estud Geol* **11** (27-28): 277-354.

- DINELLI E, TATEO F (2001) Sheet silicates as effective carriers of heavy metals in the ophiolitic mine area of Vigonzano (northern Italy). *Min Mag* **65**(1): 121-132.
- DÓDONY I, BUSECK PR (2004a) Serpentine Close-Up and Intimate: An HRTEM View. *Int Geol Rev* **46**: 507-527.
- DÓDONY I, BUSECK PR (2004b) Lizardite-chlorite structural relationships and an inferred high-pressure lizardite polytype. *Am Mineral* **89**: 1631-1639.
- DOLD B (1999) Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic settings - Implications for acid mine drainage and element mobility. *Terre & Environment*, Geneva, v. 18, 230 p.
- DORRONSORO C, ALONSO P, RODRIGUEZ T (1988) La hidromorfia y sus rasgos micromorfológicos. Una revisión. *Ana Edaf y Agrob* **XLVII**: 243-278.
- DORRONSORO, C (1998) Información acerca del suelo. Libros electrónicos y monografías. Portal de internet: <http://www.edafologia.net>.
- DUBINSKA E (1986) Nickel-bearing ferric analogue of montmorillonite from weathering crust at Szklary (Lower Silesia). *Archiwum Mineralogical Archives* **41**: 35-47.
- DUPONT R, LINARES E, PONS J (1981) Premières datations radiométriques par la méthode Potassium-Argon des granitoïdes de la Sierra Morena Occidentale (Province de Badajoz, Espagne): conséquences géologiques et métallogéniques. *Bol Geol Min* **92**: 370-374.
- DUTRIZAC JE (1983) Jarosite-type compounds and their application in the metallurgical industry. In: K. Osseo-Asare and J.D. Miller, Editors, *Hydrometallurgical Research Development and Plant Practice*, TMS-AIME, New York (1983b), pp. 531-551.
- DZOMBAK DA, MOREL FM (1990) Surface Complexation Modeling. In: *Hydrous Iron Oxide*. Wiley-Interscience, New York, 393 pp.

e

- EALES HV, CAWTHORN RG (1996) The Bushveld Complex. In: Cawthorn RG (Ed). *Layered Intrusions*. Elsevier, Amsterdam, pp. 181-230.
- EARLEY III D, ILTON ES, MAROZAS D, VELEN DR (1990) Experimental weathering of biotite with copper sulfate solutions: some preliminary results and TEM observations [abs.]. *Geol Soc America Abstracts with Programs*, 22, p. 361.
- EARY LE, RAI D (1989) Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 °C. *Am J Sci* **289**: 180-213.
- ECKSTRAND OR (1995) Magmatic nickel-copper-platinum group elements. In: Eckstrand OR, Sinclair WD, Thorpe RI (Eds). *Geology of Canadian Mineral Deposits Types. The Geology of North America Series*, Geological Society of America, vol P-1. Geological Survey of Canada, *Geology of Canada*, vol. 8, 00. 583-605.
- ECKSTRAND OR, HULBERT LJ (2007) Magmatic nickel-copper-platinum group element deposits; in *Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods*; Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication **5**: 205-222.
- EDWARDS R, ATKINSON K (1986) *Ore Deposits Geology and its influence on mineral exploration*. Chapman and Hall, 466 pp.
- EGGLETON RA (2001) *The Regolith Glossary CRC for Landscape Evolution and Mineral Exploration*. Floreat Park, Western Australia, 144 p.
- EGUÍLUZ L (1988) *Petrogénesis de rocas ígneas y metamórficas en el antiformal de Burguillos Monesterio. Macizo Ibérico Meridional*. Tesis Doctoral, Univ. País Vasco, 649 pp.
- EGUÍLUZ L, CARRACEDO M, APALATEGUI O (1989) Stock de Santa Olalla de Cala (Zona de Ossa Morena, España). *Stud Geol Salmant* **4**: 145-157.
- EGUÍLUZ L, FERNÁNDEZ CARRASCO J, COULLAT SÁENZ DE SICILIA JL, GARROTE A, LIÑÁN E, PEREJÓN A, PALACIOS T (1983) Mapa geológico de España. E 1:50.000. Hoja N° 897: Monesterio, 63 pp.

- EGUÍLUZ L, FERNÁNDEZ J, GARROTE A, LIÑÁN E, QUESADA C (1984) Sucesiones estratigráficas del anticlinorio de Olivenza-Monesterio en la transversal de Montemolín-Arroyomolinos. *Cuad Lab Geol Laxe* **8**: 117-123.
- EGUÍLUZ L, GIL IBARGUCHI JI, ÁBALOS B, APRÁIZ A (2000) Superposed Hercynian and Cadomian orogenic cycles in the Ossa Morena Zone and related areas of the Iberian Massif. *Geol Soc Am Bull* **112**: 1398-1413.
- EGUÍLUZ L, QUESADA C (1980) La sucesión precámbrica de la transversal de Monesterio (Badajoz). Nota preliminar. *Temas Geológico Mineros* **4**: 123-145.
- ELIAS M (2002) Nickel laterite deposits—geological overview, resources and exploitation. In: Giant ore deposits: characteristics, genesis and exploration (Cooke DR, Pongratz J, eds.). CODES Special Publication 4, Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania, pp. 205-220.
- ELIAS M, DONALDSON MJ, GIORGETTA N (1981) Geology, mineralogy, and chemistry of lateritic nickel-cobalt deposits near Kalgoorlie, Western Australia. *Econ Geol* **76**: 1775-1783.
- EMMONS WH (1917) The enrichment of ore deposits. *U S Geol Survey Bull*, 625 p.
- EVANS AM (1980) An introduction to Ore Geology. Blackwell, Oxford, 231 p.
- EVANS AM (1993) Ore Geology and Industrial Minerals. An Introduction. Blackwell Science, 389 p.
- EVANS DM, BUCHANAN DL, HALL GEM (1994) Dispersion of platinum, palladium and gold from the Main Sulphide Zone, Great Dyke, Zimbabwe. *Trans Inst Min Metall* (Sect B: Appl Earth Sci) **103**: 57-67.
- EVSTIGNEVA TL, MOH GH, TARKIAN M (1995) Hydrothermal recrystallization of PGE- and Fe-Ni-sulfide assemblages. *Neues Jahrb Mineral, Abh.* **149**: 273-277.
- EWERS WE, HUDSON DR (1972) An interpretative study of a nickel-iron sulfide ore intersection, Lunnon shoot, Kambalda, Western Australia. *Econ Geol* **67**: 1075-1092.
- EXPÓSITO I (2000) Evolución Estructural de la mitad septentrional de la Zona de Ossa-Morena, y su relación con el límite Zona de Ossa-Morena / Zona Centroibérica. Tesis Doctoral, Univ de Granada, 296 pp.
- EXPÓSITO I, SIMANCAS JF, GONZÁLEZ LODEIRO F, AZOR A, MARTÍNEZ POYATOS DJ (2002) Estructura de la mitad septentrional de la zona de Ossa-Morena: deformación en el bloque inferior de un cabalgamiento cortical de evolución compleja. *Rev Soc Geol Esp* **15**: 3-14.

f

- FAO (1977) Guía para la descripción de Perfiles de Suelo. Servicio de Fomento y Conservación de Recursos de Suelos. Dirección de Fomento de Tierras y Aguas. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la alimentación. Roma, 70 pp.
- FAO (1988) Soil Map of the World, Revised legend, with corrections and updates. World Soil Resources Report 60, FAO, Rome. Reprinted with updates as Technical Paper 20, ISRIC, Wageningen, Netherlands, 1997.
- FAO (1998) World reference base for soil resources. FAO, Roma, 1998. ISBN 92-5-104141-5 (<http://www.fao.org/docrep/W8594E/W8594E00.htm>).
- FAO/ISRIC/IUSS (2006) Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Un marco conceptual para clasificación, correlación y comunicación internacional. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103. FAO, Roma. ISSN 1020-430X (<http://www.fao.org/docrep/011/a0510s/a0510s00.htm>).
- FAO/UNESCO (1974) Food and Agriculture Organization - United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. Soil Map of the World. Volume I: Legend. UNESCO, Paris, France.
- FARIAS P, GALLASTEGUI G, GONZÁLEZ LODEIRO F, MARQUÍNEZ J, MARTÍN-PARRA LM, MARTÍNEZ CATALÁN JR, PABLO MACIÁ JG Y RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ LR (1987) Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. Mem Museo e Lab Miner Geol, Fac Ciências, Univ Porto, **1**: 411-431.
- FAUST GT, FAHEY JJ, MASON B, DWORNIK EJ (1969) Pectoraite, Ni₈ Si₄ O₁₀(OH)₈, the nickel analog of clinochrysolite, formed in the Wolf Creek meteorite. *Science* **165**:59-60.
- FEATHER CE (1976) Mineralogy of platinum-group minerals in the Witwatersrand, South Africa. *Econ Geol* **71**(7): 1399-1428.

- FELICISSIMO J Jr (1968) Distritos ultrabásicos-alcálicos da bacia tectônica do Baixo Ribeira e seus aspectos econômicos, Bol. 6. Estado de São Paulo. SICEG. Ouro Preto, pp. 90–134.
- FERNÁNDEZ POZO L (1990) Cartografía y capacidad de uso de los suelos del municipio de Badajoz. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura, Badajoz.
- FERNÁNDEZ POZO L, GARCÍA NAVARRO A (1997) Capacidad de uso y aptitud para diferentes cultivos de los inceptisoles del término municipal de Badajoz (España). *Edafología* **2**: 123-129.
- FERNÁNDEZ POZO L, GARCÍA NAVARRO A (1999) Capacidad de uso de los Cambisoles de Extremadura (España). *Edafología* **6**: 37-45.
- FERROW E, ADETUNJI J, NIKOMA JS (2006) Characterizations of pyrrhotite in Cu-Ni-ore bodies from mines in Botswana by Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction, and thermomagnetometry. *Eur J Mineral* **18**: 653-664.
- FLEET ME, DE ALMEIDA CM, ANGELI N (2002) Botroidal platinum, palladium and potarite from the Bom Sucesso stream, Minas Gerais, Brazil: compositional zoning and origin. *Can Mineral* **40(2)**: 341-355.
- FLETCHER WK, COOK SJ, HALL GEM, SCAGEL RK, DUNN CE (1995) Enrichment in platinum and associated elements in organic seepage soils of the Tulameen ultramafic complex, Southern British Columbia. *J Geochem Explor* **54(1)**: 39-47.
- FLINTER B (1959) The magnetic separation of some alluvial minerals in Malaya. *Am Mineral* **44**: 738-751.
- FOOSE MP, ZIENTEK ML, KLEIN DP (1995) Magmatic sulfide deposits. In: Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models (du Bray EA, ed.) US Geological Survey Open-File Report 95-831, pp. 28-38.
- FORREST M (2003) Spanish surprise. *Materials World* **11(9)**: 32-34.
- FOSTER MD (1960) Layer charge relations in the dioctahedral and trioctahedral micas. *Am Mineral* **45**: 383-398.
- FRANKE W (1989) Variscan plate tectonics in Central Europe-current ideas and open questions. *Tectonophysics* **169**: 221-228.
- FRENZEL G (1955) Das Arsenkies vorkommen von Erlenbach bei Lindenfels i Odenwald. *Notizbl. Hess. Landesamtesf Bodenforsch* **83**: 257-266.
- FRICKE W (1941) Die Géologie des Grenzgebietes zwischen nordöstlicher Sierra Morena und Extremadura. Tesis Doctoral, Univ Berlín, 91 pp.
- FUCHS WA, ROSE AW (1974) The geochemical behavior of platinum and palladium in the weathering cycle in the Stillwater Complex, Montana. *Econ Geol* **69(3)**: 332-346.
- FURUKAMA Y, BARNES HL (1996) Reactions forming smythite, Fe₉S₁₁. *Geochim Cosmochim Acta* **60(19)**: 3581-3591.

g

- GAIN SB (1985) The geologic setting of the platiniferous UG2 chromitite layer on Maandagshoek, Eastern Bushveld Complex. *Econ Geol* **80**: 925-943.
- GALÍ S, SOLER JM, PROENZA JA, LEWIS JF, TAULER E, LABRADOR M (2009) Stability of "Garnierites" in the Falcondo Nickel Lateritic Deposit, Dominican Republic. *Macla* **11**: 89-90.
- GALINDO C, CASQUET C, PORTUGAL FERREIRA M, REGENCIO MACEDO CS (1986) O complexo plutónico de Taliga-Barcarrota. Un complexo intrusivo con edades Caledonica e Hercinica. Abstract Maleo, 2 (13), p. 22.
- GALINDO C, MUÑOZ M, CASQUET C (1991) El enjambre filoniano básico intrusivo en el Complejo plutónico Táliga-Barcarrota (Ossa-Morena, Badajoz). *Geogaceta* **10**: 87-90.
- GAMMONS CH, BLOOM MS (1990). Experimental investigations on the stability and stoichiometry of Pd(II), Pt(II) and Pt(IV) chloride complexes to 300°C. *Geol Soc Am, Abstr Programs* **22**, A158.
- GAMMONS CH, BLOOM MS, YU Y (1992) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: I. Solubility of platinum and palladium sulfide minerals in NaCl/H₂SO₄ solutions at 300°C. *Geochim Cosmochim Acta* **56(11)**: 3881–3894.
- GARCÍA CASQUERO JL (1990) Trondhjemites in the Badajoz-Córdoba belt, SW Spain; geochemical interpretations and geological implications. *Geologische Rundschau* **79(3)**: 741-752.

-
- GARCÍA CASQUERO JL (1995) Intrusión múltiple y cuerpos ígneos politípicos: El Complejo Ígneo de Burguillos del Cerro, un macizo diorítico zonado en el basamento varisco de la Península Ibérica. *Bol Geol Min* **106**: 379-398.
- GARCÍA CASQUERO JL, BOELRIJK NAIM, CHACÓN J, PRIEM HNA (1985) Rb-Sr evidence for the presence of Ordovician granites in the deformed basement of the Badajoz-Córdoba belt, SW Spain. *Geol Rundschau* **74**: 379-384.
- GARCÍA CASQUERO JL, PRIEM HNA, BOELRIJK NAIM, CHACÓN J (1988) Isotopic dating of the mylonitization of the Azuaga group in the Badajoz-Córdoba belt, SW Spain. *Geologische Rundschau* **77**:483-489.
- GARCÍA DE FIGUEROLA LC, TEIXEIRA C, HERNÁNDEZ ENRILE JL, GONÇALVES F (1975) Cartografía geológica del Macizo Hespérico del sudoeste de la Península Ibérica. E. 1:50 000. Dpto. de Petrología y Geoquímica. Univ de Salamanca.
- GARRELS RM, CHRIST CL (1965) Solutions, minerals, and equilibria. Harper & Row Publishers, New York, 450 p.
- GARRELS RM, THOMPSON ME (1960) Oxidation of pyrite by iron sulphate solutions. *Am J Sci* **258A**: 57-67
- GARROTE, A (1976) Asociaciones minerales del núcleo metamórfico de Sierra Albarrana (Prov. de Córdoba). Sierra Morena Central. Memo Not Univ Coimbra, 82: 17-39.
- GARUTI G, FERSHTATER G, BEA F, MONTERO P, PUSHKAREV EV, ZACCARINI F (1997) Platinum-group elements as petrological indicators in mafic-ultramafic complexes of the Central and Southern Urals: preliminary results. *Tectonophysics* **276 (1-4)**: 181-194.
- GARUTI G, FIANDRI P, ROSSI A (1986) Sulphide composition and phase relations in the Fe-Ni-Cu ore deposits of the Ivrea-Verbano basic complex (western Alps, Italy). *Miner Deposita* **21**: 22-34.
- GARUTI G, PUSHKAREV E, ZACCARINI F (2002) Composition and paragenesis of Pt alloys from chromitites of the Uralian-Alaskan-Type Kytlym and Uktus complexes, Northern and Central Urals, Russia. *Can Mineral* **40(2)**: 357-376.
- GARUTI G, ZACCARINI F (1997) In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature; evidence from serpentinized and weathered chromitite of the Vourinos complex, Greece. *Can Mineral* **35(3)**: 611-626.
- GAUDIN A, PETIT S, ROSE J, MARTIN F, DECARREAU A, NOACK Y, BORSCHNECK D (2004) The accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). II. Spectroscopic (IR and EXAFS) approaches. *Clay Miner* **39(4)**: 453-467.
- GERVILLA F, KOJONEN K (2002) The platinum-group minerals in the upper section of the Keivitsansarvi Ni-Cu-PGE deposit, northern Finland. *Can Mineral* **40**: 377-394.
- GERVILLA F, PAPUNEN H, KOJONEN K, JOHANSON B (1998) Platinum-, palladium- and gold-rich arsenide ores from the Kylmaekoski Ni-Cu deposit (Vammala Nickel Belt, SW Finland). *Mineral Petrol* **64(1)**: 163-185.
- GHESEQUIÈRE C, LEMAÎTRE J, HERBILLON A (1982) An investigation of the nature and reducibility of Ni-hydroxy-montmorillonites using various methods including temperature-programmed reduction (TPR). *Clay Miner* **17**:217-230.
- GIESE U, WALTER R, VONWINTERFLED C (1994) Geology of the southwestern Iberian Meseta II: the Aracena Metamorphic belt between Almonaster la Real and Valdelarco, Huelva province (SW Spain). *N Jb Geol Paläont, Ab* **19**: 333-360.
- GLASSER E (1907) Sur une espèce minérale nouvelle, la népouite, silicate hydraté de nickel et de magnésie. *Bull Soc Franc Miner* **30**: 17-28.
- GLEESON SA, BUTT CMR, ELIAS M (2003) Nickel laterites: a review. *SEG Newsletter Soc Econ Geosci*, **54**: 9-16.
- GODEL B, BARNES SJ, MAIER WD (2007) Platinum-Group Elements in Sulphide Minerals, Platinum-Group Minerals, and Whole-Rocks of the Merensky Reef (Bushveld Complex, South Africa): Implications for the Formation of the Reef. *J Petrol* **48 (8)**: 1569-1604.
- GOLIGHTLY JP, ARANCIBIA ON (1979) The chemical composition and infrared spectrum of nickel- and iron-substituted serpentine from a nickeliferous laterite profile, Soroako, Indonesia. *Can Mineral* **17**:719-728.
- GONZÁLEZ GARCÍA F, GARCÍA RAMOS G (1961) Procesos de génesis y degradación de vermiculita: Yacimiento de Santa Olalla (Huelva). III. Génesis de la vermiculita. *Anal Edafy Agrobiol* **20**: 433-447.

- GONZÁLEZ-JIMÉNEZ JM (2009) Mineralogía de los elementos del grupo del platino en cromititas ofiolíticas sometidas a diferentes tasas de alteración. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 230 p.
- GORBACHOV NS, NALDRETT A, BRÜGMANN, G (1989) Solubility and distribution coefficients of noble metals within fluid-magmatic systems under elevated T and P. Third Int Symp Hydrothermal Reactions, Program Abstr (Frunze, USSR), p. 78.
- GRAHAM J (1978) Manganochromite, palladium antimonide and some unusual mineral associations at the Nairne pyrite deposit, South Australia. *Am Mineral* **63**: 1166-1174.
- GREENE-KELLEY R (1952): Irreversible dehydration in montmorillonite. *Clay Mineral Bull*, **1**:221-227.
- GREENE-KELLEY R (1953): Irreversible dehydration in montmorillonite. Part II. *Clay Mineral Bull*, **2**: 52-56.
- GUILBERT JM, PARK CF Jr (1986) The Geology of Ore Deposits. WH Freeman and Company, New York, 985 p.
- GUSTAFSSON ÅB (2004) Sorption and Weathering Properties of Naturally Occurring Chlorites. L Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 62 pp.
- GUTIÉRREZ ELORZA M, HERNÁNDEZ ENRILE JL, VEGAS R (1971) Los grandes rasgos geológicos del sur de la provincia de Badajoz y Norte de la de Huelva. *Bol Geol Min* **82 (3-4)**: 269-273.

h

- HAGEN D, WEISER TH, HTAY TH (1990) Platinum group minerals in Quaternary gold placers in the Upper Chindwin area of Northern Burma. *Mineral Petrol* **42(1-4)**: 265-286.
- HARANCZYK C, PROCHAZKA K (1974) Hydrous magnesium silicates from Wiri, L. Silesia. *Pra Muzeum Ziemi* **22**: 3-62.
- HARRIS DC, CABRI LJ (1991) Nomenclature of platinum group element alloys: review and revision. *Can Mineral* **29(2)**: 231-237.
- HAWLEY JE (1965) Upside-down zoning at Frood Sudbury, Ontario. *Econ Geol* **60**: 529-575.
- HAWKESWORTH CJ, LIGHTFOOT PC, FEDORENKO VA, BLAKE S, NALDRETT AJ, GORBACHEV NS (1995) Magma differentiation and mineralisation in the Siberian flood basalts. *Lithos* **34**: 61-88.
- HENDRY DAF, CHIVAS AR LONG JVP, REED SJB (1985) Chemical differences between minerals from mineralizing and barren intrusions from some North American porphyry copper deposits. *Contrib Mineral Petrol* **89**: 317-319.
- HENDRY DAF, CHIVAS AR, REED SJB, LONG JVP (1981) Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper mineralization. Part II. Ion probe analysis of Cu contents of mafic minerals, Koloula igneous complex. *Contrib Mineral Petrol* **78**: 404-412.
- HENKE W (1926) Beitrag sur Geologie der Sierra Morena nördlich von La Carolina (Jaén). Miteiner palaeontologischen Mitteilung von A. BORN. Abh. Senckenberg. *Naturf Gesells* **39(2)**: 185-204.
- HERING JG (1995) Implications of Complexation, Sorption and Dissolution Kinetics for Metal Transport in Soils. In: Allen E, Huang CP, Bailey GW, Bowers AR (Eds). Metal Speciation and Contamination of Soil. Lewis Publishers, CRC Press, Inc. pp. 59-85.
- HERNÁNDEZ ENRILE JL (1971) Las rocas porfiroides del límite Cámbrico-Precámbrico en el flanco meridional del Anticlinorio Olivenza-Monesterio (Badajoz). *Bol Geol Miner*, **XXCII**: 359-370.
- HERNÁNDEZ MARTÍN, F (2004) El medio físico en Extremadura. *Foresta* **27**: 10-15.
- HERRANZ P (1984) El Precámbrico del NE de "Ossa Morena": Planteamiento y estado de la cuestión, unidades, bases para su correlación y esquema evolutivo. *Cuad Geol Iber* **9**: 119-211.
- HEY MH (1954) A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine*, **30**: 277-292.
- HOATSON DM, BLAKE DH (2000) Geology and economic potential of the Paleoproterozoic layered mafic intrusions in the East Kimberley, Western Australia. In: Hoatson DM, Blake DH (Eds). Australian Geological Survey Organization Bulletin, v. 246.
- HOATSON DM, SUBHASH J, JAQUES AL (2006) Nickel sulphide deposits in Australia: Characteristics, resources and potential. *Ore Geol Rev* **29**: 177-241.

-
- HOFFMAN SJ (1986) Soil Sampling. In: Fletcher WK, Hoffman SJ, Mehrrens Sinclair AJ, Thomson MB (Eds). Exploration Geochemistry: design and interpretation of Soil Surveys. *Reviews in Econ Geol* 3:39-78.
- HOFFMAN SJ, THOMSON I (1986) Models, Interpretations and Followup. In: Robertson JM (Ed). Exploration Geochemistry: Design and Interpretation of Soil Surveys. *Rev Econ Geol* 3: 117-128.
- HOLMGREN (1976) A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Sci. Soc. Am. Proc.* 31:210-211
- HOLWELL DA, McDONALD I (2007) Distribution of PGE in the Platreef at Overysel, Northern Bushveld complex: a combined PGM and LA-ICP-MS study. *Contrib Mineral Petrol* 154:171-190.
- HOWARTH RJ (1984) Statistical applications in geochemical prospecting: a survey of recent developments. *J Geochem Explor* 21: 41-61.
- HSU LC, LECHLER PJ, NELSON JH (1991) Hydrothermal solubility of palladium in chloride solutions from 300°C to 700°C : preliminary experimental results. *Econ Geol* 86(2): 422-427.
- HUDSON DR (1986) Platinum-group minerals from the Kambalda nickel deposits, Western Australia. *Econ Geol* 81: 1218-1225.
- HUTCHINSON D, McDONALD I (2008) Laser ablation ICP-MS study of platinum-group elements in sulphides from the Platreef at Turfspruit, northern limb of the Bushveld Complex, South Africa. *Mineral Deposita* 43(6): 695-711.
- HUTCHINSON CS (1974) Laboratory Handbook of Petrographic Techniques. John Wiley and Sons, Inc., 527 pp.

i

- ILTON ES, EARLEY D III, MAROZAS D, VEBLEN DR (1992) Reaction of some trioctahedral micas with copper sulfate solutions at 25°C and 1 atmosphere: an electron microprobe and transmission electron microscopy investigation. *Econ Geol* 87: 1813-1829.
- ILTON ES, VEBLEN DR (1988) Copper inclusions in sheet silicates from porphyry copper deposits. *Nature* 334: 516-518.
- ILTON ES, VEBLEN DR (1993) Origin and mode of copper enrichment in biotite from rocks associated with porphyry copper deposits: a transmission electron microscopy investigation. *Econ Geol* 88: 885-900.
- IRVINE TN (1975) Crystallization sequences of the Muskox intrusion and other layered intrusions: II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geoch Cosmochim Acta* 39: 991-1020.
- ISOHANNI M, OHENOJA V, PAPUNEN H (1985) Geology and nickel-copper ores of the Nivala area. In: Papunen H & Gorbunov GI (Eds). Nickel-copper deposits of the Baltic Shield and Scandinavian Caledonides. *Geol Surv Finland Bull* 333: 211-228.
- IXER RA, PRICHARD H (1989) The mineralogy and paragenesis of Pt, Pd, Au and Ag-bearing assemblages at Cliff, Shetland (Abs). *Bull Geol Soc Finl* 61, p. 40.

i

- JAIRETH S (1988) Hydrothermal transport of platinum and gold in the unconformity-related uranium deposits: a preliminary thermodynamic investigation. Bur Mineral Resources, Geol and Geophys Australia, Record.
- JAMBOR JL (1986) Detailed mineralogical examination of alteration products in core WA-20 from Waite Amulet tailings. CANMET Division Report MSL 86-137(IR). Dept. Energy Mines Resources Canada.
- JAMBOR JL (1994) Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor JL, Blowes DW (Eds). Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 22, p. 59-102.

- JANZEN MP, NICHOLSON RV, SCHARER JM (2000) Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron and for nonoxidative dissolution. *Geochim Cosmochim Acta* **64(9)**: 1511-1522.
- JEDWAB J (1992) Platinum group minerals in ultrabasic rocks and nickeliferous veins from Zabargad Island, Egypt. *C R Acad Sci Paris* **314 (II)**: 157-163.
- JEDWAB J (1995) Oxygenated platinum-group-element and transition-metal (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) compounds in the supergene domain. *Chron Min Res Explor* **520**: 47-53.
- JEDWAB J, CASSEDANNE J, CRIDDLE AJ, DU RY P, GHYSENS G, MEISSER N, PIRET P, STANLEY CJ (1993) Rediscovery of palladinite PdO from Itabira (Minas Gerais, Brazil), and from Ruwe (Shaba, Zaire). Terra Abstracts, suppl to Terra Nova **5**, p. 22.
- JENNY H (1941). Factors of Soil Formation. McGraw Hill, Inc., New York, 289 pp.
- JONGMANS WJ (1951) Las floras carboníferas de España. *Estudios Geol* **7**: 281-330.
- JOYCE AS, CIERNA JM (1974) Application of statistics to the chemical recognition of nickel gossans in the Yilgarn Block, Western Australia. *Australasian Inst Min Metall Proc* **252**: 21-24
- JULIVERT M (1983) El Carbonífero: evolución de la sedimentación y desarrollo de la orogénesis herciniana. En: Comba JA (Coord). Libro Jubilar JM Ríos. Geología de España. IGME, Madrid, I, pp. 311-337.
- JULIVERT M, FONTBOTÉ JM, RIBEIRO A, NABAIS-CONDE LE (1972) Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E 1:1.000.000. IGME, Madrid.
- JULIVERT M, FONTBOTÉ JM, RIBEIRO A, NABAIS-CONDE LE (1974) Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E 1:1.000.000. IGME, Madrid. Memoria explicativa, 101 pp.
- JULIVERT M, MARTÍNEZ FJ (1983) Estructura de conjunto y visión global de la Cordillera Herciniana. En: Comba JA (Coord). Libro Jubilar JM Ríos. Geología de España. IGME, Madrid, pp. 612-630.
- JULIVERT M, TRUYOLS J (1983) El Ordovícico en el Macizo Ibérico. En: Comba JA (Coord). Libro Jubilar JM Ríos. Geología de España. IGME, Madrid, I, pp. 192-246.

k

- KEAYS RR (1974) First report on the distribution of the metal precious palladium, iridium and gold in the Kambalda ore environment. Unpublished report prepared for Western Mining Corporation limited.
- KEAYS RR, DAVISON RM (1976) Palladium, Iridium and gold in the ores and host rocks of nickel sulfide deposits in Western Australia. *Econ Geol* **71**:1212-1228.
- KIC (Kollmorgen Instruments Corporation) (1990) Munsell Soil Color Charts. Baltimore, USA.
- KINLOCH ED, PEYERL W (1990) Platinum-group minerals in various rock types of the Merensky Reef; genetic implications. *Econ Geol* **85(3)**: 537-555.
- KOPPELMAN MH, DILLARD JG (1977) A Study of the Adsorption of Ni (II) and Cu (II) by Clay Minerals. *Clays Clay Min* **25**: 457-462.
- KROGH TE, DAVIS DW, CORFU F (1984) Precise U-Pb zircon and baddeleyite ages for the Sudbury area. In: Pye EG, Naldrett AJ, Giblin PE (Eds). The Geology and Ore Deposits of the Sudbury Structure. Ontario Geological Survey, Special Volume **1**: 431-446.
- KRUGER FJ (2005) Filling the Bushveld Complex magma chamber: Lateral expansion, roof and floor interaction, magmatic unconformities, and the formation of giant chromitite, PGE and Ti-Vmagnetite deposits. *Mineral Deposita* **40**: 451-472.
- KUNILOV V (1994) Geology of the Noril'sk region: The history of the discovery, prospecting, exploration and mining of the Noril'sk deposit. In: PC Lightfoot and AJ Naldrett (Eds) Proceedings Sudbury-Noril'sk Symposium. Ontario Geological Survey, Spec Publ **5**: 203-216.

1

- LABRADOR J, FERNÁNDEZ POZO L (1992) El Orden Inceptisol en el término municipal de Badajoz. III Congr Nac Ciencia del Suelo. Pamplona.
- LAMEY CA (1966) *Metallic and Industrial Mineral deposits*. McGraw-Hill, Inc., 567 p.
- LAND M, THUNBERG J, ÖHLANDER B (2002). Trace metal occurrence in a mineralised and a non-mineralised spodosol in northern Sweden. *J Geoch Explor* **75**: 71-91.
- LAURENT P, BLADIER V (1974) Etude d'un décrochement profond synmétamorphique. Le couloir blastomylonitique de Badajoz-Cordoue. 2ème. Reunión annuelle de Sciences de la Terre, Nancy, pp. 52.
- LAUTENSACH H, MAYER E (1961) Ibersche Meseta und Iberische Masse. *Zeitschrift für Geomorphologie* **5(3)**: 161-180.
- LEAKE BE, WOOLLEY AR, ARPS CES, BIRCH WD, GILBERT MC, GRICE JD, HAWTHORNE FC, KATO A, KISHH HJ, KRIVOVICHEV VG, LINTHOUT K, LAIRD J, MANDARINO JA, MARESCH WV, NICKEL EH, ROCK NMS, SCHUMACHER JC, SMITH DC, STEPHENSON NCN, UNGARETTI L, WHITTAKER EJW, YOUZHI G (1997). Nomenclature of Amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can Min* **35**: 219-246.
- LE BAS MJ (1962) The role of aluminium in igneous clinopyroxenes with relation to their parentage. *Am J Sci* **260**: 267-268.
- LEBLANC M, GERVILLA F, JEDWAB J (1990) Noble metals segregation and fractionation in magmatic ores from Ronda and Beni Bousera Lherzolite Massifs (Spain, Morocco). *Mineral Petrol* **42 (1-4)**: 233-248.
- LEE CA (1996) A review of mineralization in the Bushveld Complex and some other layered intrusions. In: Cawthorn RG (Ed). *Layered Intrusions*. Elsevier, Amsterdam, pp. 103-145.
- LESHER CM (1997) Genesis of magmatic Ni-Cu-(PGE) deposits. *Bol Soc Esp Miner* **24-A**: 3-4.
- LESHER CM (2003) Metallogenesi of magmatic Ni-Cu-(PGE) deposits. Can Inst Min Metall, annual meeting (Montreal).
- LESHER CM (2004) Footprints of magmatic Ni-Cu-(PGE) systems. In: Muhling J, Goldfarb R, Vielreicher N, Bierlein F, Stumpfl E, Groves DI, Kenworthy S (Eds). SEG 2004: Predictive Mineral Discovery under Cover. Extended Abstracts. Centre of Global Metallogeny, The University of Western Australia, Publications No. 33, 27 September-1 October 2004, Perth, Western Australia, pp. 117-120.
- LESHER CM, CAMPBELL IH (1993) Geochemical and fluid dynamic controls on the composition of komatiite-hosted nickel sulfide ores in Western Australia. *Econ Geol* **88**: 804-816.
- LESHER CM, GOLIGHTLY JP (2001a) Fractionation of Ni-Cu-(PGE) mineralization in the Sudbury igneous complex. In: PGE Workshop. SEG Student Chapter and Mineral Exploration Research Centre, Sudbury (on-line abstracts).
- LESHER CM, GOLIGHTLY JP (2001b) Geochemistry of magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide ores. In: Eleventh Annual VM Goldschmidt Conference. Abstract 3122. LPI Contribution No. 1088. Lunar and Planetary Institute, Houston.
- LESHER CM, GROVES DI (1986) Controls on the formation of komatiite-associated nickel-copper sulfide deposits. In: Friedrich GH (Ed). *Geology and metallogeny of copper deposits*. Berlin, Springer-Verlag, pp. 43-62.
- LESHER CM, THIBERT F, GILLIES SL, STILSON CM, THACKER JL, WILLIAMS DA (1999) Lithology and physical volcanology of komatiitic peridotite-gabbro complexes in the Raglan Block. In: Lesher CM (Ed). *Komatiitic peridotite-hosted Fe-Ni-Cu-(PGE) sulphide deposits of the Raglan Area, Cape Smith belt, New Québec*. Mineral Exploration Research Centre, Laurentian University, Sudbury, Ontario. Guidebook Series 2: pp. 43-60.
- LESHER CM, THURSTON PC (2002) A special issue devoted to the mineral deposits of the Sudbury Basin. *Econ Geol* **97(7)**: 1373-1375.
- LEVINSON AA (1980) *Introduction to Exploration Geochemistry*. 2nd edition. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, 924 pp.
- LI C, BARNES SJ, MAKOVICKY E, ROSE-HANSEN J, MAKOVICKY M (1996) Partitioning of Ni, Cu, Ir, Rh, Pt and Pd between monosulfide solid solution and sulfide liquid: effects of composition and temperature. *Geoch Cosmoch Acta* **60**: 1231-1238.

- LI C, MAIER WD, DE WAAL SA (2001) The role of magma mixing in the genesis of PGE mineralization in the Bushveld Complex: thermodynamic calculations and new interpretation. *Econ Geol* **96**: 653-662.
- LI C, NALDRETT AJ (1993) Sulfide capacity of magma: a quantitative model in its application to the formation of sulfide ores at Sudbury, Ontario. *Econ Geol* **88**: 1253-1260.
- LI C, NALDRETT AJ (1999) Geology and petrology of the Voisey's Bay intrusion: reaction of olivine with sulfide and silicate liquids. *Lithos* **47**: 1-31.
- LI C, NALDRETT AJ (2000) Melting reactions of gneissic inclusions with enclosing magma at Voisey's Bay, Labrador, Canada: implications with respect to ore genesis. *Econ Geol* **95**:801-814.
- LIANG L, MCCARTHY JF (1995) Colloidal Transport of Metal Contamination in Groundwater. In: Allen E, Huang CP, Bailey GW, Bowers AR (Eds). Metal Speciation and Contamination of Soil. Lewis Publishers, CRC Press, Inc. pp. 87-112.
- LIGHTFOOT PC, KEAYS RR, MORRISON GG, BITE A, FARRELL KP (1997) Geochemical relationships in the Sudbury igneous complex: origin of the main mass and offset dykes. *Econ Geol* **92**: 289-307
- LIGHTFOOT PC, NALDRETT AJ, GORBACHEV NS, DOHERTY W, FEDORENKO VA (1990) Geochemistry of the Siberian Trap of the Noril'sk area, USSR, with implications for the relative contributions of crust and mantle to flood basalt magmatism. *Contrib Mineral Petrol* **104**:631-644.
- LIÑÁN E (1974) Las formaciones cámbricas del norte de Córdoba. *Acta Geol Hisp* **9**: 15-20.
- LIÑÁN E (1978) Bioestratigrafía de la Sierra de Córdoba. Tesis Doctoral, Univ de Granada, 212 pp.
- LIÑÁN E (1984) Los ichnofósiles de la Formación Torreárboles (Precámbrico?-Cámbrico Inferior) en los alrededores de Fuente de Cantos, Badajoz. *Cuad Lab Xeol Laxe* **8**: 283-314
- LIÑÁN E, GÁMEZ-VINTANED JA, PALACIOS T, ÁLVARO JJ, GONZALO R, MAYORAL E, MORENO-EIRIS E, PEREJÓN A, QUESADA C, SÁNCHEZ GARCÍA T (1995) The Cambrian of the Alconera unit. En: Rodríguez Alonso MD, Alonso Gavilán G (Eds). XIII Geological Meet. West of the Iberian Peninsula. Pre-Conf. Field Guide. Neoproterozoic-Cambrian Transect of Sierra Morena and Montes de Toledo, Spain. Signo, Salamanca, pp. 9-21.
- LIÑÁN E, PALACIOS T (1983) Aportaciones micropaleontológicas para el conocimiento del límite Precámbrico-Cámbrico en la Sierra de Córdoba, España. *Comun Serv Geol Portugal*, 69 (2): 227-234.
- LIÑÁN E, QUESADA C (1990) Stratigraphy: Rift Phase (Cambrian). In: Dallmeyer RD, Martínez García E (Eds). Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin, pp. 259-271.
- LIND CJ, HEM JD (1993) Manganese minerals and associated fine particulates in the streambed of Pinal Creek, Arizona, USA: a mining-related acid drainage problem. *Appl Geochem* **8**: 67-80.
- LIPPMANN F (1954) Über einen Keuperton von Zaisersweiher bei Maulbronn: Heidelberg Beitr. *Mineral Petrogr* **4**: 130-134.
- LIPPMANN F (1976) Corrensite, a swelling clay mineral, and its influence on floor heave in tunnels in the Keuper Formation. *Bull Int Ass Engin Geol* **13**: 65-70.
- LOCKE A (1926) Leached outcrops as guides to copper ore. Baltimore, the Williams and Wilkins Co., 175 p.
- LOCMELIS M, MELCHER F, OBERTHÜR T (2010) Platinum-group element distribution in the oxidized Main Sulfide Zone, Great Dyke, Zimbabwe. *Miner Deposita* **45**: 93-109.
- LÓPEZ-GARCÍA, JA (1991) Yacimientos de oxidación y enriquecimiento secundario. In: Lunar R, Oyarzun R (Eds). Yacimientos Minerales: técnicas de estudio, tipos, evolución metalogénica, exploración. Ed. Centro de Estudios Ramón Areces, pp. 475-492.
- LOTTERMOSER BG, ASHLEY PM, MUNKSGAARD NC (2008) Biogeochemistry of Pb-Zn gossans, northwest Queensland, Australia: Implications for mineral exploration and mine site rehabilitation. *Appl Geochem* **23**: 723-742.
- LOTZE F (1945) Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta *Geotekt Forsch* **6**: 78-92 (Traducido al español en: *Publ Extr Geol España* **5**: 149-166).
- LOTZE F (1969) El Cámbrico de España. Mem. IGME, 252 pp.
- LOUCKS RR (1978) Platinum-group minerals in the New Rambler copper-nickel deposit Wyoming. International Mineralogical Association. General Meeting, 11th, Novosibirsk, 1978. Abstracts, vol 1, p. 152.
- LOUGHNAN FC (1969) Chemical weathering of the silicate minerals, New York, Elsevier.
- LOVELAND PJ, WHALLEY WR (1991) Particle size analysis. In: Smith KA and Mullis Ch E (Eds). Soil analysis: Physical Methods. Marcel Dekker, New York, pp. 271-328.

-
- LUNAR R, ORTEGA L, SIERRA J, GARCÍA PALOMERO F, MORENO T, PRICHARD H (1997) Ni-Cu (PGM) mineralization associated with mafic and ultramafic rocks: the recently discovered Aguablanca ore deposit, SW Spain. *In*: Papunen H (Ed). Mineral Deposits. Balkema, Rotterdam, pp. 463-466.
- LUNAR R, ROMEO I, PIÑA R, CAPOTE R, ORTEGA L, QUESADA C, GERVILLA F, TEJERO R, MALDONADO C, MARTÍNEZ C, MARTÍNEZ E (2008) El yacimiento de Ni-Cu-(EGP) Aguablanca (Macizo Ibérico): Marco tectónico, mineralogía, geoquímica, geocronología y modelo metalogénico. IGME (Ed), Madrid, 254 pp.

m

- MAIER WD, BARNES SJ, CHINYEPI G, BARTON JM, EGLINGTON B, SETSHEDI I (2008) The composition of magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide deposits in the Tati and Selebi-Phikwe belts of eastern Botswana. *Mineral Deposita* **43**: 37-60.
- MAKOVICKY E (2002) Ternary and Quaternary Phase Systems with PGE. *In*: Cabri LJ (Ed). The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements. *Can Inst Min Metall*, Special Vol **54**: 131-175.
- MAKSIMOVIĆ Z (1966) β -Kerolite-pimelite series from Goles Mountain, Yugoslavia. *Proc Int Clay Conf*, Jerusalem, pp. 97-105.
- MAKSIMOVIĆ Z (1973) Lizardite-nepouite isomorphic series. *Zapiski Mineral Obshch* **102**: 143-149.
- MAKSIMOVIĆ Z (1975) The isomorphous series lizardite-nepouite. *Int Geol Rev* **17**: 1035-1040.
- MALITCH KN, THALHAMMER OAR (2002) Pt-Fe nuggets derived from clinopyroxenite-dunite massifs, Russia: a structural, compositional and osmium-isotope study. *Can Mineral* **40(2)**: 395-418.
- MANCEAU A, CALAS G (1985) Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. *Am Mineral* **70**: 549-558.
- MANCEAU A, CALAS G (1986) Nickel-bearing clay minerals: II. Intercrystalline distribution of Ni: an X-Ray absorption study. *Clay Miner* **21**: 341-360.
- MANCEAU A, CHARLET L, BOISSET MC, SPADINI L (1992) Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Appl Clay Sci* **7**: 201-23.
- MANCEAU A, COMBES JM (1988) Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: A topological approach by EXAFS. *Phys Chem Min* **15**: 283-295.
- MANCEAU A, LLORCA S, CALAS C (1987) Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithioporite and asbolane from New Caledonia. *Geochim Cosmochim Acta* **51**: 105-113.
- MANCEAU A, SCHLEGEL ML, MUSSO M, SOLE VA, GAUTHIER C, PETIT PE, TROLARD F (2000) Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochim Cosmochim Acta* **64(21)**: 3643-3661.
- MARAÑÉS A, SÁNCHEZ JA, DE HARO S, SÁNCHEZ ST, DEL MORAL F (1998) Análisis de Suelos. Metodología e interpretación. Universidad de Almería. Servicio de Publicaciones, 84 pp.
- MARCOS A, AZOR A, GONZÁLEZ LODEIRO F, SIMANCAS JF (1991) Early Phanerozoic trace fossils from the Sierra Albarrana Quartzites (Ossa-Morena Zone, Southwest Spain). *Scripta Geol* **97**: 47-53.
- MARDOCK CL, BARKER JC (1991) Theories on the transport and deposition of gold and PGM minerals in offshore placers near Goodness Bay, Alaska. *Ore Geol Rev* **6(2-3)**: 211-227.
- MARKL G, BUCHER K (1997) Reduction of Cu²⁺ in mine waters by hydrolysis of ferrous sheet silicates. *Eur J Mineral* **9**: 1227-1235.
- MARTÍN ESTÉVEZ JR, ORTEGA L, LUNAR R, GARCÍA PALOMERO F (2000) Características texturales y geoquímicas de la pirita en la mineralización intramagmática de Ni-Cu-PGE de Aguablanca (Badajoz). *Cuad Lab Xeológico Laxe* **25**: 107-110.
- MARTÍNEZ POYATOS D (1997) Estructura del Borde Meridional de la Zona Centroibérica y su relación con el contacto entre las Zonas Centroibérica y de Ossa-Morena. Tesis Doctoral, Univ de Granada, 222 pp.
- MATA J, MUNHÁ J (1986) Geodynamic significance of high-grade metamorphic rocks from Degolados-Campo Maior (Tomar-Badajoz-córdoba Shear Zone). *Abstract Maleo*, 2 (13), p. 28.

- MATHEZ EA, PEACH CL (1989) The geochemistry of the platinum-group-elements in mafic and ultramafic rocks. *In: Whitney JA, Naldrett AJ (Eds). Ore Deposition Associated with Magmas. Rev Econ Geol* **4**: 33-44.
- MATTE P (1986) Tectonics and Plate Tectonics Model for the Variscan Belt of Europe. *Tectonophysics* **126**: 329-374.
- MATTE P (2001) The Variscan collage and orogeny (480-290 Ma) and the tectonic definition of the Armorican microplate: a review. *Terra Nova* **13**:122-128.
- MATTE P, RIBEIRO A (1975) Forme et orientation de l'ellipsoïde de déformation dans la virgation hercynienne de Galice. Relations avec le plissement et hypothèses sur la genèse de l'arc ibéro-armoricain. *C R Acad Sci Paris* **280**: 2825-2828.
- McCALLUM ME, LOUCKS RR, CARLSON RR, COOLEY EF, DOERGE TA (1976) Platinum metals associated with hydrothermal copper ores of the New Rambler Mine, Medicine Bow Mountains, Wyoming. *Econ Geol* **71(7)**: 1429-1450.
- McDONALD I (2005) Development of sulphide standards for the in-situ analysis of platinum-group elements by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *In: Tormanen TO and Alapieti TT (Eds). 10th Int Platin Symp, Ext Abs, pp. 468-471.*
- McDONALD I (2008) Platinum-group element and sulphide mineralogy in ultramafic complexes at Western Andriamena, Madagascar. *Trans Inst Min Metall (Sect B: Appl Earth Sci)* **117**: 1-10.
- McDONALD I, OHNENSTETTER D, OHNENSTETTER M, VAUGHAN DJ (1999a) Palladium oxides in ultramafic complexes near Lavatrafo, Western Andrimena, Madagascar. *Mineral Mag* **63 (3)**: 345-352.
- McDONALD I, OHNENSTETTER D, ROWE JP, TREDoux M, PATTRICK RAD, VAUGHAN DJ (1999b) Platinum precipitation in the Waterberg deposit, Naboomspruit, South Africa. *S Afr J Geol* **102**: 184-191.
- McDONOUGH WF, SUN SS (1995) The composition of the earth. *Chem Geol* **120**: 223-253.
- McFARLANE MJ (1976) Laterite and Landscape. London Academic Press, 151pp.
- McGRATH SP (1995) Chromium and Nickel. *In: BJ Alloway (Ed). Heavy Metal in Soils. Blackie Academic & Professional, London (2nd edition), pp. 152-175.*
- MCKENZIE RM (1980) The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust J Soil Res* **19**: 41-50.
- MELCHER F, GRUM W, SIMON G, THALHAMMER TV, STUMPFL EF (1997) Petrogenesis of giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. *J Petrol* **38(10)**: 1419-1458.
- MELCHER F, OBERTHÜR T, LODZIAK J (2005) Modifications of detrital Platinum-group minerals from the Eastern Bushveld Complex, South Africa. *Can Mineral* **43(5)**: 1711-1734.
- MELCHERT ML, BARROS DE OLIVEIRA SM (1995) As fases portadoras de níquel do minério laterítico de níquel do Vermelho, Serra Dos Carajás (Pa). *Rev Bras Geociências* **25(1)**: 69-78.
- MERKLE RKW, MCKENZIE AD (2002) The mining and beneficiation of South African PGE ores-an overview. *In: Cabri LJ (Ed). The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements. Can Inst Min Metall Petroleum, Special Vol* **54**: 793-811.
- MEUNIER A (2007) Soil hydroxy-interlayered minerals: a re-interpretation of their crystallochemical properties. *Clays Clay Miner* **55(4)**: 380-388.
- MIDDLEMOST EAK (1985) Magmas and magmatic rocks. Longman, London, pp 266.
- MILLIOTTI CA, STUMPFL EF (1996) Ruthenium oxide, palladium iodate and Platinum Group Element-bearing goethites from the Niquelandia Complex, and their significance. Congresso Brasileiro de Geologia. Magmatismo máfico-ultramáfico e depósitos minerais associados, pp. 172-175.
- MILTON C, DWORNIK EJ, FINKELMAN RB (1983) Pecoraite, the nickel analogue of chrysotile, Ni₃Si₂O₅(OH)₄ from Missouri. *N Jb Miner Mh* **146**: 513-523.
- MOESKOPS PG (1977) Yilgarn nickel gossan geochemistry — A review, with new data. *J Geochem Explor* **8 (1-2)**: 247-258.
- MONTERO P, SALMAN K, BEA F, AZOR A, EXPÓSITO I, GONZÁLEZ LODEIRO F, MARTÍNEZ POYATOS D, SIMANCAS JF (2000) New data on the geochronology of the Ossa-Morena Zone, Iberian Massif. *En: Variscan-Appalachian dynamics: The building of the Upper Paleozoic basement. Basement Tectonics* **15**: 136-138.
- MOORE DM, REYNOLDS RC (1989) X-ray diffraction and the identification and analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, 332 pp.

- MORENO T, GIBBONS W, PRICHARD H, LUNAR R (2001) Platiniferous chromitite and the tectonic setting of ultramafic rocks in Cabo Ortegal (North West Spain). *J Geol Soc London* **158**(4): 601-614.
- MORENO T, PRICHARD HM, LUNAR R, MONTEERRUBIO S, FISHER PC (1999) Formation of a secondary platinum-group mineral assemblage in chromitites from the Herbeira ultramafic massif in Cabo Ortegal, NW Spain. *Eur J Mineral* **11**(2): 363-378.
- MORIMOTO N, FABRIES J, FERGUSON AK, GONZBURG IV, ROSS M, SEIFERT FA, ZUSSMAN J, AOKI K, GOTTARDI G (1988). Nomenclature of Pyroxenes. *Am Mineral* **73**: 1123-1133.
- MORIMOTO N, NAKAZAWA H, NISHIGUCHI K, TOKONAMII M (1970) Pyrrhotites: stoichiometric compounds with composition $Fe_{n-1}S_n$. *Science* **168**: 964-966.
- MOUNTAIN BW, WOOD SA (1986) The transport of platinum and palladium in hydrothermal solutions. GAC. Mineralogical Association of Canada, Program Abstr 11, p. 104.
- MOUNTAIN BW, WOOD SA (1988a) Chemical controls on the solubility, transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions; a thermodynamic approach. *Econ Geol* **83**: 492-510.
- MOUNTAIN BW, WOOD SA (1988b) Solubility and transport of platinum-group elements in hydrothermal solutions: thermodynamic and physical constraints. In: Prichard HM, Potts PJ, Bowles JFW and Cribb SJ (Eds). Proceedings, Symposium Geo-Platinum 87. Elsevier, Basking, Essex, Great Britain, pp. 57-82.
- MUNDARRA DJ, BARAHONA E, BAÑOS C, IRIARTE A, SANTOS F (1988) Mapa de Suelos de Andalucía 1:400.000. Instituto de recursos naturales y Agrobiología. Servicio de Informes IARA.
- MURAD E, SCHWERTMANN U, BIGHAM JM, CARLSON L (1994) The mineralogical characteristics of poorly crystalline precipitates formed by oxidation of Fe^{2+} in acid sulfate waters. In: Alpers CN, Blowes DW (Eds). The environmental geochemistry of sulfide oxidation. Amer Chem Soc Symp Series, 550. American Chemical Society, Washington DC, pp. 190-200.

n

- NACHIT H (1986) Contributions a l'étude analytique et expérimental des biotites des granitoïdes. Applications typologiques. Ph. D Thèses, 238 pp.
- NAHON D, PAQUET H, DELVIGNE J (1982) Lateritic weathering of ultramafic rocks and the concentration of nickel in the western Ivory Coast. *Econ Geol* **77**: 1159-1175.
- NALDRETT AJ (1973) Nickel sulfide deposits-Their classification and genesis with special emphasis on deposits of volcanic association. *Trans Can Inst Min Metall* **76**: 183-201.
- NALDRETT AJ (1981) Nickel sulfide deposits: classification, composition and genesis. *Econ Geol*, 75th aniversario, pp. 628-685.
- NALDRETT AJ (1989a) Introduction: Magmatic deposits associated with mafic rocks. Reviews in Economic Geology 4: 1-3.
- NALDRETT AJ (1989b) Magmatic sulfide deposits. Oxford University Press, 196 p.
- NALDRETT AJ (1989c) Sulfide melts-crystallization temperature, solubilities in silicate melt, and Fe, Ni, and Cu partitioning between basaltic magmas and olivine. In: Whitney JA, Naldrett AJ (Eds). Ore deposits associated with magmas. Review in Economic Geology 4: 5-20.
- NALDRETT AJ (1997) Key factors in the genesis of Noril'sk, Sudbury, Jinchuan, Voisey's Bay and other world-class Ni-Cu-PGE deposits: implications for exploration. *Aust J Earth Sci* **44**: 283-315.
- NALDRETT AJ (1999) World class Ni-Cu-PGE deposits: Key factors in their genesis. *Mineral Deposita* **34**: 227-240.
- NALDRETT AJ (2004) Magmatic Sulfide Deposits. Geology, Geochemistry and Exploration. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 727 p.
- NALDRETT AJ, ASIF M, SCANDL E, SEARCY T, MORRISON GG, BINNEY WP, MOORE C (1999) Platinum-group elements in the Sudbury ores; significance with respect to the origin of different ore zones and to the exploration for footwall orebodies. *Econ Geol* **94**(2): 185-210.
- NALDRETT AJ, CABRI LJ (1976) Ultramafic and related mafic rocks; their classification and genesis with special reference to the concentration of nickel sulfides and platinum-group elements. *Econ Geol* **71**: 1131-1158.
- NALDRETT AJ, DUKE JM (1980) Platinum metals in magmatic sulfide ores. *Science* **208**: 1417-1424.

- NALDRETT AJ, FEDORENKO AV, ASIF M, LIN S, KUNILOV VE, STEKHIN AI, LIGHTFOOT PC, GORBACHEV NS (1996) Controls on the composition of Ni-Cu sulfide deposit as illustrated by those at Noril'sk, Siberia. *Econ Geol* **91(4)**: 751-773.
- NALDRETT AJ, FEDORENKO VA, LIGHTFOOT PC, KUNILOV VE, GORBACHEV NS, DOHERTY W, JOHAN Z (1995) Ni-Cu-PGE deposits of the Noril'sk region Siberia: their formation in conduits for flood basalt volcanism. *Appl Earth Sci (Trans Inst Min Metall B)* **104**: 18-36.
- NALDRETT AJ, INNES DG, LIGHTFOOT PC, THOMPSON JFH (1982) Compositional variation within and between 5 Sudbury ore deposits. *Econ Geol* **77**: 1519-1534.
- NALDRETT AJ, LIGHTFOOT PC, FEDORENKO VA, DOHERTY W, GORBACHEV NS (1992) Geology and geochemistry of intrusions and flood basalts of the Noril'sk region, USSR, with implications for the origin of the Ni-Cu ores. *Econ Geol* **87(4)**: 975-1004.
- NALDRETT AJ, VON GRUENEWALDT G (1989) The association of the PGE with chromitite in layered intrusions and ophiolite complexes. *Econ Geol* **84**: 180-187.
- NEHLIG P, SALPETEUR I, ASFIRANE F, BOUCHOT V, EBERLÉ JM, GENNA A, KLUYVER HM, LASSERRE JL, NICOL N, RECOCHE G, SHANTI M, THIÉBLEMONT D, TOURLIERE B (1999) The Mineral Potential of the Arabian Shield : A reassessment. IUGS/UNESCO Meeting: "Base and Precious Metal Deposits in the Arabian Shield", Jeddah, 12-19th November 1999, 71 p.
- NEWMAN ACD, BROWN G (1987) Chemistry of Clay Minerals. Mineralogical Society Monograph no 6. Newman ACD (Ed). Longman Scientific & Technical Mineralogical society. London. 480 pp.
- NICHOLSON RV, SCHARER JM (1994) Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. *In*: Alpers CN, Blowes DW (Eds). Environmental geochemistry of sulfide oxidation, pp. 14-30. Amer Chem Soc, Washington DC.
- NICKEL EH (1959) The occurrence of native nickel-iron in the serpentine rock of the eastern townships of Quebec province. *Can Mineral* **6(3)**: 307-319.
- NICKEL EH (1973) Violarite, a key mineral in supergene alteration of nickel sulphide ores: Perth Conference, Australasian Inst Mining Metall, Perth, WA, Australia, May 1973, p. 11-116.
- NICKEL EH (1977) Supergene alteration at the Perseverance nickel deposit, Agnew, W.A. *Econ Geol* **72**: 184-203.
- NICKEL EH (1979) Gossan mineralogy viewed in the context of solution chemistry. *In*: Glover JE, Smith RE (Eds). Pathfinder and Multielement Geochemistry in Mineral Exploration. Geol Dept and Ext Serv. University of Western Australia.
- NICKEL EH, ALLCHURCH PD, MASON MG, WILMSHURST JR (1977) Supergene alteration at the Perseverance nickel deposit, Agnew, Western Australia. *Econ Geol* **72(2)**: 184-203.
- NICKEL EH, CLOUT JFM, GARTRELL BJ (1994) Secondary nickel minerals from Widgiemooltha, Western Australia. *Mineral Rec* **25**: 283-291.
- NICKEL EH, DANIELS JL (1985) Gossans. *In*: Wolf KH (Ed). Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, vol 13: Regional studies and specific deposits. Elsevier, pp. 261-390.
- NICKEL EH, HALLBERG JA, HALLIGAN R (1979) Unusual nickel mineralisation at Nullagine, Western Australia. *J Geol Soc Aust* **26**: 61-71.
- NICKEL EH, ROSS JR, THORNER MR (1974) The supergene alteration of pyrrhotite-pentlandite ore at Kambalda, Western Australia. *Econ Geol* **69**: 93-107.
- NICKEL EH, ROSS JR, THORNER MR (1974) The Supergene Alteration of Pyrrhotite-Pentlandite Ore at Kambalda, Western Australia. *Econ Geol* **69**: 93-107.
- NIETO F (1997) Chemical composition of metapelitic chlorites: X-ray diffraction and optical property approach. *Eur J Mineral* **9**: 829-841.
- NIETO F, ORTEGA-HUERTAS M, PEACOR DR, ARÓSTEGUI J (1996). Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments from the Basque-Cantabrian Basin. *Clays Clay Min* **44**: 304-323.
- NIXON GT, CABRI JL, LAFLAMME JHG (1990) Platinum-group element mineralization in lode and placer deposits associated with the Tulameen Alaskan-type complex, British Columbia. *Can Mineral* **28(3)**: 503-535.
- NOACK Y, COLIN F (1986) Chlorites and chloritic mixed-layer minerals in profiles of ultrabasic rocks from Moyango (Ivory Coast) and Angiquinho (Brazil). *Clay Minerals* **21**: 171-182.

- NORDSTROM DK (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *In*: Kittrick JA, Fanning DS, Hossner LR (Eds). Acid Sulfate Weathering. Soil Sci Soc Amer, Madison, WI, pp. 37-56.
- NORDSTROM DK, ALPERS CN (1999) Geochemistry of acid mine waters. *In*: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits (Plumlee GS and MJ Logsdon, eds.) Rev Econ Geol V 6A, Soc Econ Geol Inc, Littleton, CO, pp. 133-160.
- NORDSTROM DK, JENNE EA, BALL JW (1979) Redox equilibria of iron in acid mine waters. *In*: Jenne EA (Ed). Chemical modeling in aqueous systems. Am Chem Soc Symp, Washington DC, Series 93, pp. 51-79.

●

- O'LOUGHLIN EJ, KELLY SD, KEMNER KM, CSENCISITS R., COOK RE (2003) Reduction of Ag^I, Au^{III}, Cu^{II} and Hg^{II} by Fe^{II}/Fe^{III} hydroxysulfate green rust. *Chemosphere* **53**: 437-446.
- OBERTHÜR T, MELCHER F (2005) Behaviour of PGE and PGM in the supergene environment: a case study of persistence and redistribution in the Main Sulfide Zone of the Great Dyke, Zimbabwe. *In*: Mungall JE (Ed). Exploration for Platinum-Group Element Deposits. Mineral Assoc Can, Short Course Vol **35**, pp. 97-111.
- OBERTHÜR T, MELCHER F, GAST L, WÖHRL C, LODZIAK J (2004) Detrital platinum-group minerals in rivers draining the eastern Bushveld complex, South Africa. *Can Mineral* **42(2)**: 563-582.
- OBERTHÜR T, WEISER TW, GAST L, KOJONEN K (2003) Geochemistry and mineralogy of platinum-group elements at Hartley platinum mine Zimbabwe. Part 2: Supergene redistribution in the oxidized Main Sulfide Zone of the Great Dyke, and alluvial platinum-group minerals. *Mineral Deposita* **38(3)**: 344-355.
- OLLIER C, COLIN P (1996) Regolith, Soil and Landforms (1st edition). John Wiley & Sons, Inc. 326 pp.
- ORBERGER B, FRIEDRICH G, WOERMANN E (1988) Platinum-group element mineralization in the ultramafic sequence of the Acoje ophiolite block, Zambales, Philippines. *In*: Prichard HM, Potts PJ, Bowles JFW and Cribb SJ (Eds) Proceedings, Symposium Geo-Platinum 87. Open University, Milton Keynes, UK. Elsevier, New York, London, pp. 361-380.
- ORLOVA TA, STUPNIKOV VM, KRESTAN AL (1988) Mechanism of oxidative dissolution of sulphides. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **61**: 2172-2177.
- ORTEGA L, PRICHARD H, LUNAR R, GARCÍA PALOMERO F, MORENO T, FISHER P (2000a) The Aguablanca discovery. *Min Mag* **2**: 78-80.
- ORTEGA L, LUNAR R, GARCÍA PALOMERO F, MARTÍN ESTÉVEZ JR (2000b) Evidencias de fraccionamiento en el yacimiento intramagmático de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz). *Cuad Lab Xeol Laxe* **25**: 111-114.
- ORTEGA L, LUNAR R, GARCÍA PALOMERO F, MORENO T, PRICHARD HM (2001) Removilización de minerales del grupo del platino en el yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz). *Bol Soc EspMin* **24A**: 175-176.
- ORTEGA L, LUNAR R, GARCÍA PALOMERO F, MORENO T, PRICHARD HM (2002) Características geológicas y mineralógicas del yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz). *Bol Soc Esp Mineral* **25**: 57-78.
- ORTEGA L, LUNAR R, GARCÍA-PALOMERO F, MORENO T, MARTÍN-ESTÉVEZ JR, PRICHARD HM, FISHER PC (2004) The Aguablanca Ni-Cu-PGE deposit, south western Iberia: magmatic ore-forming processes and retrograde evolution. *Can Mineral* **42(2)**: 325-350.
- ORTEGA L, MORENO T, LUNAR R, PRICHARD H, SIERRA J, BOMATÍ O, FISHER P, GARCÍA-PALOMERO, F (1999) Minerales del grupo del platino y fases asociadas en el depósito de Ni-Cu-EGP de Aguablanca, SW España. *Geogaceta* **25**: 155-158.
- ORTUÑO MG (1971) Middle Westfalian strata in South-West Spain. *Compte Rendu 6e. Congr Inter Strat Géol Carbonif*, (Sheffield, 1967) **3**: 1275-1291.
- OSTROWVICKI B (1965) *Polska Akd Nauk Prace Mineral* **1**: 7-92.
- OTTEMANN J, AUGUSTITHIS SS (1967) Geochemistry and origin of "platinum-nuggets" in laterite covers from ultrabasic rocks and birbirites of W Ethiopia. *Miner Deposita* **1**: 269-277.

P

- PAIS I, BENTON JONES J Jr. (2000) The Hand Book of Trace Elements. Published by St. Lucie Press, Boca Ratón, Florida 33431-9868, 223 pp.
- PAN P, WOOD SA (1990) Solubilities of PtS₂, PdS and Au in aqueous sulfide solutions and at temperatures 200-350°C. VM Goldschmidt Conf., Program Abstr, p. 72.
- PAPUNEN H, VORMA (1985) Nickel deposits in Finland: A Review. Geol Surv Finland, Bull 333: 123-129.
- PAQUET H, COLIN F, DUPLAY J, NAHON D, MILLOT G (1986) Ni, Mn, Zn, Cr-smectites, early and effective traps for transition elements in supergene ore deposits. *In: Geochemistry of the Earth Surface and Processes of Mineral Formation* (R Rodriguez-Clemente and Y Tardy, eds.) Consejo Sup Invest Cient, CNRS, Granada, Spain, 221-229 pp.
- PAQUET H, DUPLAY J, NAHON D (1981) Variations in the composition of phyllosilicates monocrystals in a weathering profile of ultrabasic rocks. Proc Inter Clay Conf, Bologna-Pavia. *Dev Sedimentol* **35**: 595-603.
- PAQUET H, DUPLAY J, NAHON D TARDY, MILLOT G (1983) Analyses chimiques de particules isolées dans les populations de minéraux argileux. Passage de smectites magnésiennes trioctaédriques aux smectites ferrifères dioctaédriques au cours de l'altération des roches ultrabasiques. *CR Acad Sci Paris* **296** II: 699-704.
- PAQUET H, DUPLAY J, VALLERON-BLANC M, MILLOT G (1987): Octahedral compositions of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. *Proc Int Clay Conf*, AIPEA, Denver, pp. 73-77.
- PARK CF Jr, MACDIARMID RA (1970) Ore Deposits (2n Ed). WH Freeman & Company, San Francisco, 522 p.
- PASAVA J, VAVRIN I, FRYDA J, JANOUSEK V, JELINEK E (2003) Geochemistry and mineralogy of platinum-group elements in the Ransko gabbro-peridotite massif, Bohemian Massif (Czech Republic). *Miner Deposita* **38**: 298-311.
- PECORA WT, HOBBS SW, MURATA KJ (1949) Variations in garnierite from the nickel deposit near Riddle, Oregon. *Econ Geol USA* **44**:13-23.
- PELLETIER B (1984) Localisation du nickel dans les minerais "garniéritiques" de Nouvelle-Calédonie. *In: International Congress on Alteration Petrology* (Nahon D, ed.) CNRS, Paris. *Sci Géol* **73**: 173-183.
- PELLETIER B (1996) Serpentine in nickel silicate ore from New Caledonia. *In: Conference proceedings Kalgoorlie, 27-29 November 1996* (Grimsey EJ and Neuss I, eds.) Australian Institute of Mining and Metallurgy, Publication Series No. 6/96, pp. 197-205.
- PÉREZ JA (2008) Recursos minerales de cobre y minería prehistórica en el suroeste de España. *Revista del Museo Arqueológico de Murcia* **11**: 9-36.
- PÉREZ-ESTAÚN A, BEA F, BASTIDA F, MARCOS A, MARTÍNEZ CATALÁN JR, MARTÍNEZ POYATOS D, ARENAS R, DÍAZ GARCÍA A, AZOR A, SIMANCAS JF, GONZÁLEZ LODEIRO F (2004) La Cordillera Varisca europea: El Macizo Ibérico. *En: JA Vera* (Ed). Geología de España. SGE, IGME, pp. 21-230.
- PETERSEN R, CALVIN L (1986) Sampling. *In: Klute A* (Ed). Methods of Soil Analysis, Part I 2nd Ed. *Agronomy* **9** (I): 33-51.
- PFEFFERKORN HW (1968) Geologie des Gebietes zwischen Sherpa und Mertola (Baixo Alentejo, Portugal). *Münst Forsch Geol Paläont* **9**: 1-143.
- PIISPANEN R, TARKIAN M (1984) Cu-Ni-PGE mineralization at Rometölväs, Koillismaa layered igneous complex, Finland. *Miner Deposita* **19**(2): 105-111.
- PIN C, LIÑÁN E, PASCUAL E, DONAIRE T, VALENZUELA A (2002) Late Neoproterozoic crustal growth in the European variscides: Nd isotope and geochemical evidence from the Sierra de Córdoba Andesites (Ossa-Morena Zone, Southern Spain). *Tectonophysics* **352**: 133-151.
- PIN C, LIÑÁN E, PASCUAL E, DONAIRE T, VALENZUELA E (1999) Late Proterozoic crustal growth in Ossa Morena: Nd isotope and trace element evidence from the Sierra de Córdoba volcanics. XV Reunión Geológica Oeste Peninsular, Abstracts volume, pp. 215-218.
- PIÑA R (2006) El yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz): Caracterización y modelización metalogenética. Tesis doctoral, Univ Complutense de Madrid, 254 pp.

-
- PIÑA R, GERVILLA F, ORTEGA L, LUNAR R (2005) Geochemistry and mineralogy of platinum-group elements in the Aguablanca Ni-Cu deposit (SW Spain). *In: Törmänen TO and Alapieti TT (Eds). Platinum-Group Elements from Genesis to Beneficiation and Environmental Impact. Geological Survey of Finland, GTK, XX Internacional Platinum Symposium*, pp. 215-218.
- PIÑA R, GERVILLA F, ORTEGA L, LUNAR R (2008) Mineralogy and geochemistry of platinum group elements in the Aguablanca Ni-Cu deposit (SW Spain). *Mineral Petrol* **92**: 259-282.
- PIÑA R, LUNAR R, ORTEGA L, GERVILLA F (2009) Estudio preliminar de la mineralización de sulfuros de Ni-Cu asociada a las rocas ígneas de Cortegana (Huelva). *Macla* **11**: 153-154.
- PIÑA R, LUNAR R, ORTEGA L, GERVILLA F, ALAPIETI T, MARTÍNEZ C (2006) Petrology and Geochemistry of Mafic-Ultramafic Fragments from the Aguablanca Ni-Cu Ore Breccia, Southwest Spain. *Econ Geol* **101**: 865-881.
- PIÑEIRO R, PEITEADO E, MARTÍNEZ A (2002) Distribución de elementos metálicos (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Th) y Arsénico en dos suelos policíclicos podsólicos. *Edafología* **9(1)**: 85-102.
- PLIMER IR, WILLIAMS PA (1988) New mechanisms for the mobilization of the platinum group elements in the supergene zone. *In: Prichard HM, Potts PJ, Bowles JFW and Cribb SJ (Eds). Proceedings, Symposium Geo-Platinum 87. Elsevier, Great Britain.*
- PLUMLEE GS (1999) The environmental geology of mineral deposits. *In: Plumlee GS, Logsdon MJ (Eds). Reviews in Economic Geology. The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues, v. 6A, p. 71-116.*
- PLUMLEE GS, SMITH KS, MONTOUR MR, FICKLIN WH, MOSIER EL (1999) Geologic Controls on the Composition of Natural Waters and Mine Waters Draining Diverse Mineral- Deposit Types. *In: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits (Plumlee GS and Logsdon MJ, eds.) Rev Econ Geol V 6B, Soc Econ Geol Inc, Littleton, CO, pp. 373-432.*
- PONCELET G, JACOBS P, DELANNAY F, GENET M, GERARD P, HERBILLON A (1979) Étude préliminaire sur la localisation du nickel dans une garniéríte naturelle. *Bull Mineral* **102**:379-385.
- PONS J (1982) Un Modèle d'évolution de complexes plutoniques: gabbros et granitoïdes de la Sierra Morena Occidentale (Espagne). PhD Thesis. Ciencias. Université Paul Sabatier de Toulouse: 451 p.
- PORTA J, LÓPEZ-ACEVEDO M, ROQUERO C (1994) Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. Ed Mundi-Prensa. Madrid.
- PRENDERGAST MD, KEAYS RR (1989) Controls of platinum-group element mineralisation and the origin of the PGE-rich Main Sulphide Zone in the Wedza Sub-chamber of the Great Dyke, Zimbabwe: Implications for the genesis of and exploration for, stratiform PGE mineralisation in layered intrusions. *In: Prendergast MD, Jones MJ (Eds). Magmatic Sulphides-The Zimbabwe Volume. The Inst of Min Met, London, pp. 43-69.*
- PRICHARD HM, ECONOMOU-ELIOPOULOS M, FISHER PC (2008b) Contrasting platinum-group mineral assemblages from two different podiform chromitite localities in the Pindos ophiolite complex, Greece. *Can Mineral* **46**: 329-341.
- PRICHARD HM, IXER RA, LORD RA, MAYNARD J, WILLIAMS N (1994) Assemblages of platinum-group minerals and sulfides in silicate lithologies and chromite-rich rocks within the Shetland ophiolite. *Can Mineral* **32(2)**: 271-294.
- PRICHARD HM, LORD RA (1994) Evidence for the mobility of PGE in the secondary environment in the Shetland ophiolite complex. *Trans Inst Min Metall (Sect B: Appl Earth Sci)* **103**: 79-86.
- PRICHARD HM, SÁ JHS, FISHER PC (2001) Platinum-group mineral assemblages and chromite composition in the altered and deformed Bacuri Complex, Ampa, northeastern Brazil. *In: Phase equilibria in basaltic systems; a tribute to Peter L Roeder. Can Mineral* **39**: 377-396.
- PRICHARD HM, TARKIAN M (1988) Platinum and palladium minerals from two PGE-rich localities in the Shetland ophiolite complex. *Can Mineral* **26(4)**: 979-990.
- PROENZA JA, ZACCARINI F, RUDASHEVSKY N, CABRI LJ, GARUTI G, RUDASHEVSKY VN, LEWIS JF, LONGO F, GALÍ S, LABRADOR M, TAULER E, BLOISE G (2008) Platinum Group Minerals (PGM) in Ni-Laterites from Falcondo (Central Dominican Republic). *Revista Macla* **9**: 199-200.
- PROENZA JA, LEWIS JF, GALÍ S, TAULER E, LABRADOR M, MELGAREJO JC, LONGO F, BLOISE G (2008). Garnierite mineralization from Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic). *Revista Macla* **9**, p. 197.

Q

- QUESADA C (1983) El Carbonífero de Sierra Morena. Carbonífero y Pérmico de España. (Martínez C, ed.). IGME, pp. 243-278.
- QUESADA C (1991) Geological constraint on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terranes in Iberian Massif. *Tectonophysics* **185**: 225-245.
- QUESADA C (1997) Evolución geodinámica de la Zona Ossa-Morena durante el ciclo Cadomiense. En: Estudio sobre a geología da Zona de Ossa-Morena (Maciço Ibérico). En: Araujo A y Pereira MF (Eds). Livro de Homenagem ao Prof. Francisco Gonçalves. Univ de Évora, pp. 205-230.
- QUESADA C, APALATEGUI O, EGUÍLUZ L, LIÑÁN E, PALACIOS T (1990a) Stratigraphy of the Ossa-Morena Zone, Precambrian. In: Dallmeyer RD, Martínez García E (Eds). Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 252-258.
- QUESADA C, DALLMEYER RD (1994) Tectonothermal evolution of the Badajoz-Cordoba shear zone (SW Iberia): characteristics and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral age constraints. *Tectonophysics* **231**: 195-213.
- QUESADA C, LARREA FG, FLORIDO P, GUMIEL P, BAEZA L, ORTEGA C, TORNOS F, SIGÜENZA JM (1987) Mapa Geológico Minero de Extremadura. Dir General de Industria, Energía y Minas. Junta de Extremadura, 131 pp.
- QUESADA C, MUNHÁ J (1990) Ossa-Morena Zone, Metamorphism. In: Dallmeyer RD, Martínez García E (Eds). Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin, pp. 314-320.
- QUESADA C, ROBARDET M, GABALDÓN V (1990b) Stratigraphy of the Ossa-Morena Zone, synorogenic phase (Upper Devonian-Carboniferous-Lower Permian). In: Dallmeyer RD, Martínez García E (Eds). Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 273-279.
- QUESADA, C (1975) Geología de un sector de la parte central del anticlinorio Olivenza-Monesterio. Alrededores de Monesterio (Badajoz). Tesis de Licenciatura, Univ de Granada, 128 pp.

R

- RAJAMANI V, NALDRETT AJ (1978). Partitioning of Fe, Ni, Co and Cu between sulfide liquid and basaltic melts and the composition of Ni-Cu sulfide deposits. *Econ Geol* **73**: 82-93.
- RAMDOHR P (1969) The ore minerals and their intergrowth. Pergamon Press.
- REHRIG WA, MCKINNEY CN (1976) The distribution and origin of anomalous copper in biotite [abs]. *Mining Eng* **27**, p. 68.
- Reich M, Palacios C, Alvear M, Cameron EM, Leybourne MI, Deditius A (2009) Iodine-rich waters involved in supergene enrichment of the Mantos de la Luna argentiferous copper deposit, Atacama Desert, Chile. *Miner Deposita* **44**:719–722.
- REYNOLDS RC Jr (1980) Interstratified clay minerals. In: Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. Monograph No. 5 (Brindley GW and Brown G, eds.) Mineralogical Society, London, pp. 249-303.
- RICH CI (1968) Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates. *Clays Clay Miner* **16**: 15-30.
- RICHARD-PLOUET M, GUILLOT M, VILMINOT S, LEUVREY C, ESTOURNÈS C, KURMOO M (2007). *hcp* and *fcc* Nickel Nanoparticles Prepared from Organically Functionalized Layered Phyllosilicates of Nickel (II). *Chem Mater* **19**: 865-871.
- RICHARDSON S, VAUGHAN DJ (1989) Surface alteration of pentlandite and spectroscopic evidence for secondary violarite formation. *Mineral Mag* **53**: 213-222.
- RIMSTIDT JD, CHERMAK JA, GAGEN PM (1994) Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions. In: Alpers CN, Blowes DW (Eds). Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. Am Chem Soc Symp Series, Washington DC, v. 550, p. 2-13
- RIMSTIDT JD, VAUGHAN DJ (2003) Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim et Cosmoch Acta* **67** (5): 873-880.
- RÍO NARCEA RECURSOS S.A. (2003) Aguablanca Ni-Cu Feasibility Report, 80pp. (Unpublished). (<http://www.lundinmining.com/s/AguaBlanca.asp>).
- RÍO NARCEA RECURSOS S.A. (2009) Technical report of the Aguablanca Ni-Cu deposit. Extremadura Region, Spain. 164 pp. (unpublished). (<http://www.lundinmining.com/s/AguaBlanca.asp>).

-
- RIPLEY EM (1981) Sulfur isotopic abundances of the Dunka Road Cu-Ni deposit, Duluth Complex, Minnesota. *Econ Geol* **76**: 619-620.
- RIPLEY EM (1986) Applications of stable isotope studies to problems of magmatic sulfide ore genesis with special reference to the Duluth complex, Minnesota. *In*: Friedrich GH, Genkin AD, Naldrett AJ, Ridge JD, Sillitoe RH, Vokes FM (Eds). *Geology and metallurgy of copper deposits*. Society for Geology Applied to Ore Deposits, Special Publication 4, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp 25-42.
- RIPLEY EM, LIGHTFOOT PC, LI C, ELSWICK ER (2003) Sulfur and oxygen isotopic evidence of country rock contamination in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit, Labrador, Canada. *Lithos* **47**:53-68.
- RITCHIE AIM (1994) The waste-rock environment. *In*: Jambor JL, Blowes DW (Eds). *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Short Course Handbook. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 22, pp. 133-161.
- ROBARDET M, GUTIÉRREZ MARCO JC (1990a) Ossa Morena Zone, Stratigraphy, Passive Margin Phase (Ordovician - Silurian-Devonian). *In*: Dallmeyer RD, Martínez García E (Eds). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag, Berlín, p 267-272.
- ROBARDET M, GUTIÉRREZ-MARCO JC (2004) The Ordovician, Silurian and Devonian sedimentary rocks of the Ossa Morena Zone (SW Iberian Peninsula, Spain). *J Iberian Geol* **30**: 73-92.
- ROBINSON GW (1922) A new method for mechanical analysis of soil and other dispersion. *J Agri Ac* **12**: 306-321.
- ROBINSON GW (1960) *Los Suelos, su Origen, Constitución y Clasificación*. Ediciones Omega, Barcelona. 515 p.
- ROMEO I (2006) Estudio estructural, gravimétrico y geocronológico del complejo ígneo de Santa Olalla (SO de la Península Ibérica): Marco tectónico del yacimiento de Ni-Cu-(EGP) de Aguablanca. Tesis Doctoral, Univ Complutense de Madrid, 249 pp.
- ROMEO I, CAPOTE R, LUNAR R, CAYZER, N (2007) Polymineralic orientation analysis of magmatic rocks using electron back-scatter diffraction: Implications for igneous fabric origin and evolution. *Tectonophysics* **444**: 45-62.
- ROMEO I, CAPOTE R, TEJERO R, LUNAR R, QUESADA C (2006b) Magma emplacement in transpression: The Santa Olalla Igneous Complex (Ossa-Morena zone, SW Iberia). *J Structural Geol* **28**: 1821-1834.
- ROMEO I, LUNAR R, CAPOTE R, QUESADA C, DUNNING GR, PIÑA R, ORTEGA L (2006a) U-Pb age constraints on Variscan magmatism and Ni-Cu-PGE metallogeny in the Ossa-Morena Zone (SW Iberia). *J Geol Soc Lond* **163**: 837-846.
- ROMEO I, LUNAR R, CAPOTE R, QUESADA C, DUNNING GR, PIÑA R, ORTEGA L (2004) Edades de cristalización U-Pb en circones del Complejo Ígneo de Santa Olalla de Cala: implicaciones en la edad del yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz). *Macla* **2**: 29-30.
- ROMEO I, TEJERO R, CAPOTE R, LUNAR R (2008) 3D gravity modeling of the Aguablanca Stock, tectonic control and emplacement of a Variscan gabbro-norite bearing a Ni-Cu-PGE ore, SW Iberia. *Geol Mag* **145**: 345-359.
- ROSE AW, HAWKES HE, WEBB JS (Eds) (1979) *Geochemistry in Mineral Exploration*, 2nd Edition. Academic Press, New York, 657 pp.
- ROSENBLUM S (1958) Magnetic susceptibilities of minerals in the Frantz Isodynamic Magnetic Separator. *Am Mineral* **43**: 170-173.
- ROZENSON I, HELLER-KELLAI L (1978) Reduction and oxidation of Fe³⁺ in dioctahedral smectites-III. Oxidation of octahedral iron in montmorillonites. *Clays Clay Miner* **26**:88-92.
- RYALL WR, TAYLOR GF (1981) *Gossan evaluation manual for use in the Kingdom of Saudi Arabia*, Technical record IR-01-3, 146 p.

S

- SÁ JHS, BARNES SJ, PRICHARD HM, FISHER PC (2005) The distribution of base metals and platinum-group elements in magnetite and its host rocks in the Rio Jaracé intrusion, northeastern Brazil. *Econ Geol* **100**(2): 333-348.

- SAINT BLANQUAT M, TIKOFF B, TEYSSIER C, VIGNERESSE JL (1998) Transpressional kinematics and magmatic arcs. *In: Holdsworth RE, Strachan RA, Dewey JF (Eds). Continental transpressional and transtensional tectonics. Geol Soc Lond, Spec Vol, 135: 327-340.*
- SALMAN K (2002) Estudio petrológico, geoquímico y geocronológico de los granitoides del área Monesterio-Cala, Zona de Ossa-Morena (Macizo Ibérico). Tesis doctoral, Univ Granada, 232 pp.
- SALPÉTEUR I, MARTEL-JANTIN B, RAKOTOMANANA D (1995) Pt and Pd mobility in ferralitic soils of the West Andriamena area (Madagascar). Evidence of a supergene origin of some Pt and Pd minerals. *Chron Min Res Explor 520: 27-45.*
- SÁNCHEZ CARRETERO R, CARRACEDO M, EGUÍLUZ L, APALATEGUI O (1989) El magmatismo calcoalcalino del Precámbrico terminal en la Zona de Ossa-Morena (Macizo Ibérico). *Rev Soc Geol España 2: 7-21.*
- SÁNCHEZ CARRETERO R, EGUÍLUZ L, PASCUAL E, CARRACEDO M (1990) Igneous rocks of the Ossa-Morena Zone. Part V. *In: R. D. Dallmeyer, E. Martínez García, E. (Eds). Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer, Berlin: 292-313.*
- SÁNCHEZ GARCÍA MT (2001) Volcanismo cámbrico de la unidad de Alconera (sector de Zafra- ZOM- Prov. Badajoz). *Bol Geol Min 112: 89-102.*
- SÁNCHEZ JIMÉNEZ N (2003) Estructura gravimétrica y magnética de la corteza del suroeste peninsular (Zona Surportuguesa y Zona de Ossa-Morena). Tesis Doctoral, Univ Complutense de Madrid, 243 pp.
- SANDERSON DJ, ZHANG X (1999) Critical stress localization of flow associated with deformation of well-fractured rock masses, with implications for mineral deposits. *In: McCaffrey KJW, Lonergan L, Wilkinson JJ (Eds). Fractures, fluid flow and mineralization. Geol Soc Lond, Spec Vol, 155: 69-81.*
- SATO M (1960a) Oxidation of sulfide orebodies, I. Geochemical Environments in terms of Eh and pH. *Econ Geol 55: 928-961.*
- SATO M (1960b) Oxidation of sulfide orebodies, II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25°C. *Econ Geol 55: 1202-1231.*
- SATO M (1992) Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies. *Geochim Cosmochim Acta 56: 3133-3156*
- SATO M, MOONEY HM (1960) The electrochemical mechanism of sulphide self-potential. *Geophysiscs 25: 226-249.*
- SAVENKO AV (2003) Experimental study of sorption of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Mn) by alumina-silicate gels. Informational Bulletin of the Annual Seminar of Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Published on July 15, 2003, p. 2.
- SAYIN M (1982) Catalytic action of copper on the oxidation of structural iron in vermiculized biotite. *Clays Clay Miner 30: 287-290.*
- SAYIN M, BEYME B, GRAF VON REICHENBACH H (1979) Formation of metallic silver as related to iron oxidation in K-depleted micas. *Internat Clay Conf, Oxford, 1978, Proc. pp. 177-186.*
- SCHARAUF A (1882) *Z Krystallogf Mineral 6, p. 379 (with appendix 'Über Schuchardt' , pp. 386.*
- SCHNEIDER H (1952) Das Palaeozoikum im Westteil der Sierra Morena (Spanien). *Z Deutsch Geol Ges (1951), 103: 134-135.*
- SCHNEIDER H (1970) *Ber dt Ges geol B Miner Lagerstättenf 15, p. 25.*
- SCHNEIDERHÖHN H, RAMDOHR (1931) Lehrbuch der Erzmikroskopie, Vol. 2. Gebruder Borntraeger, Berlin, pp. 127-230.
- SCHULTZ LG (1964) Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. US. Geological Survey Professional Paper, 391-C, C1-C31. United States Government Printing Office, Washington, D.C.
- SCHWERTMANN U, FRIEDL J, STANJEK H (1999) From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite. *J Colloid Interface Sci 209: 215-223.*
- SCHWERTMANN U, TAYLOR RM (1977) Iron oxides. *In: Dixon JB and Webb SB (Eds). Mineral in Soil Environments, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, pp. 148-180.*
- SCOTT K, PAIN C (2009) Regolith Science. CSIRO Publishing, 472 p.
- SCOTT KM, TAYLOR GF (1987) The oxidised profile of BIF-associated Pb-Zn mineralization: Pegmont, northwest Queensland, Australia. *J Geochem Explor 27: 103-124*
- SEABROOK CL, PRICHARD HM, FISHER PC (2004) Platinum-group minerals in the Raglan Ni-Cu-(PGE) deposit, Cape Smith, Quebec, Canada. *Can Mineral 42(2): 485-497*

- SEWARD TM (1976) The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C. *Geochim Cosmochim Acta* **40(11)**:1329-1341.
- SEWARD TM (1984) The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. In: Foster RP (Ed). *Gold'82*: Rotterdam, A.A. Balkema Pub, pp. 165-181.
- SHAW S, LOWRY GV, KIM CS, RYTUBA JJ, BROWN GE Jr (2001) The influence of colloidal phases on Hg-transport from mercury mine waste tailings: A laboratory case study of the New Idria and Sulphur Bank Mines, California, USA.(Abs.). Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference.
- SHIROZU H (1958) X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan, with a note on their interference colors. *Mineral J Jpn* **2**: 209-233.
- SISTEMA DE INFORMACIÓN GEOLÓGICO MINERO DE EXTREMADURA-SIGEO (2005). Extremadura. Mining Journal Special publication, London, February 2005, 16 p. Mining Communications Ltd., London.
- SIMANCAS JF (1983) Geología de la extremidad oriental de la Zona Sur-Portuguesa. Tesis Doctoral, Univ de Granada, 439 pp.
- SIMANCAS JF, CARBONELL R, GONZÁLEZ LODEIRO F, PÉREZ ESTAÚN A, JUHLIN C, AYARZA P, KASHUBIN A, AZOR A, MARTÍNEZ POYATOS D, ALMODÓVAR GR, PASCUAL E, SÁEZ R, EXPÓSITO I (2003) Crustal structure of the transpressional Variscan orogen of SW Iberia: SW Iberia deep seismic reflection profile (IBERSEIS). *Tectonics* **22**, p. 1062.
- SMITH KS, LO HUYCK H (1999) An overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals. In: Plumlee GS and Logsdon MJ (Eds). The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues. *Reviews Econ Geol* **6A**: 29-70.
- SMITH KS, MACALADY DL (1991) Water/sediment partitioning of trace elements in a stream receiving acid mine drainage. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, NEDEM, Montreal, Canada, Sept 16-18, pp. 435-450.
- SMITH RE (1982) Geochemical Exploration in Deeply Weathered Terrain. CISRO Division of Mineralogy, Australia, 190 p.
- SOIL SCIENCE GLOSSARY TERMS COMMITTEE (2008) Glossary of Soil Science Terms, 92 p. SSSA publications. ISBN 978-0-89118-851-3.
- SONG Y, MOON H-S, CHON H-T (1995) New occurrence and characterization of Ni-serpentine in the Kwangcheon area, Korea. *Clay Miner* **30**: 211-224.
- SPANGENBERG K (1938) *Zentr Mineral Geol A*, p. 360
- SPIERING ED, RODRIGUEZ PEVIDA L, CASTELO JM, GARCIA NIETO J, MARTINEZ C (2005) Aguablanca: a new nickel mine in a potential new Ni/Cu and IOCG belt of southern Spain and Portugal. Proceedings Geological Society Nevada. Symposium 2005.
- SPOSITO G, LUND LJ, CHANG AC (1982) Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. In: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solids phases. *Soil Science Society of America* **46**: 260-264.
- SPOSITO G, SKIPPER NT, SUTTON N, PARK S-H, SOPER AK, GREATHOUSE JA (1999) Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc Natl Acad Sci USA* **96**: 358-3364. Colloquium Paper.
- SPRINGER G (1974) Compositional and structural variations in garnierites. *Can Mineral* **12**: 381-388.
- ŚRODOŃ J (1984) X-ray powder diffraction identification of illitic materials. *Clays Clay Miner* **32**: 337-349.
- ŚRODOŃ J (1999) Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration. *Annu Rev Earth Planet Sci* **27**:19-53.
- ŚRODOŃ J, DRITS VA, MCCARTY DA, HSIEH JCC, EBERL DD (2001) Quantitative X-Ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays Clay Min* **49(6)**: 514-528.
- STARKL G (1883) *Z Krystallogr Mineral* **8**, p. 239
- STEGER HF (1982) Oxidation of sulfide minerals. VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. *Chem Geol* **35**: 281-295.
- STEKHIN AI (1994) Mineralogy and geochemical characteristics of the Cu-Ni-ores of the Oktyabr' sky and Talnakh deposits. Ontario Geological Survey, Spec Vol 5: 217-230.
- STOCKMAN HW, HLAVA PF (1984) Platinum-group minerals in Alpine chromitites from southwestern Oregon. *Econ Geol* **79(3)**: 491-508.
- STOOPS G (2003) Guidelines for Analysis and Description of Soil and Regolith Thin Sections. Vepraskas MJ (Ed). Published by Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 184 pp.

- STRAWN DG, PALMER NE, FURNARE LJ, GOODELL C, AONETTE JE, KUKKADAPU RK (2004) Copper sorption mechanisms on smectites. *Clays Clay Min* **52**:321-333.
- STUCKI JW, BAILEY GW, GAN HUAMIN (1995) Redox reactions in Phyllosilicates and their effects on metal transport. In: Allen E, Huang CP, Bailey GW, Bowers AR (Eds). *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Lewis Publishers, CRC Press, Inc., pp 59-85.
- STUMM W, MORGAN JJ (1996) *Aquatic chemistry* (3rd Edition). New York, Wiley, 1022 p.
- STUMPEL EF, RUCKLIDGE JC (1982) The platiniferous dunite pipes of the eastern Bushveld. *Econ Geol* **77**(6): 1419-1431.
- SUÁREZ S, PRICHARD H, VELASCO F, FISHER P, MCDONALD I (2009a) Evidence for the PGE Dispersion in the Aguablanca Gossan (Spain). A LA-ICP-MS Study. *Macla* **11**: 175-176.
- SUÁREZ S, PRICHARD H, VELASCO F, FISHER P, MCDONALD I (2009b) PGE-oxides in the Aguablanca gossan, SW Spain: an examination of the processes that alter PGM in Ni-Cu ores. Abs. 2009 Xi'an Ni-Cu Symposium Research Progress on Magmatic Ni-Cu Sulfide Deposits: Mineralization in Small Intrusions and Conduits, June 18-20, 2009, Xi'an, China. 4 p.
- SUÁREZ S, PRICHARD HM, VELASCO F, FISHER P, MCDONALD I (2008a) Weathering of PGM in the Aguablanca Ni-Cu Gossan (SW Spain). *Macla* **10**: 237-238.
- SUÁREZ S, PRICHARD HM, VELASCO F, FISHER P, MCDONALD I (2010) Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni-Cu deposit, SW Spain. *Miner Deposita* **45**:331-350.
- SUÁREZ S, VELASCO F, YUSTA I (2005) Caracterización química y mineralógica de suelos en el yacimiento magmático Ni-Cu de Aguablanca, Badajoz (España). *Macla* **3**: 201-202.
- SUTHERLAND-BROWN A (1975) Island Copper deposit, British Columbia. In: Bradshaw PMD (Ed). *Conceptual Models in Exploration Geochemistry- The Canadian Cordillera and The Canadian Shield*. *J Geochem Explor* **4**: 76-78.
- SUTTON JA, CORRICK JD (1963) Microbial leaching of copper minerals. *Mining Eng* **15**(6): 37-40.
- SWIFT HE (1977) Catalytic properties of synthetic layered silicates and aluminosilicates. In: *Advanced Materials in Catalysis* (Burton JJ and Garten RL, eds.) Academic Press, New York, pp. 209-233.
- SZENTPETERI K, WATKINSON DH, MOLNAR F., JONES PC (2002) Platinum-Group Elements-Co-Ni-Fe Sulfarsenides and Mineral Paragenesis in Cu-Ni-Platinum-Group Element Deposits, Copper Cliff North Area, Sudbury, Canada. *Econ Geol* **97**(7): 1459-1470.

t

- TAIT CD, JANECKY DR, ROGERS PSZ (1991) Speciation of aqueous palladium (II) chloride solutions using optical spectroscopies. *Geochim Cosmochim Acta* **55**(5): 1253-1264.
- TALKINGTON W, WATKINSON DH, WHITTAKER PJ, JONES PC (1983) Platinum-group-mineral inclusions in chromite from the Bird River sill, Manitoba. *Mineral Deposita* **18**(2): 245-255.
- TANG Z (1995) Ore-forming model and geological correlation of the Jinchuan Cu-Ni-(PGE-bearing) sulfide deposit: Beijing. Geological Publishing House, 208 p.
- TARKIAN M, ECONOMOU-ELIOPOULOS M, SAMBANIS G (1996) Platinum-group minerals in chromitites from the Pindos ophiolite complex, Greece. *Neues Jahrb Mineral Monatsh* **4**: 145-160.
- TAUFEN PM, MARCHETTO CML (1989) Tropical weathering control of Ni, Cu, Co, and PGE distributions at the O'Toole Ni-Cu sulphide deposit, Mina Gerais, Brazil. *J Geochem Explor* **32**: 185-197.
- TAULER E, BUEN H, PROENZA JA, GALÍ S, MELGAREJO JC, LABRADOR M, MARRERO N (2007) Tres generaciones de serpentina en el perfil laterítico niquelífero del NW de Cuba. *Macla* **7**, p. 110.
- TAULER E, LEWIS JF, PROENZA JA, LABRADOR M, GALÍ S, LONGO F, BLOISE G (2008) "Garnierites" from Dominican Republic and Eastern Cuba Ni-laterite deposits: a new look at a long-standing mineralogical problem. 18 Conferencia Geologica del Caribe 2008, Santo Domingo, Republica Dominicana. Programm & abstracts, 69.
- TAULER E, PROENZA JA, GALÍ S, LEWIS JF, LABRADOR M, GARCÍA-ROMERO E, SUAREZ M, LONGO F, BLOISE G (2009). Ni-sepiolite-falcondoite in garnierite mineralization from Falcondo Nilaterite deposit, Dominican Republic. *Clay Minerals* **44**: 435-454.

-
- TAYLOR GF, EGGLETON RA (2001) Regolith Geology and Geomorphology. John Wiley and Sons, Ltd. 375 p.
- TAYLOR GF, SCOTT KM (1982) Evaluation of gossans in relation to lead-zinc mineralization in the Mount Isa Inlier, Queensland. Bureau of Mineral Resources. *J Austr Geol Geophys* 7: 159-180.
- TAYLOR GF, THORNER MR (1992) Gossan formation and gossan surveys. In: Butt CRM, Zeegers H (Eds). Handbook of exploration geochemistry, v. 4, pp. 115-202. Elsevier.
- TAYLOR LA (1970) Smythite, $Fe_{3-x}S_4$, and associated minerals from the Silverfileds mine, Cobalt, Ontario. *Am Mineral* 55: 1650-1658.
- TENAILLEAU C, PRING A, ETSCHMANN B, BRUGGER J, GRGURIC BA, PUTNIS A (2006) Transformation of pentlandite to violarite under mild hydrothermal conditions. *Am Mineral* 91: 706-709.
- THOMPSON JFH, NALDRETT AJ (1984) Sulfide-silicate reactions as a guide to Ni-Cu-Co mineralization in central Main. In: Buchanan DL and Jones MJ (Eds). Sulfide deposits in mafic and ultramafic rocks. Inst Min Metall Sp Publ, pp. 103-113.
- THOMSON MB (1986) Getting it Right. In: Fletcher WK, Hoffman SJ, Mehrrens Sinclair AJ, Thomson MB (Eds). Exploration Geochemistry: design and interpretation of Soil Surveys. *Reviews Econ Geol* 3: 1-18.
- THORNER MR (1975a) Supergene alteration of sulphides, I: A chemical model based on massive nickel sulphide deposits at Kambalda, Western Australia. *Chem Geol* 15: 1-14.
- THORNER MR (1975b) Supergene alteration of sulphides, II: A chemical study of the Kambalda Nickel deposits. *Chem Geol* 15, 117-144.
- THORNER MR (1985) Supergene alteration of sulphides VII: Distribution of elements during the gossan-forming process. *Chem Geol* 53: 279-301.
- THORNER MR, WILDMAN JE (1984) Supergene alteration of sulphides VI: The binding of Cu, Ni, Zn, Co, and Pb. *Chem Geol* 44: 399-434.
- TORNOS F, CASQUET C (2005) A new scenario for related IOCG and Ni-(Cu) mineralisation: the relationship with giant mid-crustal mafic intrusion, Variscan Iberian Massif. *Terra Nova* 17: 286-290.
- TORNOS F, CASQUET C, GALINDO C, CANALES A, VELASCO F (1999) The genesis of the Variscan ultramafic-hosted magmatic Cu-Ni deposit of Aguablanca, SW Spain. In: Stanley et al. (Eds). Mineral deposits: processes to processing. Balkema, Rotterdam, pp. 795-798.
- TORNOS F, CASQUET C, GALINDO C, VELASCO F, CANALES A (2001) A new style of Ni-Cu mineralization related to magmatic breccia pipes in a transpressional magmatic arc, Aguablanca, Spain. *Miner Deposita* 36: 700-706.
- TORNOS F, CASQUET C, GALINDO C, VELASCO F, CANALES A (2002a) The Aguablanca Ni-Cu orebody (Ossa Morena Zone, SW Spain): geologic and geochemical features. *Bol Soc Esp Mineral* 25:99-116.
- TORNOS F, CASQUET C, RELVAS J, BARRIGA F, SAEZ R (2002b) The relationship between ore deposits and oblique tectonics: the SW Iberian Variscan Belt. In: Blundell D, Neubauer F, von Quadt A (Eds). The timing and location of major ore deposits: an evolving orogen. *Geol Soc Lond Spec Publ* 204: 179-198.
- TORNOS F, CASQUET C, VELASCO F, GALINDO C, CANALES A (2000) Las mineralizaciones de Cu-Ni de Aguablanca: un caso inusual de mineralización discordante en rocas ultrabásicas (PICG n°427). *Temas Geol Min* 30:183-191.
- TORNOS F, CHIARADIA M, FONTBOTÉ L (1998) La geoquímica isotópica del plomo en las mineralizaciones de la Zona de Ossa-Morena (ZOM): implicaciones metalogenéticas y geotectónicas. *Bol Soc Esp Miner* 21-A: 206-207.
- TORNOS F, GALINDO C, CASQUET C, RODRÍGUEZ PEVIDA L, MARTÍNEZ C, MARTÍNEZ E, VELASCO F, IRIONDO A (2006) The Aguablanca Ni-(Cu) sulfide deposit, SW Spain: geologic and geochemical controls and the relationship with a midcrustal layered mafic complex. *Miner Deposita* 41: 737-769.
- TORNOS F, INVERNO C, CASQUET C, MATEUS A, ORTIZ G, OLIVEIRA V (2004) The metallogenic evolution of the Ossa Morena Zone. *J Iber Geol* 30:143-180.
- TORNOS F, VELASCO F (2002) The Sultana orebody (Ossa Morena Zone, Spain): insights into the evolution of Cu-(Au-Bi) mesothermal mineralization. In: Blundell DJ (Ed), GEODE Study Centre, Grenoble, p. 17.
- TORNOS, F (2008) La Geología y Metalogenia de la Faja Piritica Ibérica. *Macla* 10: 13-23.

- TORRES-RUIZ J, GARUTI G, GAZZOTTI M, GERVILLA F, FENOLL HACH-ALÍ P (1996) Platinum-group minerals in chromitites from the Ojen lherzolite massif (Serranía de Ronda, Betic Cordillera, southern Spain). *Mineral Petrol* **56(1-2)**: 25-50.
- TRAORÉ D, BEAUVAIS A, AUGÉ T, CHABAUX T, PARISOT C, CATHELINÉAU M, PEIFFERT C, COLIN F (2006) Platinum and palladium mobility in supergene environment: The residual origin of the Pirogues River mineralization, New Caledonia. *J Geochem Explor* **88(1-3)**: 350-354.
- TRAORÉ D, BEAUVAIS A, AUGÉ T, PARISOT JC, COLIN F, CATHELINÉAU M (2008) Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 2. Dissolution vs. accumulation of platinum group minerals. *Am Mineral* **93**: 31-38.
- TRAVIS GA, KEAYS RR, DAVISON RM (1976) Palladium and iridium in the evaluation of Ni-gossans in Western Australia. *Econ Geol* **71(7)**: 1229-1243.
- TRESCASES JJ (1975) L'évolution Géochimique Supergène des Roches Ultrabasiqes en Zone Tropicale. Formation des Gisements Nickélfères de Nouvelle-Calédonie. Memoire 78. ORSTOM, Paris, 259 pp.
- TRESCASES JJ (1986) Nickeliferous laterites: A review of contributions of the last 10 years. *Geol Surv India Memoirs* **120**: 51-62.
- TRESCASES JJ, MELFI AJ, BARROS DE OLIVEIRA SM (1979) Nickeliferous laterites of Brazil. In: Lateritisation Processes, Proceedings of the International Seminar on Lateritisation Processes, Trivandrum, India, 11-14 December, pp. 170-184.
- TROLY G, ESTERLE M, PELLETIER B, REIBELL W (1979) Nickel deposits in New Caledonia, some factors influencing their formation. In: International. Laterite Symposium, New Orleans 1979, Society of Mining Engineers AIME, New York, pp. 85-119.
- TURYN IV (1951) Analytical procedure for a comparative study of soil humus. Trudy Prochr. Inst. Dokuchaeva 38, 5.

U

- U.S. GEOLOGICAL SURVEY (2010) Mineral commodity summaries 2010. U.S. Geological Survey, 193 p. (ISBN 978-1-4113-2666-8).
- URE AM (1995) Methods of analysis for heavy metals in soils. In: Alloway BJ (Ed). Heavy metals in soils. 2nd ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK, pp. 58-102.
- USDA-NRCS, United States Department of Agriculture-Natural Resources Conservation Service (1971) A guide for interpreting uses of soils. Soil Cons Serv, Washington.
- USDA-NRCS, United States Department of Agriculture-Natural Resources Conservation Service (1999) Soil Taxonomy, A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys, 2th Edition. By Soil Survey Staff, Agriculture Book Number 436, 869 pp.
- USDA-SCS, United States Department of Agriculture - Soil Conservation Service (1972) Soil Survey Laboratory Methods and Procedures for Collecting Soil Samples. USDA, Washington (USA).
- UYEDA N, HANG P-T, BRINDLEY GW (1973) The nature of garnierites II. *Clays Clay Miner* **21**: 41-50.

V

- VAN BREEMEN N, BOURMAN P (1998) Soil Formation. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht.
- VELASCO F (1976) Mineralogía y metalogenia de las skarns de Santa Olalla (Huelva). Tesis Doctoral, Univ del País Vasco, Bilbao, 290 pp.
- VELASCO F (1979) Reemplazamiento pseudográfico de pirrotina (Santa Olalla, Huelva). *Estud Geol* **35**: 487-492.
- VELASCO F, CASQUET C, ORTEGA M, RODRIGUEZ J (1981) Indicio de vermiculita en el skarn magnésico (aposkarn flogopítico) de La Garrenchosa (Santa Olalla, Huelva). *Soc Esp Min* **2**: 135-149.

- VIEIRA-COELHO A, PONCELET G (1990) Preparation, characterisation and some catalytic properties of different smectites pillared with hydroxy-aluminium and hydroxy-gallium solutions. *In: Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications* (Mitchell IV, ed.) Elsevier, London, pp. 185-193.
- VIEIRA-COELHO AC, LADRIÈRE J, PONCELET G (2000a). Nickel, iron-containing clay minerals from Niquelandia deposit, Brazil. 1. Characterisation. *Appl Clay Sci* **17**: 163-181.
- VIEIRA-COELHO AC, LADRIÈRE J, PONCELET G (2000b). Part II. Nickel, iron-containing clay minerals from Niquelandia deposit, Brazil. 2. Behaviour under reducing conditions. *Appl Clay Sci* **17**: 183-204.
- VIETS FG (1962) Chemistry and availability of micro-nutrients in soils. *J Agric Food Chem* **10**:174-178.
- VINK BW (1986) Stability relations of malachite and azurite. *Mineral Mag* **50**: 41-47.
- VON GRUENEWALDT G (1979) A review of recent concept of the Bushveld Complex with particular reference to sulfide mineralization. *Can Mineral* **17(2)**: 233-256.

W

- WAGNER RH, UTTING J (1967) Sur le terrain houllier de Puertollano (province de Ciudad Real, Espagne). *C R Acad Sci Paris* **264**: 5-8.
- WALKER, JR (1987) Structural and compositional aspects of low-grade metamorphic chlorite. PhD Thesis, Dartmouth College, Dartmouth, New Hampshire, USA, 99 pp.
- WANG CY, PRICHARD HM, ZHOU M, FISHER PC (2008) Platinum-group minerals from the Jinbaoshan Pt-Pd-deposit, SW China: evidence for magmatic origin and hydrothermal alteration. *Mineral Deposita* **43 (7)**: 791-803.
- WANG CY, ZHOU MF, KEAYS RR (2006) Geochemical constraints on the origin of the Permian Baimazhai mafic-ultramafic intrusions, SW China. *Contrib Min Petrol* **152**: 309-321.
- WARD JC (1970) The structure and properties of some iron sulphides. *Rev Pure and Appl Chem* **20**: 175-206.
- WARNER TE, RICE NM, TAYLOR N (1996) Thermodynamic stability of pentlandite and violarite and new Eh-pH diagrams for the iron-nickel sulphur aqueous system. *Hydrometall* **41(2-3)**: 107-118.
- WATMUFF IG (1974) Supergene alteration of the Mount Windarra nickel sulphide ore deposit, Western Australia. *Mineral Deposita* **9**: 199-211.
- WEAVER CE, POLLARD LD (1973) The chemistry of clay minerals. Elsevier, Amsterdam. 213 pp.
- WEISER TW (2002) Platinum-group minerals (PGM) in placer deposits. In: Cabri LJ (Ed). The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements. *Can Inst Min Metall Petroleum, Spec Vol 54*: 721-756.
- WEISER TW, BACHMANN HG (1999) Platinum-group minerals from the Aikora River area, Papua New Guinea. *Can Mineral* **37(5)**: 1131-1145.
- WEISS Z, DUROVIC S (1983) Chlorite polytypism. II. Classification and X-ray identification of trioctahedral polytypes. *Acta Cryst B* **39**: 552-557 .
- WELLS MA, RAMANAIDOU ER, VERRALL M, TESSAROLO C (2009) Mineralogy and crystal chemistry of "garnierites" in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia. *Eur J Mineral* **21**: 467-483.
- WENDLANDT RF (1982) Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures. *Am Mineral* **67**: 877-885.
- WESTLAND AD (1981) Inorganic chemistry of the platinum-group elements. In: Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery. *Can Inst Mining Metall, annual meeting (Montreal)*, pp. 5-18.
- WHITE AF, YEE A (1985) Aqueous oxidation-reduction kinetics associated with coupled electron-cation transfer from iron-containing silicates at 25 °C. *Geoch Cosmoch Acta* **49**: 1263-1275.
- WIEWIÓRA A (1978) Ni-containing mixed-layer silicates from Szklary, Lower Silesia, Poland. *Bull BRGM (II)* **3**: 247-261.
- WIEWIÓRA A, DUBIŃSKA E, IWASIŃSKA I (1982) Mixed-layering in Ni-containing talc-like minerals from Szklary, Lower Silesia, Poland. *Proc. Int. Clay Conf., Bologna-Pavia, 1981*, pp. 111-126.

- WIEWIÓRA A, SZPILA K (1975) Nickel-containing regularly interstratified chlorite-saponite from Szklary, Lower Silesia, Poland. *Clay Miner Bull GB* **23**: 91-96.
- WILLIAMS PA (1990) Oxide zone geochemistry. Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 286 p.
- WILMSHURST JR (1975) The weathering products of nickeliferous sulphides and their associated rocks in Western Australia. In: I.L. Elliott and W.K. Fletcher (Eds). *Geochemical Exploration 1974*. Elsevier, Amsterdam, pp. 417-436.
- WOOD SA (1987) Thermodynamic calculations of the volatility of the platinum group elements (PGE): the PGE content of fluids at magmatic temperatures. *Geochim Cosmochim Acta* **51(11)**: 3041-3050.
- WOOD SA (1990a) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem Geol* **82**: 159-186.
- WOOD SA (1990b) The interaction of dissolved platinum with fluvic acid and simple organic acid analogues in aqueous solutions. *Can Mineral* **28**: 665-673.
- WOOD SA (1991) Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt⁺² and Pd⁺² at 25°C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions. *Geochim Cosmochim Acta* **55(7)**:1759-1767.
- WOOD SA (2002) The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits. In: Cabri LJ (Ed). *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. *Can Inst Min Metall Pet, Spec Vol* **54**, pp. 211-249.
- WOOD SA, MOUNTAIN BW, FENLON, BJ (1989) Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessments of hydroxide, bisulfide and ammonia complexing. *Econ Geol* **84(7)**: 2020-2028.
- WOOD SA, MOUNTAIN BW, PAN P (1992) The Aqueous Geochemistry of platinum, palladium and gold: recent experimental constraints and re-evaluation of theoretical predictions. *Can Mineral* **30(4)**: 955-982
- WOOD SA, VLASSOPOULOS D (1990) The dispersion of Pt, Pd and Au about two PGE-Cu-Ni prospects in Quebec. *Can Mineral* **28(3)**:649-663.

x

- XIA F, BRUGGER J, CHEN G, NGOTHAI Y, O'NEILL B, PUTNIS A, PRING A (2009) Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: A case study of the replacement of pentlandite by violarite. *Geochim Cosmochim Acta* **73(7)**: 1945-1969.

y

- YUSTA I, VELASCO F, HERRERO JM (1994) The determination of major oxides and ten trace element concentrations in fifty-eight geochemical reference samples by X-ray spectrometry (WD-XRF). *Bol Sc Esp Min* **17**: 39-51.

z

- ZEISSINK HE (1969) The mineralogy and geochemistry of a nickeliferous laterite profile (Greenvale, Queensland, Australia). *Miner Deposita* **4**: 132-152.
- ZHONG H, ZHU W, QI L, ZHOU M, SONG X, ZHANG Y (2006) Platinum-group element (PGE) geochemistry of the Emeishan basalts in the Pan-Xi area, SW China. *Chin Sci Bull* **51(7)**: 845-854.
- ZIENTEK ML, COOPER RW, CORSON SR, GERAGHTY EP (2002) Platinum-group element mineralization in the Stillwater complex, Montana. In: Cabri LJ (Ed). *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum group elements*. *Can Inst Min Metall, Spec Vol* **54**, Ottawa, pp. 459-481.



erman ta zabal zazu



UPV EHU

Dpto. de Mineralogía
y Petrología



APÉNDICES

TESIS DOCTORAL

***Caracterización del medio supergénico en el yacimiento
de sulfuros Ni-Cu-(PGE) de Aguablanca, SW Iberia.
Redistribución de metales base y PGE***

*Characterization of the supergene zone in the Aguablanca Ni-Cu-(PGE)
deposit, SW Iberia. Redistribution of base-metals and PGE*

Saioa Suárez Bilbao

10 de Junio 2011

Apéndices del Capítulo III

El Proceso de Meteorización en el
Stock de Aguablanca

APÉNDICE III.1

Estimación semicuantitativa de la mineralogía en los perfiles de suelo de Aguablanca.

Semi-quantitative estimation of the mineralogy within the soil profiles of the Aguablanca area.

MUESTRA TOTAL

MINERALES DE LA ARCILLA

Perfil 1		Microscopía						XRD						n	MEDIA						XRD < 2 µm						
Horiz	Muestra	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	XRD	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Chl	Sm	Vrm	Phl	Tlc	IS _{Chl}	IS _{Phl}
	1.5	34.16	8.70	18.63	8.70	18.63	11.18	19.92	46.30	19.80	1.51	12.47	0.00	3	27.04	27.50	19.21	5.11	15.55	5.59	1.84	2.80	1.45	0.00	2.64	7.19	3.30
Ah	1.5a	35.97	14.39	25.18	7.19	7.19	10.07	20.66	21.16	51.24	0.00	6.95	0.00	2	28.31	17.77	38.21	3.60	7.07	5.04	7.26	14.24	11.17	1.34	2.28	0.00	1.92
	1.4	31.58	12.63	28.42	5.26	12.63	9.47	12.36	23.75	60.41	0.00	3.48	0.00	2	21.97	18.19	44.42	2.63	8.05	4.74	19.11	11.95	0.01	0.00	5.63	3.62	4.10
	1.3	33.78	22.52	20.27	0.00	18.02	5.41	24.22	28.15	45.30	0.00	2.33	0.00	2	29.00	25.34	32.79	0.00	10.17	2.70	14.00	3.47	0.54	1.19	2.18	7.38	4.03
C1	1.2	38.67	44.20	9.94	0.00	5.52	1.66	24.10	19.91	55.99	0.00	0.00	0.00	2	31.39	32.06	32.97	0.00	2.76	0.83	16.59	4.56	2.09	2.33	7.39	0.00	0.00
C2	1.1	48.78	36.59	13.41	0.00	0.00	1.22	31.09	21.96	37.26	0.00	9.70	0.00	2	39.93	29.27	25.33	0.00	4.85	0.61	11.16	1.44	0.00	0.00	12.73	0.00	0.00
Perfil 2		Microscopía						XRD						n	MEDIA						XRD < 2 µm						
Horiz	Muestra	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	XRD	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Chl	Sm	Vrm	Phl	Tlc	IS _{Chl}	IS _{Phl}
	2.8	34.97	17.48	16.08	0.00	24.48	6.99	10.52	48.88	33.47	0.00	7.13	0.00	1	22.74	33.18	24.78	0.00	15.80	3.50	6.29	4.53	4.53	0.00	4.22	1.19	4.01
A	2.7	23.12	9.83	23.12	2.31	24.28	17.34	20.33	22.29	57.38	0.00	0.00	0.00	1	21.73	16.06	40.25	1.16	12.14	8.67	30.63	1.09	0.55	0.00	0.24	2.68	5.06
	2.6	21.74	21.74	10.87	3.80	19.02	22.83	9.01	19.65	51.57	19.76	0.00	0.00	1	15.38	20.70	31.22	11.78	9.51	11.41	11.34	2.38	0.73	1.80	4.24	5.64	5.09
	2.5	26.79	31.25	13.39	1.79	15.63	11.16	13.59	15.57	57.21	13.63	0.00	0.00	2	20.19	23.41	35.30	7.71	7.81	5.58	-	-	-	-	-	-	-
C	2.4	27.78	37.04	16.20	1.85	11.57	5.56	18.89	10.61	58.46	0.00	12.04	0.00	2	23.34	23.82	37.33	0.93	11.81	2.78	3.18	3.55	0.52	6.39	6.03	16.68	0.99
	2.3	26.79	31.25	13.39	1.79	15.63	11.16	14.70	39.20	33.84	0.00	12.25	0.00	1	20.75	35.22	23.62	0.89	13.94	5.58	-	-	-	-	-	-	-
C-R	2.2	28.09	67.42	3.37	0.00	0.00	1.12	45.12	20.44	34.44	0.00	0.00	0.00	2	36.60	43.93	18.91	0.00	0.00	0.56	3.48	10.42	0.14	3.35	1.52	0.00	0.00
	2.1	28.09	67.42	3.37	0.00	0.00	1.12	29.76	47.64	22.60	0.00	0.00	0.00	1	28.92	57.53	12.98	0.00	0.00	0.56	-	-	-	-	-	-	-
R	B302-4-5	31.91	58.51	5.32	0.00	2.13	2.13	28.90	50.13	15.97	0.00	0.00	5.00	3	30.41	54.32	10.64	0.00	1.06	3.56	-	-	-	-	-	-	-
Perfil 3 ₂		Microscopía						XRD						n	MEDIA						XRD < 2 µm						
Horiz	Muestra	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	XRD	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Chl	Sm	Vrm	Phl	Tlc	IS _{Chl}	IS _{Phl}
Ah	3 ₂ 3	31.67	15.00	16.67	3.33	25.00	8.33	14.36	19.60	66.04	0.00	0.00	0.00	1	23.01	17.30	41.35	1.67	12.50	4.17	24.24	0.60	14.55	0.00	1.32	0.65	0.00
	3 ₂ 2	24.27	48.54	9.71	10.68	1.46	5.34	19.57	42.04	32.26	0.00	6.14	0.00	1	21.92	45.29	20.98	5.34	3.80	2.67	5.94	6.19	2.25	0.00	0.23	2.80	3.58
C	3 ₂ 1	32.16	46.78	11.70	5.85	0.00	3.51	27.87	66.00	3.72	0.00	2.41	0.00	1	30.02	56.39	7.71	2.92	1.21	1.75	1.42	1.93	2.46	0.00	0.57	1.33	0.00
Perfil 4 ₁		Microscopía						XRD						n	MEDIA						XRD < 2 µm						
Horiz	Muestra	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	XRD	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Chl	Sm	Vrm	Phl	Tlc	IS _{Chl}	IS _{Phl}
	4 ₁ 10	27.78	11.11	27.78	5.56	25.56	2.22	21.14	19.76	42.11	16.99	0.00	0.00	2	24.46	15.43	34.94	11.27	12.78	1.11	18.58	0.00	0.00	2.74	8.19	2.16	3.27
Ah	4 ₁ 9	27.17	16.30	27.17	2.17	21.74	5.43	24.59	10.46	48.10	16.85	0.00	0.00	4	25.88	13.38	37.64	9.51	10.87	2.72	14.43	6.97	5.66	0.00	4.52	5.97	0.09
	4 ₁ 8	23.95	17.96	23.95	11.98	20.96	1.20	12.86	9.57	57.16	4.80	15.60	0.00	4	18.41	13.77	40.56	8.39	18.28	0.60	16.30	13.62	0.00	4.53	5.59	0.52	0.00
	4 ₁ 7	10.36	9.33	41.45	5.18	20.73	12.95	10.60	6.36	72.44	6.21	4.38	0.00	2	10.48	7.84	56.95	5.70	12.55	6.48	20.34	7.99	0.00	0.00	14.70	13.06	0.86
Btg	4 ₁ 6	26.46	5.29	37.04	2.12	18.52	10.58	10.16	6.36	80.64	2.84	0.00	0.00	3	18.31	5.82	58.84	2.48	9.26	5.29	5.38	36.48	5.79	0.00	2.48	1.01	7.69
	4 ₁ 4, 4 ₁ 5	25.00	20.45	27.27	0.00	15.91	11.36	7.82	5.29	78.98	0.26	7.66	0.00	4	16.41	12.87	53.12	0.13	11.78	5.68	7.23	8.66	1.80	0.00	7.89	22.55	4.99
	4 ₁ 3	30.93	30.93	20.62	7.22	5.15	5.15	19.13	12.45	53.54	4.52	10.36	0.00	4	25.03	21.69	37.08	5.87	7.76	2.58	2.53	13.98	1.90	2.50	3.46	10.06	2.64
C	4 ₁ 2	32.83	25.25	20.20	4.04	7.58	10.10	24.36	13.04	52.14	0.00	10.45	0.00	4	28.59	19.15	36.17	2.02	9.01	5.05	5.42	16.92	0.74	2.14	5.99	3.98	0.98
	4 ₁ 1	29.56	29.56	9.85	4.93	17.24	8.87	43.35	25.19	28.47	0.00	2.98	0.00	3	36.46	27.38	19.16	2.46	10.11	4.43	2.17	5.95	0.11	1.24	1.32	6.81	1.57
R	G1,G2,G3	26.18	36.65	7.33	0.00	0.00	29.84	32.50	10.80	15.66	2.30	9.20	29.50	3	29.34	23.72	11.49	1.15	4.60	29.67	-	-	-	-	-	-	-

MUESTRA TOTAL															MINERALES DE LA ARCILLA												
Perfil 5		Microscopía					XRD					n	MEDIA					XRD < 2 μm									
Horiz	Muestra	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	XRD	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Chl	Sm	Vrm	Phl	Tlc	IS _{Chl}	IS _{Phl}
	5.9	36.59	13.41	18.29	7.32	12.20	12.20	11.39	32.78	22.97	25.01	0.00	7.85	1	23.99	23.10	20.63	16.17	6.10	10.02	8.47	0.00	5.92	1.47	4.77	0.00	0.00
Ah	5.8	36.59	13.41	18.29	7.32	12.20	12.20	20.03	18.42	14.09	20.85	0.00	26.61	1	28.31	15.92	16.19	14.09	6.10	19.40	4.77	0.00	1.39	1.60	2.61	5.83	0.00
	5.7	27.03	21.62	18.92	2.16	15.14	15.14	31.89	16.28	23.29	28.54	0.00	0.00	1	29.46	18.95	21.10	15.35	7.57	7.57	2.47	0.00	4.90	8.32	0.28	5.14	0.00
	5.6	30.12	20.08	20.08	1.61	16.06	12.05	7.53	31.65	40.63	17.87	0.00	2.32	2	18.83	25.87	30.35	9.74	8.03	7.19	-	-	-	-	-	-	-
Btg	5.5	16.67	22.22	33.33	10.00	11.11	6.67	0.07	53.59	26.80	10.77	8.78	0.00	1	8.37	37.90	30.07	10.39	9.94	3.33	5.52	4.08	5.67	0.88	0.67	13.24	0.00
	5.4	15.63	26.04	31.25	7.29	12.50	7.29	0.00	13.65	59.70	26.65	0.00	0.00	2	7.81	19.85	45.47	16.97	6.25	3.65	23.91	15.50	0.00	3.82	1.67	0.58	0.00
	5.3	30.93	30.93	20.62	2.06	10.31	5.15	46.07	39.44	10.98	3.52	0.00	0.00	2	38.50	35.18	15.80	2.79	5.15	2.58	2.70	0.41	4.78	2.76	3.66	1.49	0.00
C	5.2	36.20	31.67	13.57	4.52	7.69	6.33	29.95	34.22	29.73	6.09	0.00	0.00	2	33.07	32.95	21.65	5.31	3.85	3.17	3.15	2.76	0.00	2.51	2.72	10.51	0.00
	5.1	30.43	34.78	13.04	4.35	13.04	4.35	45.74	30.18	19.51	4.57	0.00	0.00	1	38.09	32.48	16.27	4.46	6.52	2.17	11.30	0.16	4.56	0.07	0.16	0.03	0.00
Perfil 6		Microscopía					XRD					n	MEDIA					XRD < 2 μm									
Horiz	Muestra	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	XRD	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Chl	Sm	Vrm	Phl	Tlc	IS _{Chl}	IS _{Phl}
	6.10	29.76	8.33	23.81	0.00	11.90	26.19	34.45	17.17	21.58	10.90	15.90	0.00	1	32.11	12.75	22.69	5.45	13.90	13.10	11.60	0.27	0.00	1.30	2.68	6.18	0.67
Ah	6.9	37.27	7.45	18.63	10.56	21.74	4.35	23.46	38.00	10.40	28.14	0.00	0.00	1	30.36	22.73	14.52	19.35	10.87	2.17	4.59	1.62	0.00	3.09	1.88	3.34	0.00
	6.8	31.65	0.00	25.32	12.66	22.15	8.23	34.16	13.38	41.64	10.82	0.00	0.00	1	32.90	6.69	33.48	11.74	11.08	4.11	6.49	1.42	0.00	6.67	14.53	0.00	4.37
Ah	6.7	31.40	12.08	14.49	4.83	20.29	16.91	11.94	22.52	27.76	18.52	19.26	0.00	1	21.67	17.30	21.12	11.68	19.77	8.45	6.85	5.34	0.00	0.00	6.16	0.99	1.78
	6.6	28.25	9.60	19.77	2.26	22.60	17.51	20.57	17.71	29.53	11.73	20.46	0.00	1	24.41	13.66	24.65	7.00	21.53	8.76	4.49	1.29	1.20	13.11	1.33	1.16	2.07
	6.5	28.09	25.28	28.09	6.74	5.62	6.18	10.97	25.55	56.00	0.00	7.48	0.00	1	19.53	25.41	42.05	3.37	6.55	3.09	25.61	1.89	3.09	0.00	11.45	0.00	0.00
Bgtw	6.4	24.39	18.29	33.54	7.93	10.37	5.49	9.70	7.66	74.20	0.00	8.44	0.00	1	17.05	12.98	53.87	3.96	9.40	2.74	10.16	3.49	0.00	0.00	13.17	27.04	0.00
	6.3	20.35	14.53	37.79	12.79	8.72	5.81	9.90	10.14	72.84	0.00	7.13	0.00	1	15.12	12.34	55.32	6.40	7.92	2.91	33.38	0.25	0.92	8.43	12.32	0.00	0.00
Cw	6.2	26.32	52.63	9.87	0.00	7.89	3.29	7.70	59.77	32.53	0.00	0.00	0.00	1	17.01	56.20	21.20	0.00	3.95	1.64	3.53	4.18	0.00	2.16	2.10	8.28	0.94
	6.1	26.32	52.63	9.87	0.00	7.89	3.29	3.46	38.59	52.26	5.69	0.00	0.00	1	14.89	45.61	31.07	2.84	3.95	1.64	5.81	7.10	0.75	4.13	4.87	7.66	0.73
Perfil 7		Microscopía					XRD					n	MEDIA					XRD < 2 μm									
Horiz	Muestra	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	XRD	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Chl	Sm	Vrm	Phl	Tlc	IS _{Chl}	IS _{Phl}
As	7.7	20.21	18.62	19.15	9.04	21.28	11.70	6.95	14.30	78.75	0.00	0.00	0.00	1	13.58	16.46	48.95	4.52	10.64	5.85	3.53	6.30	8.12	6.58	3.19	21.23	0.00
	7.6	12.99	6.49	29.22	6.49	29.22	15.58	4.14	19.75	63.03	0.00	13.07	0.00	1	8.57	13.12	46.13	3.25	21.15	7.79	10.81	6.44	6.12	1.10	6.64	8.85	6.18
	7.5	20.41	9.52	40.82	6.80	11.56	10.88	3.69	39.95	56.35	0.00	0.00	0.00	1	12.05	24.74	48.59	3.40	5.78	5.44	16.02	10.89	0.00	0.37	7.32	3.01	10.97
Btg	7.5a	23.56	10.24	28.90	1.40	25.40	10.50	1.93	10.40	82.35	0.00	5.31	0.00	2	12.75	10.32	55.63	0.70	15.36	5.25	18.21	2.99	0.00	7.72	6.73	12.98	6.99
	7.3, 7.4	21.34	12.20	36.59	12.20	9.15	8.54	13.69	2.02	74.65	0.00	9.64	0.00	2	17.52	7.11	55.62	6.10	9.39	4.27	28.43	12.35	0.00	6.15	4.05	4.63	0.00
C	7.1, 7.2	23.67	20.71	17.75	0.00	29.59	8.28	19.34	3.46	65.65	0.00	11.56	0.00	2	21.50	12.08	41.70	0.00	20.57	4.14	16.78	8.72	9.20	1.47	0.81	3.00	1.72
R	R	32.61	13.04	7.61	0.00	25.00	21.74	38.99	20.81	34.80	1.08	4.30	0.00	2	35.80	16.93	21.20	0.54	14.65	10.87	-	-	-	-	-	-	-

Perfil 8		MUESTRA TOTAL													MINERALES DE LA ARCILLA												
		Microscopía						XRD						n	MEDIA					XRD < 2 μm							
Horiz	Muestra	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	XRD	Amp + Px	Pl	Filos	Qtz	Oxd Fe	Sul	Chl	Sm	Vrm	Phl	Tlc	IS _{Chl}	IS _{Phl}
A	8.8	37.90	11.54	25.40	0.00	15.07	10.09	4.63	0.00	75.12	0.00	20.25	0.00	1.00	21.27	5.77	50.26	0.00	17.66	5.05	3.15	11.73	0.00	1.09	5.42	28.87	0.00
	8.7	31.09	25.91	18.13	1.55	12.95	10.36	3.18	0.00	80.79	0.00	16.02	0.00	1.00	17.14	12.95	49.46	0.78	14.49	5.18	5.03	35.98	4.33	0.00	1.99	0.85	1.28
Btg	8.6	25.94	10.14	34.58	0.00	17.45	11.90	5.46	0.57	84.70	0.00	9.26	0.00	1.00	15.70	5.36	59.64	0.00	13.36	5.95	7.30	6.32	0.00	3.83	8.02	34.18	0.00
	8.5	22.86	17.14	34.29	5.71	8.57	11.43	14.66	5.97	53.04	1.83	24.50	0.00	1.00	18.76	11.56	43.66	3.77	16.54	5.71	7.66	0.57	17.20	3.00	6.53	3.26	5.44
C	8.4	21.86	17.14	40.29	0.71	8.57	11.43	20.00	0.00	28.73	0.00	51.27	0.00	1.00	20.93	8.57	34.51	0.36	29.92	5.71	11.56	5.43	3.30	0.19	8.72	5.31	0.00
	8.3	34.15	9.76	29.27	0.00	12.20	14.63	4.51	1.61	47.75	0.00	46.14	0.00	1.00	19.33	5.68	38.51	0.00	29.17	7.32	2.35	18.66	8.54	3.69	3.70	0.00	1.56
C-R	8.2	37.55	10.09	10.86	0.00	12.88	28.65	1.48	4.72	21.63	0.00	16.92	55.26	2.00	19.51	7.40	16.24	0.00	14.90	41.95	-	-	-	-	-	-	-
	8.1	28.17	28.17	11.74	1.88	6.57	23.47	10.25	4.94	29.24	0.00	12.29	43.24	2.00	19.21	16.56	20.49	0.94	9.43	33.36	-	-	-	-	-	-	-

Amp anfíboles, *Chl* clorita, *Filos* Filosilicatos, *Horiz* horizonte, *IS* interestratificados, *Oxd Fe* óxidos/oxihidróxidos de hierro, *Phl* flogopita, *Pl* plagioclasas, *Px* piroxenos, *Qtz* cuarzo, *Sm* esmectita, *Sul* sulfuros, *Tlc* talco, *Vrm* vermiculita, *XRD* difracción de rayos-X

APÉNDICE III.2

Descripción de perfiles de suelo representativos del depósito de Aguablanca (según la "Guía para la Descripción de Suelos", FAO 1977).

Description of representative soil profiles within the Aguablanca mine site (according to the "Guidelines for Soil Profile Description", FAO 1977).

EJEMPLOS DE PERFILES DE SUELO EN TORNO AL DEPÓSITO DE AGUABLANCA

Se describen en detalle los horizontes de un perfil representativo de cada zona de mineralización muestreada (zona de baja ley, zona de alta ley: mineralización irregular, diseminada y semimasiva) y que han sido posteriormente analizados en el laboratorio para el estudio de sus propiedades químicas.

PERFILES EN ZONAS DE BAJA LEY (Perfil tipo: ACR)

Perfil 1 (Sobre gabros de la Unidad de Contacto; Fig. 10d)

A_n 0-30cm Color marrón rojizo en húmedo (5YR3/4) y marrón rojizo oscuro en seco (5YR5/4), según la “Munsell soil color chart”.

Las manchas de color son poco abundantes (< 2 % de la superficie expuesta), de pequeño tamaño (< 5 mm en su máxima dimensión); contraste definido, nitidez de los límites: neto (transición entre colores < 2 mm de ancho); color: rojas 5YR8/3, 4.5YR7/8.

Textura franco arenosa gruesa: 25% de arena muy gruesa y gruesa y menos del 50% de otras clases de arena. Porcentaje de gravas variable: desde el 4 al 22 % de base a techo del horizonte.

Estructura de *grado* moderado, caracterizado por agregados bien diferenciados, de duración moderada. Es una estructura de *clase* fina a gruesa. El tipo de estructura es en bloques angulares a sub-angulares.

La consistencia del material en mojado es adherente a ligeramente plástico; en húmedo es friable, el material se desmenuza fácilmente bajo ligera presión o moderada presión; y en seco es duro a ligeramente duro.

Los poros son frecuentes (de 51–200/cm²), muy finos (0.075–1 mm), continuos, ya que se extienden por todo el horizonte, con una distribución expd, tienen una morfología intersticial y los términos modificadores son abiertos, por lo menos en su extremo superior.

Raíces abundantes de medias a gruesas (> 5 mm de diámetro). Decece su presencia hacia la parte baja del horizonte y pasan a ser finas y medias.

El límite del horizonte es neto (de 2–5 cm) y plano-ondulado, es casi una superficie plana aunque con bolsones más anchos que ondulados en algunas zonas.

El pH es medianamente ácido en la zona alta del horizonte y pasa a ligeramente ácido en la base del horizonte (USDA, 1971).

- C₁ 30-75cm** No aparece siempre o su delimitación no es clara. Color rojo amarillento en húmedo (2.5YR4/6) y amarillo rojizo en seco (5YR5/8). Pocas manchas de color rojas, definidas y netas. Textura franco-arenosa, con un aumento en el porcentaje de gravas. Estructura masiva. Ligeramente adherente y ligeramente plástico en mojado, friable en húmedo y de duro a ligeramente duro en seco. Frecuentes poros de muy finos a finos, continuos, exped, intersticiales y abiertos. Pocas raíces, finas y medias. Límite del horizonte gradual (5–12 cm) e irregular. El pH es neutro.
- C₂ 70-320cm** Marrón amarillento en húmedo (10YR4/4) y en seco (10YR5/4). Pocas manchas de color rosa (5YR8/4), medias, definidas y netas. Estructura masiva. No adherente, no plástico, muy firme (el material se desmenuza baja fuerte presión) y muy duro (muy resistente a la presión, se puede romper con la mano con dificultad). No hay presencia de cútanos. No hay porosidad, sólo fracturación de los bloques. Muy pocas raíces y muy finas. Límite del horizonte gradual e irregular. El pH es neutro.

PERFILES EN ZONAS DE ALTA LEY (Perfil tipo: ABCR)

Perfil 4₁ (Sobre gabros de la Unidad Gabronorítica, en zonas de mineralización Irregular; Fig. 10i)

- A_n 0-50cm** Color marrón rojizo oscuro en húmedo (5YR3/4) y rojo amarillento en seco (5YR4/8). Pocas manchas de color rojo-rosa (5YR6/8+5YR8/4), pequeñas, destacadas y de límite neto. Textura franco-arcillosa y gravas muy abundantes. Estructura moderada, en bloque angulares de tamaño fino-medio. Ligeramente adherente y moderadamente plástico en mojado, firme en húmedo y duro en seco. Muchos poros de finos a medianos, continuos, exped, intersticiales y abiertos. Frecuentes raíces medias-gruesas. Límite del horizonte gradual (5–12 cm) e irregular. El pH es fuertemente ácido en la parte más superficial pero pasa a ligeramente ácido en la base del horizonte
- B_{tg} 50-80cm** En húmedo tiene una coloración entre marrón amarillo oscuro a oliva (10YR4/4-5Y5/6) y en seco, entre marrón amarillo claro a oliva claro (2.5Y6/4 -5Y6/4). Frecuentes manchas pequeñas, rojizas (5YR5/6), de contraste definido y límite algo difuso. Textura arcilla y pocas gravas. Estructura poliédrica moderada, débilmente desarrollada. Adherente y muy plástico en mojado, muy firme en húmedo y muy duro en seco. En

condiciones normales, el horizonte aparece saturado en agua en el interior, perdiendo su estructura. Fuerte presencia de cútanos de presión, con desarrollo moderado de *slickensides* y grietas. Hay cútanos de iluviación, espesos y discontinuos. Poros frecuentes, muy finos, discontinuos, exped, intersticiales pero cerrados. Límite del horizonte neto y plano sobre el horizonte C, aunque penetra de forma regular a favor de las fracturas en los bloques infrayacentes. El pH es neutro.

C 80-250cm Marrón rojizo oscuro en húmedo (5YR3/4) y rojo amarillento en seco (5YR5/8). Muchas manchas medianas de color rosado (5YR8/4), contraste destacado y límite neto. Textura franco arenosa y muchas gravas. Estructura masiva, pero de baja consolidación en muchas zonas, con bloques angulares de tamaño mediano-grueso. Ligeramente adherente y no plástico en mojado, firme en húmedo y duro en seco. Pocas raíces y finas. La porosidad proviene de la fracturación. Límite del horizonte neto y ondulado. El pH es neutro.

Perfil 6 (*Gabros en torno al cuerpo mineralizado al N; zona de mineralización diseminada; Fig.10n*)

A 0-55cm Color marrón rojizo oscuro en húmedo (5YR3/3) y rojo amarillento en seco (5YR4/6). Pocas manchas de color rojizo y blanquecino (2.5YR4/6 y 5YR8/1), pequeñas, definidas y de límite neto. Textura franca con un contenido moderado en gravas. Estructura moderada, en bloques angulares de tamaño medio. Ligeramente adherente y ligeramente plástico en mojado, friable-firme en húmedo y muy duro en seco. Frecuentes poros finos, continuos, exped, intersticiales y abiertos. Frecuentes raíces, de medias a gruesas. Límite del horizonte neto y plano-ondulado. El pH es ligeramente ácido.

B_{tg} 55-95cm Marrón oliva claro en húmedo (2.5Y5/4) y oliva apagado en seco (5Y6/3), con manchas de color blancas-rojizas (2.5Y8/2 y 2.5YR4/8), pequeñas, definidas y de límite neto. Textura de franco-arcillosa a arcillosa, sin apenas gravas. Estructura granular, moderada a fuerte, en bloques sub-angulares medianos. Hidromorfía temporal. Muy adherente y muy plástico en mojado, friable en húmedo, y extremadamente duro en seco. Fuerte presencia de cútanos de iluviación de delgados a moderadamente espesos y que pueden ser zonales o discontinuos; desarrollo moderado de *slickensides* y grietas. Pocas raíces y muy finas; muy pocos poros muy finos, discontinuos, exped, intersticiales y en general, cerrados. Límite del horizonte neto y plano sobre el horizonte C aunque. El pH pasa a ser neutro.

C 95-255cm Marrón grisáceo claro en húmedo (10YR4/2) y marrón amarillo claro en seco (10YR6/4). Muchas manchas blanquecinas (2.5Y8/2), pequeñas-medianas, definidas y límite neto-brusco. Se deben fundamentalmente a la presencia de relictos de plagioclasas fuertemente alteradas en la fracción fina y disgregada del horizonte. Estructura masiva. Textura arenosa-franca con una fuerte presencia de gravas. Ligeramente adherente y no plástico en mojado, muy firme en húmedo y muy duro en seco. Muy pocas raíces, finas y medias. Muy pocos poros. El límite del horizonte es neto, con una topografía irregular. El pH es neutro.

Perfil 7 (Sobre gabros bordeando al cuerpo mineralizado al S; zona de mineralización semimasiva; Fig.10o)

A 0-40cm Color marrón intenso en húmedo (7.5YR4/4) y marrón en seco (7.5YR5/4). Pocas manchas blancas y rojizas (7.5YR/8 y 2.5YR4/6), definidas. En el caso de las manchas rojizas el límite es más neto, mientras que para las blancas es más brusco. Textura arcilla con pocas gravas y estructura moderada en bloques sub-angulares medios. Ligeramente adherente y muy plástico en mojado, friable-firme en húmedo y muy duro en seco. Raíces medias frecuentes de. Frecuentes poros finos, continuos, exped, intersticiales y abiertos. Límite de horizonte neto y ondulado, con un pH ligeramente ácido. Los horizontes de tipo A parecen estar más degradados y alterados en estas zonas de mineralización semimasiva.

B_{tg} 40-60cm Marrón grisáceo oscuro en húmedo (2.5Y4/2) y gris oliva en seco (5Y5/2). Pocas manchas de color blanquecino, pequeñas, definidas y de límite neto. Textura arcilla con pocas gravas y estructura granular, moderada a débil con bloques sub-angulares medios-gruesos. Muy adherente y plástico en mojado, friable en húmedo y muy duro en seco. Cútanos espesos, discontinuos, de iluviación y presión. Pocas raíces y finas. Pocos poros, muy finos, discontinuos, exped, intersticiales y cerrados. Límite del horizonte neto y muy ondulado por la fuerte iluviación a favor de fracturas. El pH es ligeramente ácido.

C 60-251cm Color gris oscuro rojizo en húmedo (2.5YR4/0- 2.5YR3/6) y de gris claro a amarillo rojizo en seco (7.5YR7/0- 5YR6/8). Frecuentes manchas de color amarillo-rojizas (5YR6/8), pequeñas, definidas y de límite neto. Textura franco arenosa y abundantes gravas. Estructura masiva. No adherente, no plástico en mojado, muy firme en húmedo y ligeramente duro en seco. No hay presencia de cútanos y las raíces son muy pocas y muy finas. Escasa porosidad, fracturación. El límite del horizonte es gradual e irregular; pH neutro.

APÉNDICE III.3

Análisis de difracción de rayos-X (muestra total y fracción < 2 µm) representativos de los horizontes de suelo desarrollados en el depósito de Aguablanca.

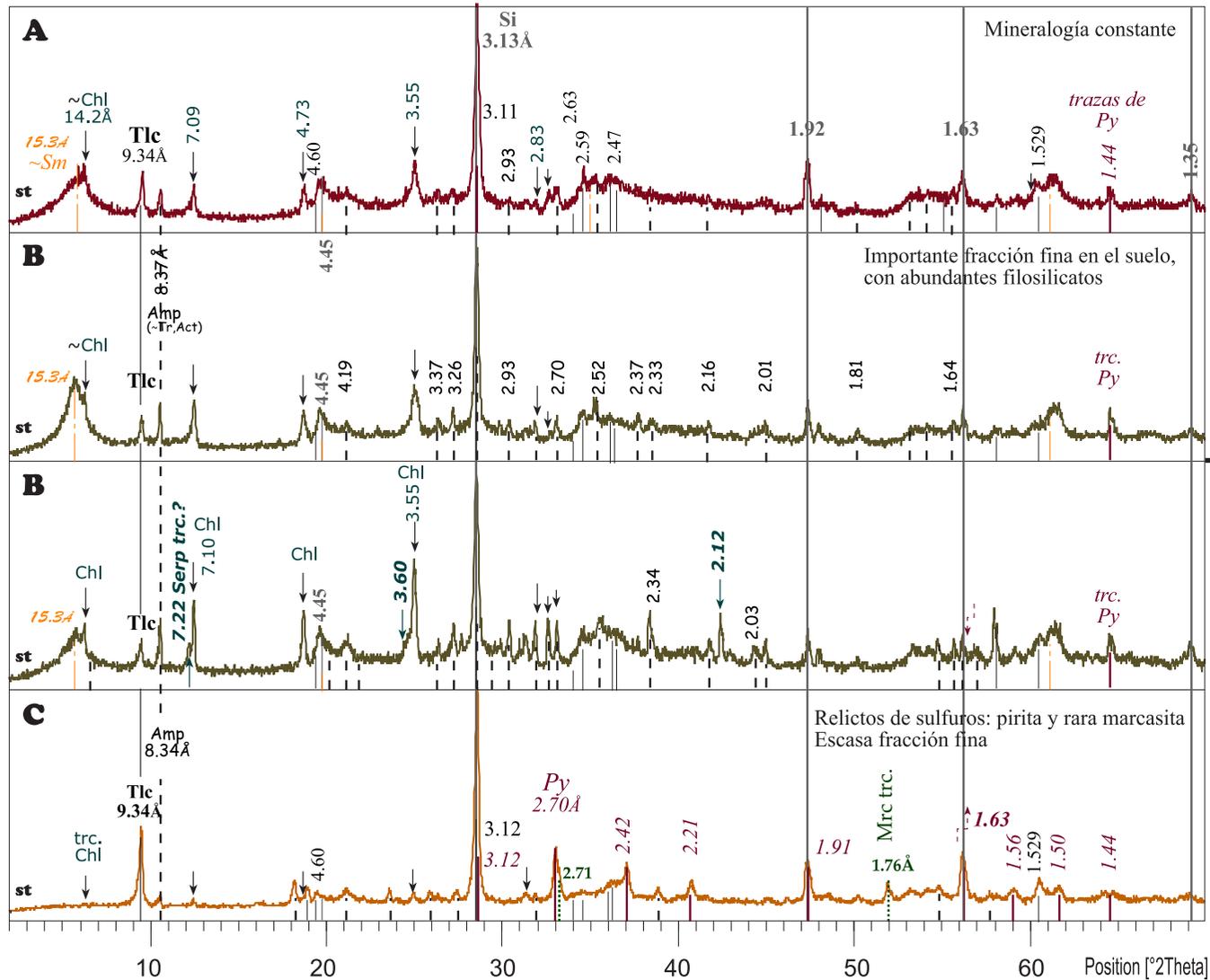
Representative X-ray diffraction analyses (whole mineralogy and < 2 µm fraction) of soil horizons in the Aguablanca deposit.

ABREVIATURAS:

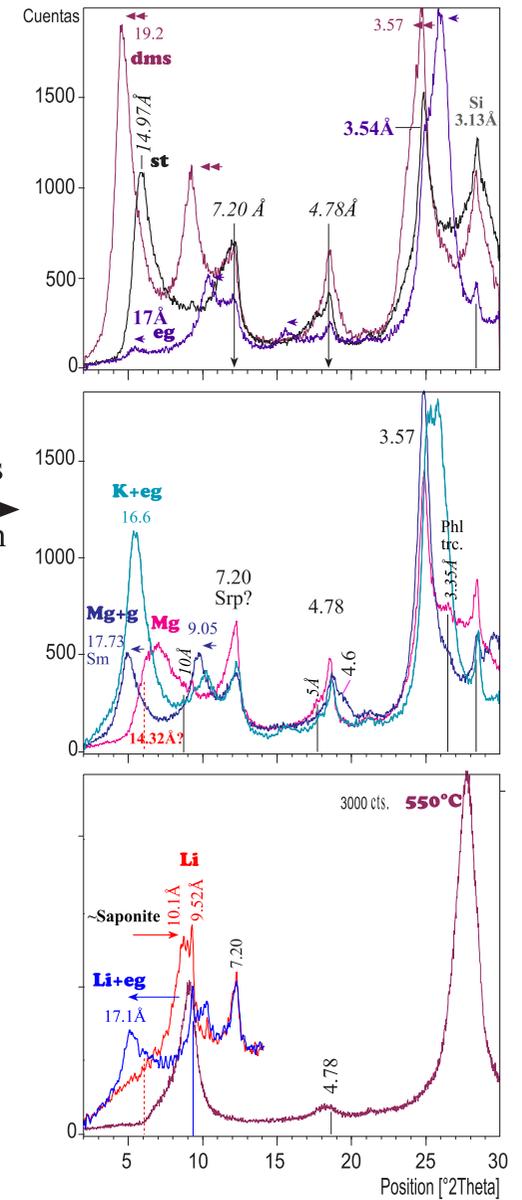
Act	actinolita
Alb	albita
Amp	anfíboles
Aug	augita
Chl	clorita
cts.	cuentas
Di	diópsido
dms	dimetil sulfóxido
eg	etilenglicol
En	enstatita
g	solvatación con glicerina
Hs	hastingsita
IS	interestratificados
K	homoionización con K ⁺
Li	homoionización con Li ⁺
Mg	homoionización con Mg ⁺⁺
Mg-Hbl	magnesio-hornblenda
Mgt	magnetita
Mrc	marcasita
Phl	flogopita
Pl	plagioclasas
Py	pirita
Si	Silicio metálico (estándar)
Sm	esmectita
Sm	esmectita
st	sin tratamiento
Tlc	talco
Tr	tremolita
trc.	trazas
550°C	tratamiento térmico a 550°C

Unidad Gabronórica, zonas de alta ley (Mineralización semimasiva. Perfil 8; Fig. 2 del Capítulo III).

XRD de la muestra total (<2mm)



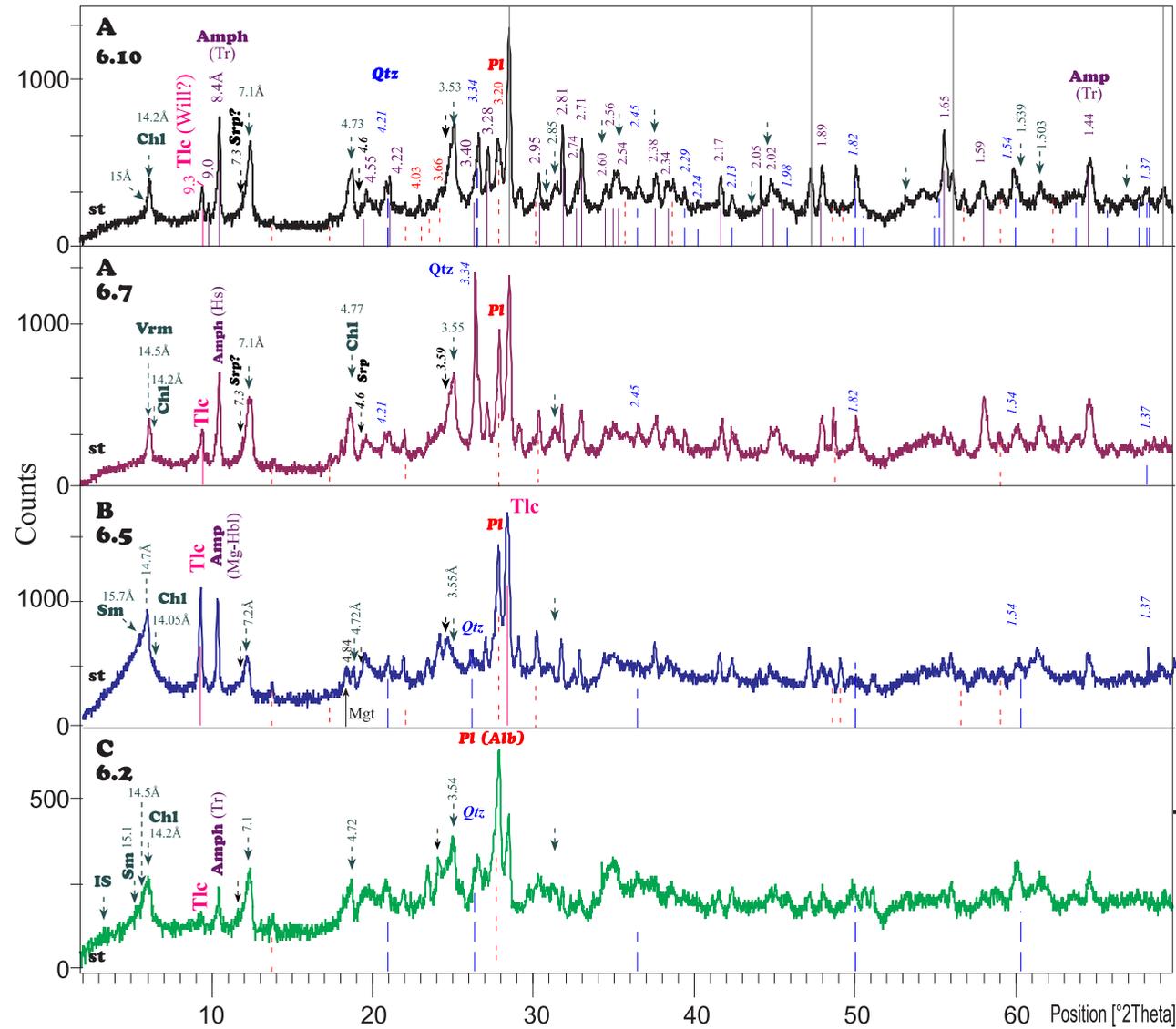
Fracción fina (<2µm) en el horizonte B



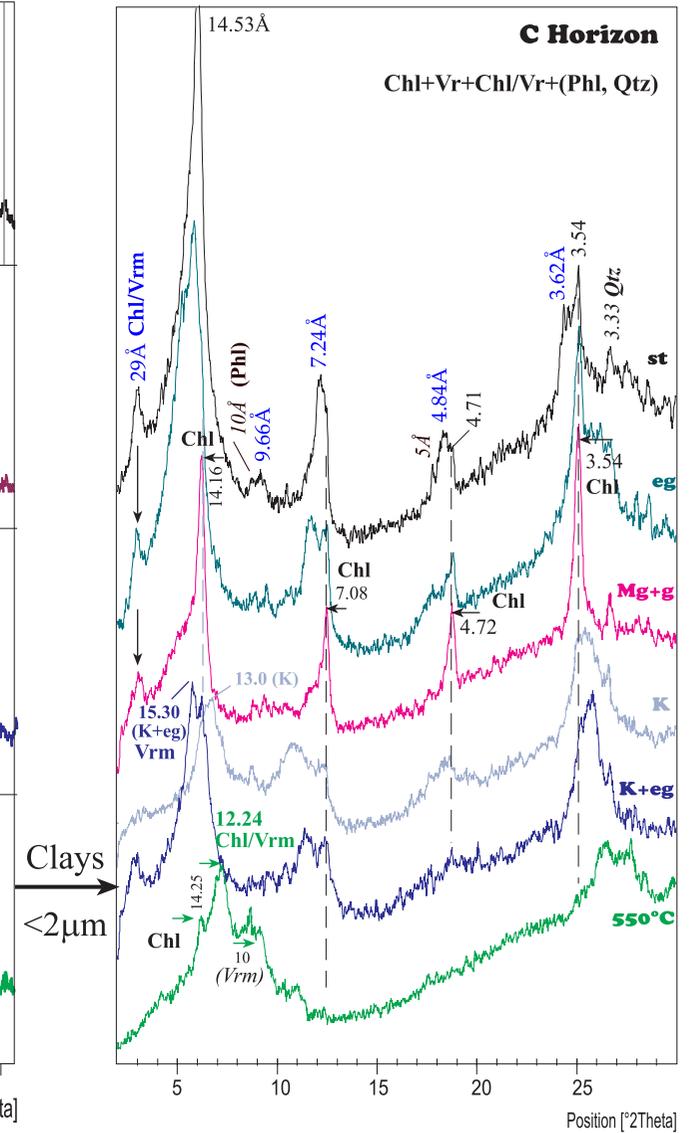
Este ejemplo muestra la intensa heterogeneidad mineralógica y granulométrica en los horizontes de suelo de Aguablanca. Nótese que la clorita es la fase más abundante en la muestra total, mientras que la fracción arcilla puede estar ocasionalmente dominada por fases neoformadas como esmectita y serpentina.

Unidad Gabronorítica, zonas de alta ley (Mineralización diseminada. Perfil 6; Fig. 2)

XRD de la muestra total (<2mm)

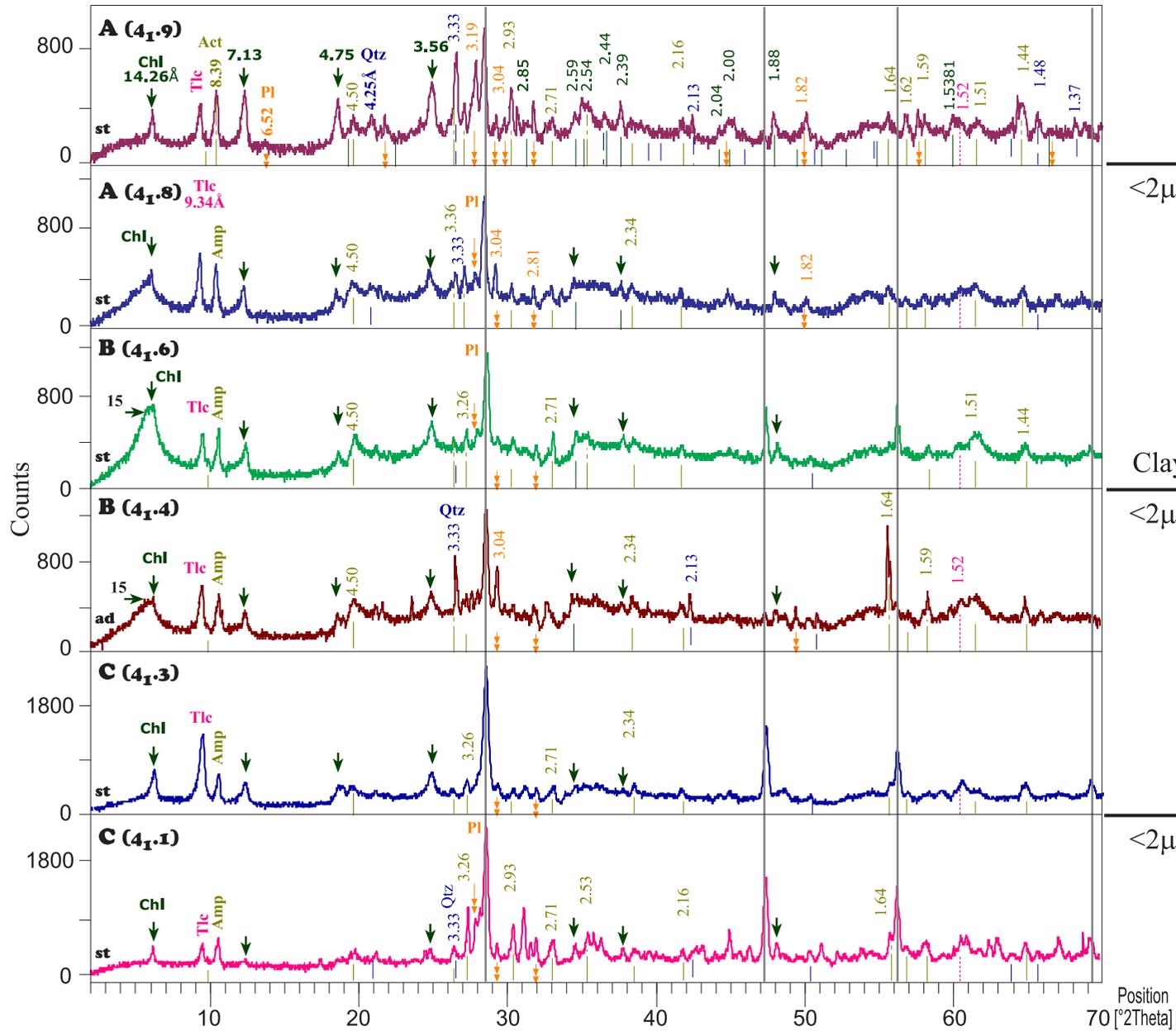


Fracción fina (<2µm) en el horizonte B

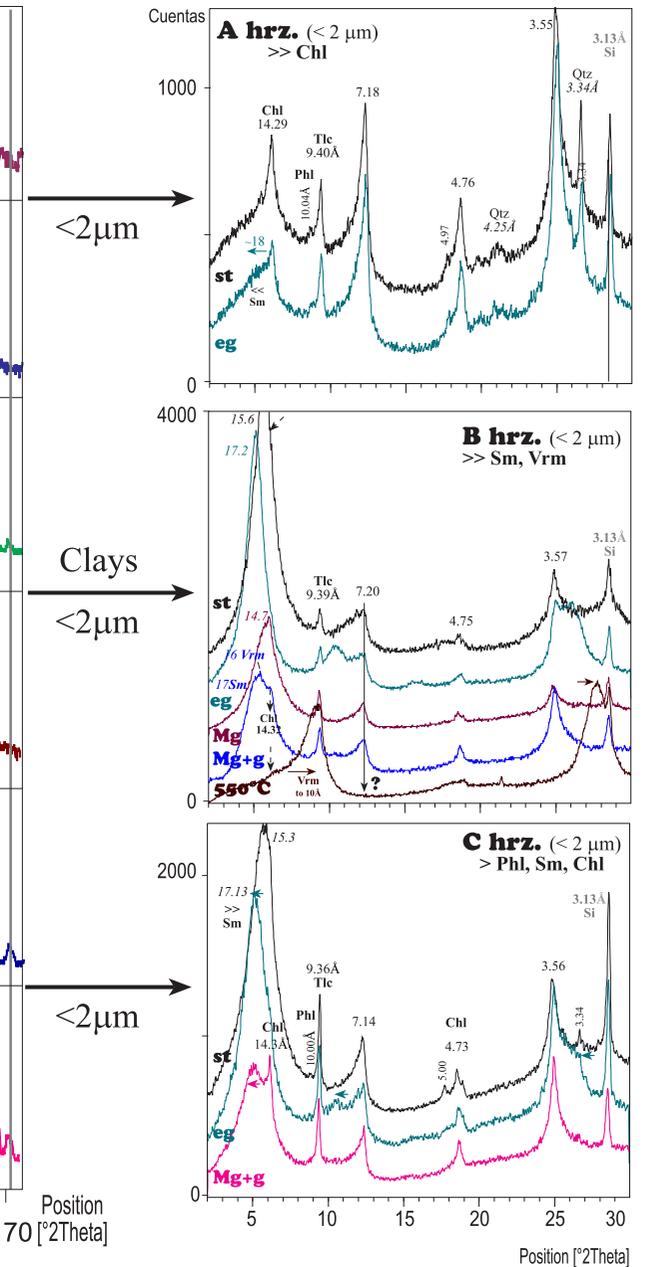


Los horizontes C incluyen abundantes minerales interestratificados. Este ejemplo muestra los frecuentes minerales tipo corrensitita (clorita/vermiculita) identificados en los perfiles de suelo de Aguablanca.

Unidad Gabronorítica, zonas de baja ley (~ 0.2 wt.% NiO, mineralización irregular Perfil 4₁; Fig. 2)
 XRD de muestra total (< 2mm)

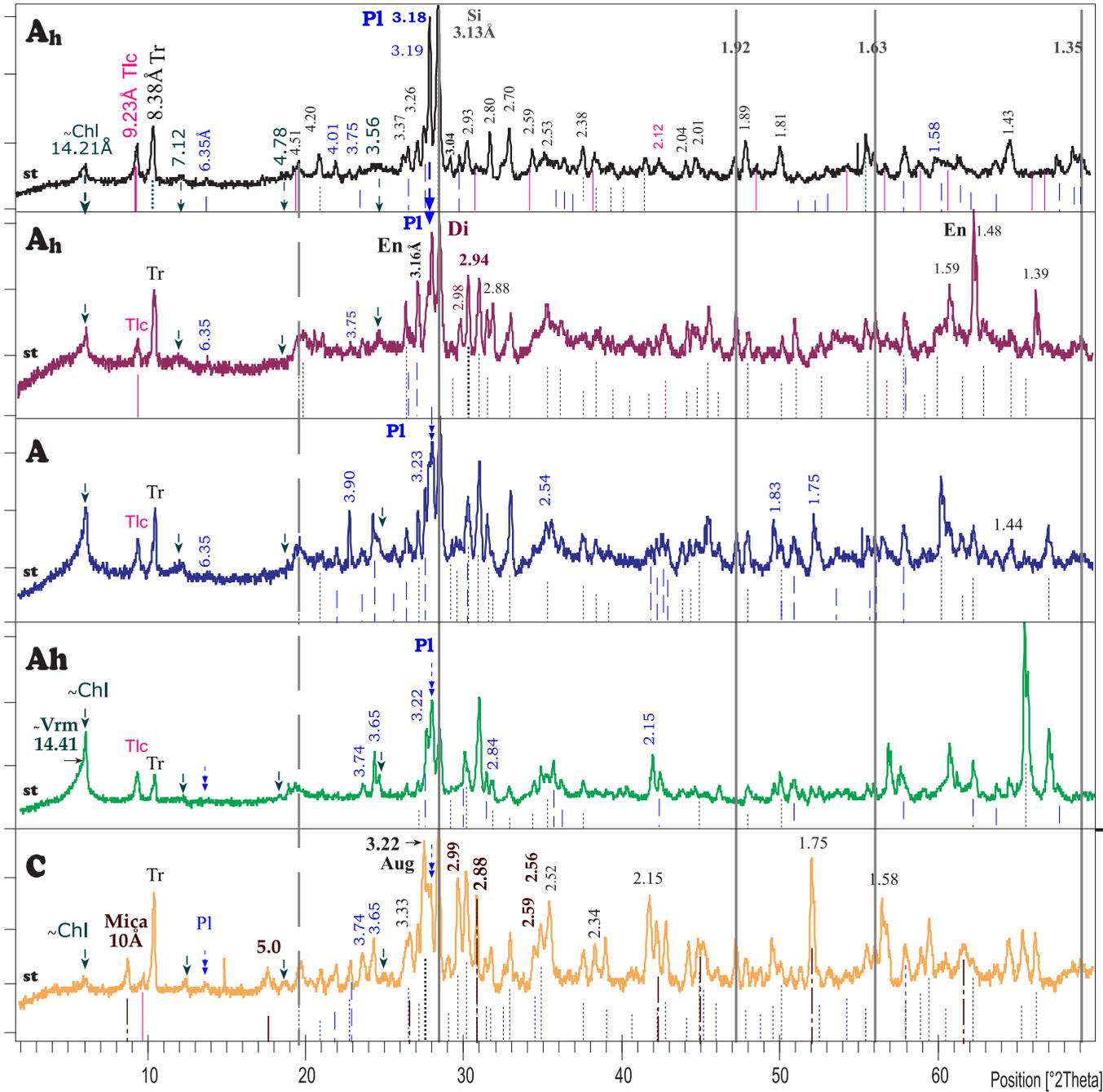


Fracción < 2 μm en la vertical de un suelo con mineralización irregular en la base.



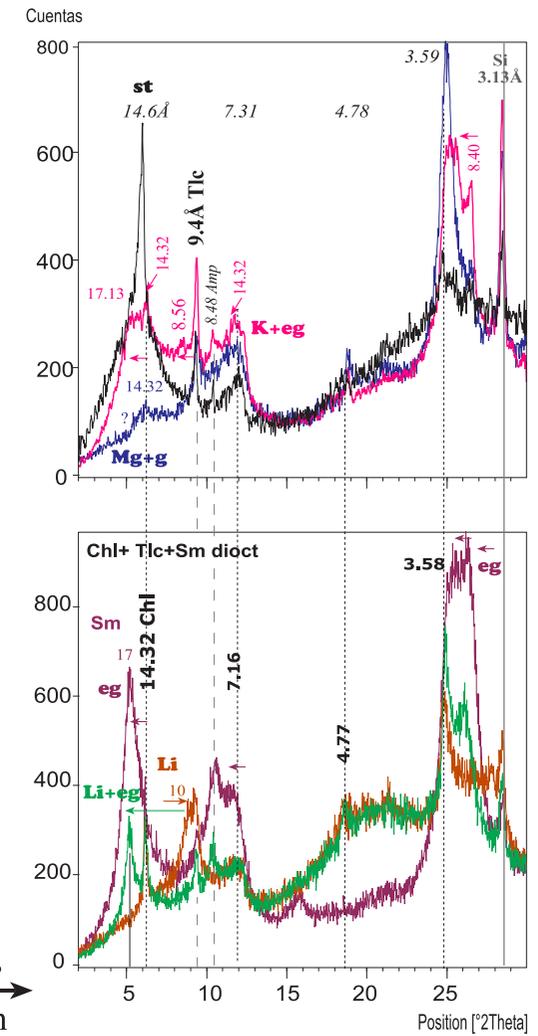
La fracción fina del suelo es siempre más abundante a media altura del perfil. La esmectita es más pobre en los horizontes superficiales, pero se vuelve profusa en profundidad. La flogopita y vermiculita son siempre más abundantes hacia la parte baja de los perfiles (Horizonte C).

Unidad de Contacto, zonas estériles (< 0.2 wt. % NiO. Perfil 2; Fig. 2)
 XRD de muestra total (< 2mm)



Clays
 < 2µm

Fracción fina (< 2 µm) en horizonte A



La meteorización es menos intensa en los perfiles de suelo en zonas estériles comparado con las zonas de alta ley y el contenido en arcillas decrece, especialmente hacia el horizonte C, donde domina la flogopita. La formación de esmectita es algo más limitada y la clorita y el talco son los filosilicatos dominantes.

APÉNDICE III.4

Análisis químico de la mineralogía en los horizontes de suelo de Aguablanca mediante EMPA y SEM-EDS.

Chemical analysis of the mineralogy within the Aguablanca soil horizons using EMPA and SEM-EDS.

Tabla 1. Análisis EMPA (microsonda electrónica) de anfíboles.

ANFÍBOLES (clasificación según Leake et al. 1997)																
Fórmula Ideal: $A B_2^{(VI)} C_5^{(IV)} T_8 O_{22} (OH)_2$																
(wt. %)	Perfil 1							Perfil 3 ₂						Perfil 4 ₁		
	1 _A	2	3	4	5	6	7	1 _C	2	3	4	5	6	1 _B	2	3
SiO ₂	55.08	52.26	53.13	52.74	52.73	49.77	54.68	52.91	52.72	50.96	55.95	52.74	55.04	51.83	54.88	53.65
TiO ₂	0.05	0.13	0.11	0.07	0.11	1.49	0.46	0.48	0.54	0.67	0.13	0.50	0.26	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	2.45	5.33	4.69	3.73	4.72	6.18	3.34	4.61	4.86	5.68	1.48	4.66	2.39	4.48	2.39	2.66
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.08	0.06	0.05	0.16	0.11	0.22	0.23	0.33	0.09	0.19	0.14	0.00	0.00	0.00
FeO	8.03	9.39	10.30	8.28	8.88	8.81	10.18	8.21	8.61	8.77	13.71	8.87	12.91	7.46	10.53	7.37
MnO	0.15	0.15	0.17	0.18	0.21	0.09	0.30	0.13	0.12	0.07	0.33	0.13	0.31	0.06	0.04	0.19
MgO	18.33	17.61	17.81	18.92	17.75	16.72	20.72	18.04	17.75	17.10	21.14	17.61	20.73	20.00	25.68	22.25
NiO	0.00	0.01	0.07	0.00	0.02	0.06	0.01	0.03	0.04	0.04	0.07	0.06	0.06	0.08	0.27	0.11
CuO	0.06	0.02	0.00	0.02	0.05	0.08	0.07	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.12	0.00	0.19	0.08
ZnO	0.08	0.00	0.00	0.03	0.05	0.09	0.04	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.03	0.00	0.10	0.02
CaO	11.82	11.53	10.91	11.20	11.95	11.34	8.06	12.27	12.11	12.05	5.24	11.76	5.57	12.15	0.09	8.88
BaO	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.04	0.07	0.02	0.01	0.00	0.00
Na ₂ O	0.57	1.00	0.91	1.00	0.39	1.32	0.61	0.63	0.76	0.76	0.07	0.67	0.17	0.69	0.13	0.23
K ₂ O	0.04	0.10	0.11	0.17	0.12	0.59	0.29	0.41	0.42	0.55	0.04	0.40	0.04	0.36	0.03	0.05
Total	96.67	97.55	98.28	96.41	97.06	96.70	98.88	97.93	98.17	97.07	98.34	97.68	97.79	97.11	94.34	95.49
(23 O, OH=2; Fe= Fe²⁺ y Fe³⁺)																
<i>(afu)</i>																
Si	7.80	7.37	7.46	7.49	7.48	7.16	7.58	7.44	7.41	7.28	7.85	7.46	7.75	7.29	7.80	7.58
Al ^{IV}	0.20	0.63	0.54	0.51	0.52	0.84	0.42	0.56	0.59	0.72	0.15	0.54	0.25	0.71	0.20	0.42
Sum T	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Al ^{VI}	0.21	0.26	0.23	0.11	0.27	0.20	0.13	0.21	0.22	0.24	0.09	0.23	0.15	0.03	0.20	0.02
Ti	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.16	0.05	0.05	0.06	0.07	0.01	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.10	0.37	0.32	0.38	0.23	0.26	0.20	0.18	0.20	0.21	0.05	0.20	0.08	0.56	0.13	0.43
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.04	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
Mg	3.87	3.70	3.73	4.01	3.75	3.58	4.28	3.78	3.72	3.64	4.42	3.71	4.35	4.19	4.67	4.54
Ni	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Cu	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Zn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.79	0.66	0.69	0.48	0.72	0.75	0.32	0.75	0.78	0.79	0.40	0.77	0.35	0.21	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sum C	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78	0.14
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Fe ²⁺	0.06	0.09	0.19	0.12	0.10	0.05	0.66	0.04	0.04	0.05	1.16	0.07	1.09	0.11	1.12	0.44
Mn	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.04	0.02	0.01	0.01	0.04	0.02	0.04	0.01	0.00	0.02
Ca	1.79	1.74	1.64	1.70	1.82	1.75	1.20	1.85	1.82	1.84	0.79	1.78	0.84	1.83	0.01	1.34
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.13	0.15	0.15	0.15	0.05	0.19	0.10	0.10	0.12	0.10	0.01	0.13	0.03	0.06	0.03	0.03
Sum B	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Na	0.03	0.12	0.10	0.12	0.05	0.18	0.06	0.07	0.09	0.11	0.01	0.06	0.02	0.13	0.01	0.03
K	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.11	0.05	0.07	0.08	0.10	0.01	0.07	0.01	0.06	0.00	0.01
Sum A	0.03	0.14	0.12	0.15	0.08	0.28	0.11	0.15	0.16	0.21	0.02	0.13	0.02	0.20	0.01	0.04
Ca+Na.M4	1.93	1.90	1.79	1.86	1.87	1.94	1.30	1.95	1.95	1.94	0.80	1.91	0.87	1.89	0.04	1.37
Na.M4	0.13	0.15	0.15	0.15	0.05	0.19	0.10	0.10	0.12	0.10	0.01	0.13	0.03	0.06	0.03	0.03
Type	Calc	Calc	Calc	Calc	Calc	Calc	Calc	Calc	Calc	Calc	Mg-Fe-Mn	Calc	Mg-Fe-Mn	Calc	Mg-Fe-Mn	Calc
Ca B	1.79	1.74	1.64	1.70	1.82	1.75	1.20	1.85	1.82	1.84	0.79	1.78	0.84	1.83	0.01	1.34
Na+K. A	0.03	0.14	0.12	0.15	0.08	0.28	0.11	0.15	0.16	0.21	0.02	0.13	0.02	0.20	0.01	0.04
Mg+Fe ²⁺ +Mn	4.74	4.46	4.63	4.63	4.60	4.39	5.30	4.58	4.55	4.48	6.02	4.57	5.83	4.52	6.56	5.15
Ti. C	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.16	0.05	0.05	0.06	0.07	0.01	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00
X _{Mg}	0.82	0.83	0.81	0.87	0.82	0.82	0.81	0.83	0.82	0.81	0.74	0.81	0.75	0.93	0.83	0.91
Si	7.80	7.37	7.46	7.49	7.48	7.16	7.58	7.44	7.41	7.28	7.85	7.46	7.75	7.29	7.80	7.58
Al ^{6>Fe³}	si	no	no	no	si	no	no	si	si	si	si	si	si	no	si	no
	Act	Mg-Hbl	Mg-Hbl	Mg-Hbl	Mg-Hbl	Mg-Hbl	Tr	Mg-Hbl	Mg-Hbl	Mg-Hbl	Ath	Mg-Hbl	Ant	Mg-Hbl	Ant	Tr

Tabla 2. Análisis EMPA de piroxenos.

PIROXENOS (clasificación según Morimoto 1988)													Fórmula Ideal: M ₂ M ₁ T ₂ O ₆		
(wt. %)	Perfil 1				Perfil 3 ₂			Perfil 4 ₁							
	1 _A	2	3	4	1 _C	2	3	1 _A	2 _B	3	4	5	6	7	
SiO ₂	57.62	53.13	55.08	54.68	55.95	57.34	58.26	53.21	54.02	51.96	56.76	56.26	57.46	57.36	
TiO ₂	0.05	0.11	0.15	0.46	0.13	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al ₂ O ₃	1.22	4.69	3.06	3.34	1.48	0.54	0.34	0.34	3.07	5.49	0.52	0.37	0.42	1.04	
Cr ₂ O ₃	0.04	0.08	0.09	0.11	0.09	0.10	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
FeOt	6.13	10.30	11.48	10.18	13.71	16.85	16.80	14.61	6.21	7.58	13.49	13.27	15.10	13.30	
MnO	0.15	0.17	0.39	0.30	0.33	0.43	0.46	0.42	0.17	0.15	0.36	0.35	0.61	0.36	
MgO	20.19	17.81	20.25	20.72	21.14	22.53	22.24	28.81	25.09	20.54	27.27	27.24	25.72	26.91	
NiO	0.00	0.07	0.08	0.01	0.07	0.08	0.01	0.07	0.05	0.13	0.04	0.00	0.09	0.06	
CuO	0.04	0.00	0.00	0.07	0.05	0.03	0.00	0.00	0.10	0.00	0.01	0.02	0.01	0.04	
ZnO	0.08	0.00	0.15	0.04	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	0.09	0.00	0.08	0.05	0.02	
CaO	12.93	10.91	8.15	8.06	5.24	0.80	0.63	0.54	10.22	11.89	0.51	0.79	0.85	0.50	
BaO	0.01	0.01	0.02	0.01	0.04	0.00	0.06	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na ₂ O	0.22	0.91	0.60	0.61	0.07	0.02	0.02	0.02	0.27	0.76	0.05	0.03	0.04	0.08	
K ₂ O	0.03	0.11	0.04	0.29	0.04	0.00	0.02	0.01	0.07	0.47	0.03	0.00	0.00	0.00	
Total	98.71	98.28	99.53	98.88	98.34	98.82	98.91	98.08	99.27	99.09	99.05	98.41	100.36	99.66	
factor	2.16	2.21	2.18	2.18	2.20	2.19	2.18	2.21	2.15	2.19	2.15	2.17	2.14	2.14	
(S)	3.91	3.97	3.95	3.96	3.92	3.90	3.88	4.04	4.01	4.03	3.96	3.96	3.94	3.94	
(6 O, Fe= Fe²⁺ y Fe³⁺)															
<i>(afu)</i>															
Si	2.12	1.97	2.02	2.01	2.09	2.14	2.18	1.94	1.93	1.88	2.06	2.05	2.08	2.07	
Al ^{IV}	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al ^{VI}	0.05	0.18	0.13	0.14	0.06	0.02	0.02	0.00	0.06	0.12	0.02	0.02	0.02	0.04	
Al tot	0.05	0.21	0.13	0.14	0.06	0.02	0.02	0.01	0.13	0.23	0.02	0.02	0.02	0.04	
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.04	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe ²⁺	0.19	0.32	0.35	0.31	0.43	0.53	0.52	0.33	0.15	0.15	0.41	0.40	0.46	0.40	
Mg	1.11	0.99	1.11	1.13	1.18	1.25	1.24	1.56	1.34	1.11	1.47	1.48	1.39	1.45	
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	
Ca	0.51	0.43	0.32	0.32	0.21	0.03	0.03	0.02	0.39	0.46	0.02	0.03	0.03	0.02	
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na	0.02	0.07	0.04	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	
K	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	
Σcat	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
FeO	6.13	10.30	11.48	10.18	13.71	16.85	16.80	10.93	4.88	4.96	13.49	13.27	15.10	13.30	
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.08	1.47	2.91	0.00	0.00	0.00	0.00	
new total	98.71	98.28	99.53	98.88	98.34	98.82	98.91	98.49	99.42	99.38	99.05	98.41	100.36	99.66	
Ko	0.11	0.24	0.27	0.33	0.27	0.28	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Acm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.19	3.95	7.94	0.00	0.00	0.00	0.00	
Jd	1.43	6.32	3.97	4.02	0.24	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.38	0.20	0.30	0.57	
CaTi-Ts	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca-Ts	0.00	2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.44	7.19	11.92	0.00	0.00	0.00	0.00	
Di	43.48	30.90	24.30	24.86	15.39	2.27	1.79	0.54	28.77	30.12	1.55	2.42	2.47	1.51	
Hd	7.41	10.02	7.73	6.85	5.60	0.95	0.76	0.11	3.14	4.08	0.43	0.66	0.82	0.42	
En	33.54	33.83	43.18	44.26	51.19	61.56	61.03	77.93	52.37	40.35	72.91	72.85	68.12	71.58	
Fs	5.72	10.98	13.73	12.19	18.62	25.82	25.86	16.59	5.72	5.46	20.23	19.91	22.44	19.84	
Wo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	91.68	94.74	93.18	92.50	91.30	90.88	89.58	107.80	101.14	99.87	95.50	96.04	94.15	93.91	
Xmg	0.85	0.76	0.76	0.78	0.73	0.70	0.70	0.82	0.90	0.88	0.78	0.79	0.75	0.78	

Tabla 2 (cont)

PIROXENOS (clasificación según Morimoto 1988)										Fórmula Ideal: M ₂ M ₁ T ₂ O ₆				
(wt. %)	Perfil 1				Perfil 3 ₂			Perfil 4 ₁						
	1 _A	2	3	4	1 _C	2	3	1 _A	2 _B	3	4	5	6	7
Q	1.80	1.74	1.78	1.76	1.82	1.81	1.79	1.92	1.87	1.72	1.90	1.92	1.88	1.87
J	0.03	0.13	0.08	0.09	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.11	0.01	0.00	0.01	0.01
Q-J	1.83	1.87	1.86	1.85	1.83	1.82	1.79	1.92	1.91	1.83	1.91	1.92	1.88	1.88
J/(Q+J)	0.02	0.07	0.05	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01
Classific	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad	Quad
Wo	28.15	24.87	17.88	17.89	11.49	1.76	1.41	1.02	20.40	25.57	1.03	1.60	1.74	1.03
Quad En	61.16	56.49	61.79	63.96	64.49	68.69	68.68	76.57	69.67	61.46	77.02	76.85	73.18	77.04
Fs	10.68	18.64	20.32	18.15	24.02	29.55	29.91	22.41	9.93	12.97	21.95	21.56	25.09	21.94
Ca-Na	98.32	92.99	95.45	95.30	99.44	99.82	99.84	99.83	98.04	94.15	99.60	99.79	99.68	99.40
Jd	1.68	7.01	4.55	4.70	0.56	0.18	0.16	0.00	1.16	3.46	0.40	0.21	0.32	0.60
Px Ae	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.80	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00

Acm acmita, *Ae* aegirina, *afu* átomos por fórmula unidad, *Di* diópsido, *En* enstatita, *Fs* ferrosilita, *Hd* hedembergita, *Jd* jadeita, *Ko* kosmoclora, *Px* piroxenos, *Quad* piroxenos Ca-Mg-Fe, *Wo* wollastonita

Tabla 3. Análisis EMPA de feldespatos.

FELDESPATOS (clasificación según Deer et al. 1962)

Fórmula Ideal: Feldespatos alcalinos (K,Na)Al SiO₈, Plagioclasa NaAl Si₃O₈-CaAl₂Si₂O₈

	Perfil 4 ₁							
(wt. %)	1 _A	2	3 _B	4	5	6	7	8
SiO ₂	62.37	64.44	53.87	71.65	63.17	69.72	68.72	61.96
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.41	0.16	0.60	0.11	0.15	0.07	0.11	0.16
MnO	0.04	0.06	0.00	0.05	0.04	0.02	0.00	0.00
MgO	21.49	21.46	27.11	20.49	22.03	20.53	20.19	22.28
NiO	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
CuO	0.03	0.00	0.02	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00
CaO	2.91	3.27	11.13	0.06	4.41	1.09	0.55	4.39
BaO	0.05	0.04	0.03	0.77	0.02	0.00	0.01	0.02
Na ₂ O	7.81	8.17	4.43	0.21	8.12	9.61	9.69	8.21
K ₂ O	0.12	0.06	0.14	1.63	0.10	0.07	0.06	0.09
Total	95.29	97.67	97.34	95.00	98.06	101.12	99.36	97.17

(8 O, Fe=Fe²⁺)

(<i>afu</i>)								
Si	2.87	2.89	2.50	3.16	2.84	2.99	3.00	2.81
Al	1.17	1.13	1.48	1.07	1.17	1.04	1.04	1.19
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.14	0.16	0.55	0.00	0.21	0.05	0.03	0.21
Ba	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.70	0.71	0.40	0.02	0.71	0.80	0.82	0.72
K	0.01	0.00	0.01	0.09	0.01	0.00	0.00	0.01

% Molecular

XAn	16.93	18.06	57.66	2.39	22.94	5.88	3.03	22.68
XAb	82.27	81.57	41.47	15.83	76.44	93.65	96.55	76.75
XOr	0.81	0.37	0.87	81.78	0.62	0.46	0.42	0.57

Ab albita, *afu* átomos por fórmula unidad, *An* anortita, *Or* ortosa

Tabla 4. Análisis EMPA de flogopitas primarias y secundarias.

FLOGOPITA (clasificación según Nachit 1986)

Fórmula Ideal: A B₃ T₄ O₁₀ (OH)₂

(wt. %)	Perfil 3 ₂										Perfil 4 ₁																				
	Flogopita Primaria					Secundaria					Flogopita Primaria							Secundaria													
	1 _C	2	3	4	5	1 _R	2 _C	3	4	1 _R	2	3	4	5	6	7	8	9	1 _{R-C}	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
SiO ₂	38.72	38.80	37.57	38.72	38.33	40.92	39.61	39.91	40.48	39.29	38.39	38.38	38.93	39.45	38.51	39.08	38.11	38.27	38.08	38.55	39.30	39.58	40.20	39.72	40.33	39.46	38.70	39.72	39.97	38.70	
TiO ₂	4.35	4.12	3.99	3.13	3.65	2.73	0.42	0.44	0.44	3.90	4.58	4.54	4.30	4.20	4.37	4.29	4.63	4.88	4.56	2.98	2.70	2.20	1.57	1.35	1.49	1.91	2.08	1.66	1.62	2.18	
Al ₂ O ₃	14.08	14.18	14.55	14.58	14.02	14.03	18.92	19.38	19.63	14.13	14.89	14.75	14.68	14.36	14.59	14.40	14.47	14.57	14.78	15.02	15.23	14.61	14.58	13.86	14.81	14.74	15.28	14.68	14.82	15.52	
Cr ₂ O ₃	0.45	0.43	0.72	0.57	0.46	0.39	0.00	0.00	0.01	0.67	0.97	0.97	0.86	0.82	1.01	0.95	0.93	1.12	0.84	1.00	0.87	0.56	0.55	0.72	0.72	0.79	0.81	0.63	0.68	0.98	
FeO	12.55	12.02	11.36	11.72	11.50	9.02	2.39	2.63	2.56	9.11	9.16	9.39	9.51	9.54	9.41	9.38	9.38	9.39	9.55	8.99	8.40	8.25	8.18	10.55	8.33	7.58	8.68	7.99	7.91	8.57	
MnO	0.04	0.06	0.02	0.03	0.00	0.08	0.11	0.15	0.04	0.03	0.00	0.00	0.07	0.01	0.05	0.04	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	0.02	0.00	0.02	0.02	0.03	0.00	0.03	
MgO	16.67	16.77	16.76	17.56	16.72	19.87	23.49	24.27	25.09	18.53	17.74	17.87	18.39	18.31	17.79	18.19	17.66	17.99	17.84	18.84	19.53	19.71	20.16	18.80	20.30	20.24	19.05	20.05	19.93	19.26	
NiO	0.17	0.02	0.10	0.10	0.11	0.14	0.03	0.00	0.05	0.16	0.12	0.16	0.17	0.12	0.14	0.21	0.12	0.19	0.13	0.28	0.31	0.10	0.09	0.15	0.10	0.15	0.16	0.16	0.23	0.13	
CuO	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.09	0.08	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.03	0.12	0.11	0.03	0.05	0.00	0.05	0.12	0.08	0.00	0.15	
CaO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	0.01	0.10	0.25	0.21	0.02	0.00	0.00	0.05	0.06	0.05	0.02	0.23	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.09	0.04	0.01	0.00	0.01	0.02	0.03	
Na ₂ O	0.34	0.19	0.16	0.14	0.11	0.09	0.23	0.20	0.20	0.26	0.32	0.33	0.29	0.32	0.34	0.28	0.27	0.30	0.34	0.22	0.20	0.24	0.20	0.16	0.24	0.23	0.26	0.22	0.25	0.25	
K ₂ O	8.98	9.26	9.93	9.66	9.63	9.34	9.15	8.51	8.10	8.90	8.96	8.98	8.97	8.91	9.09	9.06	9.05	9.10	8.97	9.19	9.41	8.93	8.76	8.46	8.85	9.22	9.25	9.05	9.08	9.30	
Total	96.35	95.84	95.19	96.20	94.64	96.60	94.46	95.75	96.80	95.01	95.17	95.47	96.31	96.11	95.35	95.90	94.86	95.92	95.11	95.09	96.11	94.31	94.39	93.92	95.22	94.39	94.41	94.28	94.49	95.09	
(11 O, Fe=Fe²⁺)																															
(<i>afu</i>)																															
Si	2.82	2.83	2.78	2.82	2.84	2.91	2.78	2.76	2.76	2.85	2.79	2.79	2.80	2.84	2.80	2.82	2.79	2.77	2.78	2.80	2.82	2.88	2.91	2.92	2.90	2.86	2.83	2.89	2.89	2.81	
Al tot	1.21	1.22	1.27	1.25	1.22	1.18	1.57	1.58	1.58	1.21	1.27	1.26	1.24	1.22	1.25	1.22	1.25	1.24	1.27	1.29	1.29	1.25	1.24	1.20	1.25	1.26	1.32	1.26	1.26	1.33	
Al ^{IV}	1.18	1.17	1.22	1.18	1.16	1.09	1.22	1.24	1.24	1.15	1.21	1.21	1.20	1.16	1.20	1.18	1.21	1.23	1.22	1.20	1.18	1.12	1.09	1.08	1.10	1.14	1.17	1.11	1.11	1.19	
Al ^{VI}	0.03	0.06	0.04	0.07	0.06	0.09	0.35	0.34	0.33	0.06	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03	0.01	0.05	0.09	0.11	0.13	0.15	0.12	0.15	0.12	0.14	0.14	0.16	0.13	
Ti	0.24	0.23	0.22	0.17	0.20	0.15	0.02	0.02	0.02	0.21	0.25	0.25	0.23	0.23	0.24	0.23	0.25	0.27	0.25	0.16	0.15	0.12	0.09	0.07	0.08	0.10	0.11	0.09	0.09	0.12	
Cr ³⁺	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.06	
Fe ²⁺	0.76	0.73	0.70	0.71	0.71	0.54	0.14	0.15	0.15	0.55	0.56	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.58	0.55	0.50	0.50	0.50	0.65	0.50	0.46	0.53	0.49	0.48	0.52	
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mg	1.81	1.83	1.85	1.91	1.85	2.11	2.46	2.50	2.55	2.00	1.92	1.93	1.97	1.96	1.93	1.96	1.92	1.94	1.94	2.04	2.09	2.14	2.18	2.06	2.17	2.19	2.07	2.17	2.15	2.08	
Ni	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	
Σ _{oct}	2.88	2.87	2.87	2.91	2.86	2.91	2.98	3.02	3.05	2.88	2.86	2.87	2.89	2.87	2.86	2.87	2.85	2.87	2.87	2.92	2.92	2.93	2.95	2.97	2.95	2.94	2.93	2.94	2.93	2.93	
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	
K	0.83	0.86	0.94	0.90	0.91	0.85	0.82	0.75	0.70	0.82	0.83	0.83	0.82	0.82	0.84	0.83	0.84	0.84	0.83	0.85	0.86	0.83	0.81	0.79	0.81	0.85	0.86	0.84	0.84	0.86	
Σ _{int}	0.88	0.89	0.96	0.92	0.94	0.86	0.87	0.81	0.76	0.86	0.87	0.88	0.87	0.87	0.90	0.87	0.92	0.89	0.88	0.88	0.89	0.86	0.84	0.83	0.85	0.89	0.90	0.87	0.88	0.90	
(%)																															
Eas	2.10	3.95	3.22	5.31	4.62	7.02	32.95	31.83	31.42	4.73	4.98	3.65	3.34	4.04	3.82	3.45	2.61	1.00	3.52	7.21	8.61	10.38	12.37	9.47	12.18	10.24	11.45	11.65	12.93	10.79	
Ann	28.81	27.10	26.32	25.26	26.06	18.50	3.52	3.79	3.62	20.31	21.02	21.69	21.52	21.43	21.74	21.44	22.17	22.36	22.03	19.18	17.36	16.57	15.73	20.97	15.91	15.21	17.43	15.66	15.33	17.28	
Phl	68.20	67.37	69.23	67.44	67.54	72.69	61.65	62.45	63.17	73.66	72.56	73.59	74.17	73.35	73.31	74.11	74.44	76.35	73.40	71.68	71.95	70.61	69.09	66.58	69.11	72.39	68.19	70.09	68.86	69.24	
Syd	0.89	1.59	1.23	1.99	1.78	1.79	1.88	1.93	1.80	1.30	1.44	1.08	0.97	1.18	1.13	1.00	0.78	0.29	1.06	1.93	2.08	2.44	2.82	2.98	2.80	2.15	2.93	2.60	2.88	2.69	

afu átomos por fórmula unidad, *Ann* annita, *Eas* eastonita, *Phl* flogopita, *Syd* siderofilita, Σ_{int}. suma de cationes interlaminares, Σ_{oct}. suma de cationes octaédricos

Tabla 5. Análisis EMPA de talco.

TALCO (según Deer et al. 1962)

Fórmula Ideal: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

	Profile 4 ₁										
(wt. %)	1 _A	2	3	4	5	6	7	8 _B	9 _C	10	11 _R
SiO ₂	59.32	60.53	59.06	59.63	59.63	60.39	59.66	61.52	61.92	60.79	60.11
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
Al ₂ O ₃	1.46	1.07	3.52	1.53	1.53	0.84	3.34	1.13	0.89	1.27	1.46
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24
FeO	5.63	5.44	7.81	6.93	6.93	7.91	6.76	4.38	4.85	6.69	11.50
MnO	0.05	0.02	0.07	0.01	0.01	0.06	0.04	0.00	0.00	0.06	0.08
MgO	27.20	28.57	24.68	26.27	26.27	26.94	25.96	29.76	29.56	27.57	23.37
NiO	0.18	0.12	0.14	0.13	0.13	0.08	0.24	0.05	0.02	0.03	0.00
CuO	0.07	0.00	0.05	0.06	0.06	0.00	0.25	0.00	0.19	0.06	0.06
CaO	0.03	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.27	0.61	0.00	0.00	0.11
Na ₂ O	0.17	0.20	0.36	0.22	0.22	0.20	0.15	0.08	0.04	0.11	0.19
K ₂ O	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.09
Total	94.12	95.95	95.74	94.82	94.82	96.46	96.71	97.54	97.48	96.58	97.28

(11 O; Fe_T=Fe²⁺)

(afu)											
Si	3.91	3.91	3.86	3.87	3.92	3.92	3.85	3.89	3.92	3.92	3.93
Al tot	0.11	0.08	0.27	0.20	0.12	0.06	0.25	0.08	0.07	0.10	0.11
Al ^{IV}	0.09	0.08	0.14	0.13	0.08	0.06	0.15	0.08	0.07	0.08	0.07
Al ^{VI}	0.02	0.00	0.13	0.07	0.04	0.00	0.10	0.00	0.00	0.01	0.05
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Fe ²⁺	0.31	0.29	0.43	0.42	0.38	0.43	0.36	0.23	0.26	0.36	0.63
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	2.67	2.75	2.41	2.49	2.57	2.61	2.50	2.81	2.79	2.65	2.28
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Σoct.	3.02	3.05	2.98	3.00	3.00	3.05	2.99	3.04	3.05	3.02	2.98
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.01
Na	0.02	0.02	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01

afu átomos por fórmula unidad, Σoct. sumatorio de cationes octédricos

Tabla 6. Análisis EMPA de clorita en los perfiles regolíticos del depósito de Aguablanca.

CLORITA (Chl₁)

Fórmula Ideal: (Mg, Al, Fe²⁺)₆ (Si, Al)₄ O₁₀ (OH)₈

Localización: Roca fresca (horizonte R)

(wt. %)	Perfil 4 ₁								Perfil 6						
	1 _R	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	28.59	28.73	28.93	28.42	28.91	28.39	28.59	31.32	30.39	29.14	28.17	28.66	28.96	28.58	28.38
TiO ₂	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	1.09	0.03	0.03	0.00	0.02	0.06	0.02	0.04
Al ₂ O ₃	19.85	19.83	19.76	19.40	18.86	19.86	19.67	16.30	18.67	20.27	20.96	20.83	19.89	20.65	19.70
Cr ₂ O ₃	0.02	0.05	0.00	0.04	0.00	0.06	0.03	1.31	0.02	0.06	0.00	0.02	0.02	0.03	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	16.08	16.01	16.26	16.29	16.27	16.25	16.42	12.12	15.28	15.74	14.07	14.01	15.15	14.57	17.28
MnO	0.26	0.28	0.23	0.29	0.29	0.25	0.22	0.11	0.17	0.22	0.22	0.25	0.25	0.28	0.30
MgO	22.43	22.43	22.11	22.55	22.64	22.65	22.09	24.13	23.06	22.63	23.99	24.13	23.17	23.50	21.83
NiO	0.08	0.16	0.09	0.12	0.11	0.08	0.09	0.05	0.14	0.10	0.12	0.07	0.12	0.13	0.11
CuO	0.04	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.04	0.01	0.00	0.16	0.06	0.00
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.06	0.06	0.03	0.03	0.06	0.05	0.08	0.29	0.07	0.03	0.02	0.03	0.05	0.03	0.03
Na ₂ O	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01
K ₂ O	0.00	0.03	0.02	0.02	0.07	0.00	0.00	0.68	0.09	0.06	0.01	0.02	0.10	0.01	0.03
Total	87.43	87.63	87.46	87.21	87.21	87.60	87.21	87.43	87.98	88.33	87.58	88.05	87.93	87.85	87.71

(14 O, (OH)=8; Fe_T=Fe²⁺)

(afu)	1 _R	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
Si	2.87	2.88	2.90	2.87	2.91	2.85	2.88	3.10	3.01	2.88	2.79	2.82	2.88	2.83	2.86
Al _{tot.}	2.35	2.34	2.33	2.30	2.24	2.35	2.33	1.90	2.18	2.36	2.45	2.42	2.33	2.41	2.34
Al ^{IV}	1.13	1.12	1.10	1.13	1.09	1.15	1.12	0.90	0.99	1.12	1.21	1.18	1.12	1.17	1.14
Al ^{VI}	1.21	1.21	1.23	1.17	1.15	1.19	1.21	0.99	1.19	1.25	1.24	1.24	1.21	1.24	1.20
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	1.35	1.34	1.36	1.37	1.37	1.36	1.38	1.00	1.26	1.30	1.17	1.15	1.26	1.21	1.45
Mn	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Mg	3.35	3.35	3.30	3.39	3.40	3.38	3.32	3.56	3.40	3.34	3.54	3.54	3.43	3.47	3.28
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Σ oct.	5.95	5.94	5.93	5.97	5.96	5.97	5.94	5.75	5.88	5.92	5.98	5.96	5.94	5.96	5.97
Ca	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.09	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00

Tabla 6 (cont)

CLORITA (Chl₂)

Fórmula Ideal: (Mg, Al, Fe²⁺)₆ (Si, Al)₄ O₁₀ (OH)₈

Localización: Venas

(wt. %)	Perfiles 4 ₁ - 4 ₂												
	1 _F	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	31.03	30.60	30.84	28.66	29.92	30.19	30.80	32.61	30.31	30.21	33.35	30.84	32.38
TiO ₂	0.30	0.36	0.30	0.31	0.30	0.34	0.26	0.31	0.28	0.37	0.35	0.37	0.37
Al ₂ O ₃	18.26	17.40	17.89	16.79	17.61	17.14	17.80	17.90	17.98	15.84	17.31	16.61	17.71
Cr ₂ O ₃	0.04	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	4.64	4.81	5.04	4.66	4.77	5.01	4.89	5.01	4.66	4.61	4.45	7.80	4.67
MnO	0.22	0.26	0.25	0.23	0.25	0.28	0.24	0.25	0.26	0.22	0.22	0.30	0.29
MgO	20.64	20.52	20.98	18.97	19.86	20.37	20.41	21.42	20.19	19.71	22.02	20.97	21.69
NiO	4.26	4.13	4.21	4.29	4.29	3.83	4.19	3.85	4.30	3.57	3.39	4.03	3.55
CuO	8.08	7.66	8.15	8.87	9.06	6.71	8.02	6.69	8.95	5.16	4.60	5.37	5.79
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.21	0.36	0.32	0.30	0.29	0.39	0.29	0.28	0.33	0.28	0.29	0.30	0.35
Na ₂ O	0.02	0.03	0.02	0.00	0.01	0.04	0.00	0.01	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03
K ₂ O	0.07	0.13	0.10	0.08	0.08	0.10	0.08	0.10	0.07	0.14	0.16	0.09	0.13
Total	87.77	86.25	88.13	83.15	86.45	84.39	86.99	88.43	87.37	80.15	86.17	86.70	86.96

(14 O, (OH)=8; Fe_T=Fe²⁺)

(afu)	1 _F	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si	3.11	3.13	3.10	3.08	3.08	3.14	3.13	3.21	3.08	3.26	3.31	3.14	3.22
Al _{tot.}	2.16	2.10	2.12	2.12	2.14	2.10	2.13	2.08	2.15	2.02	2.02	2.00	2.07
Al ^{IV}	0.89	0.87	0.90	0.92	0.92	0.86	0.87	0.79	0.92	0.74	0.69	0.86	0.78
Al ^{VI}	1.27	1.22	1.21	1.20	1.22	1.24	1.25	1.29	1.24	1.28	1.33	1.14	1.29
Ti	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.39	0.41	0.42	0.42	0.41	0.44	0.41	0.41	0.40	0.42	0.37	0.67	0.39
Mn	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
Mg	3.09	3.13	3.14	3.04	3.05	3.16	3.09	3.14	3.06	3.17	3.25	3.19	3.21
Ni	0.34	0.34	0.34	0.37	0.36	0.32	0.34	0.31	0.35	0.31	0.27	0.33	0.28
Cu	0.61	0.59	0.62	0.72	0.71	0.53	0.61	0.50	0.69	0.42	0.34	0.41	0.43
Σ oct.	5.75	5.75	5.78	5.79	5.79	5.73	5.75	5.69	5.78	5.65	5.61	5.79	5.67
Ca	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
K	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02

Tabla 6 (cont)

CLORITA (Chl₃)

Localización: Horizontes de Suelo

Fórmula Ideal: (Mg, Al, Fe²⁺)₆ (Si, Al)₄ O₁₀ (OH)₈

Perfil 4 ₁ (Zonas de mineralización irregular)																											
(wt. %)	1 _A	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18 _B	19	20	21	22	23	24	25	26	27
SiO ₂	29.73	29.39	29.01	29.65	29.91	29.16	27.83	28.55	28.57	29.60	29.45	29.76	29.99	29.58	29.25	29.48	28.50	32.34	33.39	33.72	31.38	31.93	32.06	33.88	30.49	32.41	32.47
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	11.87	11.44	11.02	10.87	11.43	10.55	10.36	10.49	10.34	10.73	11.08	11.15	12.34	11.36	12.02	10.59	10.56	12.56	11.86	14.59	14.03	14.60	14.67	15.79	14.34	14.84	14.98
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	14.34	16.25	14.73	14.80	14.37	15.68	16.63	14.65	15.07	16.43	16.22	16.31	14.00	15.64	16.05	16.82	16.72	14.77	14.04	8.10	9.09	8.21	8.14	7.95	8.06	8.16	7.59
MnO	0.03	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.11	0.08	0.00	0.29	0.08	0.09	0.16	0.12	0.17	0.04	0.03	0.08	0.00	0.01	0.07	0.07	0.00	0.02	0.06	0.00
MgO	16.01	15.70	16.07	16.67	16.24	15.58	15.75	15.57	15.73	15.83	16.43	16.71	16.84	16.05	16.22	16.53	16.08	18.42	18.11	19.96	17.50	16.69	16.86	17.51	16.32	16.64	17.08
NiO	9.12	9.73	9.56	10.08	8.66	9.86	9.51	9.44	9.63	9.80	9.93	9.74	10.03	9.02	10.24	9.84	9.57	3.86	4.65	10.37	10.28	9.32	8.77	9.68	11.62	12.33	12.47
CuO	2.04	1.55	2.11	1.88	1.73	1.88	0.86	1.72	1.08	1.18	1.01	0.24	1.15	2.06	0.70	0.40	0.34	1.37	1.46	0.50	0.35	1.02	1.06	1.35	0.40	0.71	0.65
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.24	0.21	0.17	0.12	0.26	0.20	0.20	0.28	0.29	0.27	0.18	0.10	0.14	0.25	0.12	0.11	0.12	0.38	0.55	0.33	0.43	0.18	0.19	0.19	0.48	0.31	0.35
Na ₂ O	0.00	0.02	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.04	0.02	0.00	0.03	0.03	0.02	0.03	0.00	0.04	0.10	0.05	0.13	0.10	0.02	0.05	0.05	0.05	0.02	0.04
K ₂ O	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.02	0.01	0.04	0.02	0.03	0.05	0.01	0.03	0.04	0.03	0.05	0.33	0.15	0.12	0.12	0.05	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06
Total	83.41	84.35	82.75	84.16	82.70	82.98	81.28	80.81	80.87	83.88	84.61	84.17	84.63	84.17	84.79	83.96	82.00	84.17	84.33	87.81	83.27	82.09	81.93	86.45	81.83	85.54	85.67

(14 O, (OH)=8; Fe_t=Fe²⁺)

(afu)	1 _A	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18 _B	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Si	3.32	3.28	3.29	3.31	3.35	3.32	3.25	3.32	3.32	3.33	3.28	3.31	3.29	3.30	3.24	3.30	3.28	3.44	3.54	3.40	3.37	3.44	3.45	3.45	3.34	3.40	3.39
Al _{tot}	1.56	1.51	1.47	1.43	1.51	1.42	1.42	1.44	1.42	1.42	1.45	1.46	1.59	1.49	1.57	1.40	1.43	1.58	1.48	1.73	1.78	1.85	1.86	1.89	1.85	1.83	1.84
Al ^{IV}	0.68	0.72	0.71	0.69	0.65	0.68	0.75	0.68	0.68	0.67	0.72	0.69	0.71	0.70	0.76	0.70	0.72	0.56	0.46	0.60	0.63	0.56	0.55	0.55	0.66	0.60	0.61
Al ^{VI}	0.88	0.79	0.77	0.74	0.86	0.74	0.67	0.76	0.74	0.75	0.73	0.77	0.88	0.79	0.81	0.70	0.71	1.02	1.02	1.13	1.14	1.29	1.31	1.34	1.20	1.23	1.23
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	1.34	1.52	1.40	1.38	1.35	1.49	1.62	1.42	1.46	1.54	1.51	1.51	1.28	1.46	1.49	1.58	1.61	1.31	1.24	0.68	0.82	0.74	0.73	0.68	0.74	0.71	0.66
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Mg	2.66	2.62	2.72	2.77	2.71	2.65	2.74	2.70	2.72	2.65	2.73	2.77	2.75	2.67	2.68	2.76	2.76	2.92	2.86	3.00	2.80	2.68	2.70	2.66	2.67	2.60	2.66
Ni	0.82	0.87	0.87	0.90	0.78	0.90	0.89	0.88	0.90	0.89	0.89	0.87	0.88	0.81	0.91	0.89	0.88	0.33	0.40	0.84	0.89	0.81	0.76	0.79	1.03	1.04	1.05
Cu	0.17	0.13	0.18	0.16	0.15	0.16	0.08	0.15	0.09	0.10	0.08	0.02	0.10	0.17	0.06	0.03	0.03	0.11	0.12	0.04	0.03	0.08	0.09	0.10	0.03	0.06	0.05
∑ oct.	5.87	5.93	5.94	5.96	5.86	5.94	6.01	5.93	5.93	5.93	5.97	5.95	5.90	5.92	5.96	5.98	5.99	5.70	5.64	5.68	5.68	5.61	5.59	5.57	5.66	5.65	5.64
Ca	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.06	0.04	0.05	0.02	0.02	0.02	0.06	0.04	0.04
Na	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
K	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Tabla 6 (cont)

CLORITA (Chl₃)

Localización: Horizontes de Suelo

Fórmula Ideal: (Mg, Al, Fe²⁺)₆ (Si, Al)₄ O₁₀ (OH)₈

(wt. %)	Perfil 6 (Zonas de ley media-alta)										Perfil 7 (Zonas de alta ley)								
	1 _B	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1 _A	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	29.92	31.08	30.95	30.99	30.74	31.80	31.71	29.96	32.41	32.48	28.86	28.21	27.32	29.78	28.71	31.30	30.23	29.19	30.74
TiO ₂	0.59	0.57	1.00	0.98	1.32	0.74	0.63	0.68	1.25	1.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	13.15	13.92	16.76	16.33	14.44	16.10	14.59	12.84	15.09	14.87	10.60	17.00	16.65	16.74	17.14	14.87	12.16	12.20	16.06
Cr ₂ O ₃	0.31	0.29	0.65	0.66	0.49	0.44	0.27	0.37	0.35	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	12.83	12.59	6.48	6.64	8.06	7.53	10.79	14.50	6.00	6.20	15.74	11.95	12.40	9.53	13.11	17.44	14.94	15.01	15.53
MnO	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.07	0.00	0.00	0.09	0.12	0.05	0.34	0.24	0.26	0.29	0.21	0.06	0.01	0.10
MgO	16.31	17.08	15.29	15.92	15.98	17.10	18.41	17.26	18.22	18.80	15.59	19.30	18.72	22.33	18.79	15.57	14.66	15.22	14.71
NiO	8.73	8.79	7.39	7.60	4.89	5.29	8.41	8.59	5.53	4.65	8.71	2.50	2.73	2.33	2.71	4.19	7.57	7.90	4.16
CuO	1.47	1.45	6.16	6.11	5.14	6.37	2.45	0.74	6.88	5.75	0.63	1.67	2.01	1.50	1.75	2.23	0.89	0.85	2.11
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.14	0.19	0.31	0.38	0.13	0.14	0.12	0.14	0.24	0.24	0.13	0.19	0.22	0.40	0.18	0.27	0.11	0.12	0.26
Na ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.00	0.05	0.04	0.01	0.00	0.03	0.00	0.04	0.03	0.04	0.07	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03
K ₂ O	0.00	0.00	0.04	0.04	0.06	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.07	0.04	0.04	0.02	0.09	0.09	0.07	0.06
Total	83.46	85.97	85.07	85.69	81.32	85.68	87.40	85.11	86.12	84.89	80.39	81.24	80.38	82.99	82.72	86.20	80.75	80.58	83.76

(14 O, (OH)=8; Fe_t=Fe²⁺)

(afu)	1 _B	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1 _A	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	3.28	3.29	3.26	3.25	3.36	3.30	3.27	3.24	3.34	3.36	3.35	3.06	3.02	3.11	3.08	3.31	3.43	3.34	3.31
Al Tot.	1.70	1.74	2.08	2.02	1.86	1.97	1.77	1.63	1.83	1.81	1.45	2.17	2.17	2.06	2.16	1.85	1.63	1.64	2.04
Al ^{IV}	0.72	0.71	0.74	0.75	0.64	0.70	0.73	0.76	0.66	0.64	0.65	0.94	0.98	0.89	0.92	0.69	0.57	0.66	0.69
Al ^{VI}	0.98	1.02	1.34	1.26	1.22	1.27	1.05	0.87	1.17	1.17	0.80	1.23	1.19	1.17	1.24	1.17	1.06	0.98	1.34
Ti	0.05	0.05	0.08	0.08	0.11	0.06	0.05	0.06	0.10	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	0.03	0.02	0.05	0.05	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	1.18	1.11	0.57	0.58	0.74	0.65	0.93	1.31	0.52	0.54	1.53	1.08	1.15	0.83	1.17	1.54	1.42	1.44	1.40
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01
Mg	2.67	2.69	2.40	2.49	2.60	2.65	2.83	2.78	2.80	2.90	2.70	3.12	3.09	3.47	3.00	2.46	2.48	2.60	2.36
Ni	0.77	0.75	0.63	0.64	0.43	0.44	0.70	0.75	0.46	0.39	0.81	0.22	0.24	0.20	0.23	0.36	0.69	0.73	0.36
Cu	0.12	0.12	0.49	0.48	0.42	0.50	0.19	0.06	0.54	0.45	0.06	0.14	0.17	0.12	0.14	0.18	0.08	0.07	0.17
∑ oct.	5.79	5.76	5.56	5.59	5.56	5.61	5.77	5.86	5.61	5.59	5.90	5.82	5.86	5.81	5.82	5.72	5.73	5.82	5.64
Ca	0.02	0.02	0.04	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
K	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01

A horizonte superficial, B horizonte árgico medio, afu átomos por fórmula unidad, F fracturas, R roca fresca, ∑oct. sumatorio de cationes octédricos

Tabla 7. Análisis EMPA de probables esmectitas.

ESMECTITA											
Trioctaédrica: SAPONITA			Dioctaédricas: BEIDELLITA							NONTRONITA	
Fórmula Ideal: (Ca, Na, Mg) (Mg, Al, Fe ³⁺) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀			(Ca, Na, Mg) (Al, Fe ³⁺ , Mg) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂							(Fe ³⁺)	
	Perfil 6		Perfil 4 ₁							Perfil 4 ₁	
(wt. %)	1 _A	2 _C	1 _C	2	3	4	5	6	7	1 _B	2
SiO ₂	38.80	41.73	43.09	43.14	43.82	42.40	41.40	44.22	42.49	42.60	44.93
TiO ₂	0.83	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	14.77	15.14	28.45	28.54	22.20	18.09	18.69	17.61	17.38	5.05	12.94
Cr ₂ O ₃	0.38	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	8.35	8.44	7.90	8.40	9.55	12.52	13.95	13.63	13.12	24.43	14.29
MnO	0.06	0.05	0.03	0.00	0.08	0.06	0.08	0.01	0.05	0.00	0.03
MgO	22.10	22.88	3.70	4.91	6.66	2.87	2.69	1.63	1.67	1.64	3.95
NiO	0.04	0.14	0.53	0.96	0.99	1.22	0.63	0.93	0.90	0.79	0.89
CuO	0.10	0.02	0.18	0.27	0.25	0.52	0.42	0.42	0.40	0.36	0.47
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.19	0.18	0.29	0.25	0.27	0.60	0.59	0.00	0.00	1.60	0.36
Na ₂ O	0.00	0.00	0.09	0.08	0.08	0.14	0.12	0.10	0.12	0.27	0.11
K ₂ O	0.01	0.02	0.07	0.09	0.16	0.50	0.55	0.00	0.00	0.14	0.32
Total	85.65	89.32	84.32	86.64	84.06	78.91	79.13	78.58	76.14	76.90	78.30
(11 O, (OH)=2; Fe_T=Fe³⁺)											
(afu)											
Si	2.88	2.96	3.12	3.06	3.23	3.39	3.31	3.51	3.48	3.69	3.62
Al Tot.	1.29	1.26	2.43	2.39	1.93	1.70	1.76	1.65	1.68	0.52	1.23
Al ^{IV}	1.12	1.04	0.88	0.94	0.77	0.61	0.69	0.49	0.52	0.31	0.38
Al ^{VI}	0.17	0.22	1.55	1.45	1.16	1.09	1.07	1.16	1.16	0.20	0.85
Ti	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.47	0.45	0.43	0.45	0.53	0.75	0.84	0.81	0.81	1.59	0.87
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	2.28	2.28	0.15	0.25	0.46	0.14	0.12	0.04	0.04	0.21	0.27
Ni	0.00	0.01	0.03	0.05	0.06	0.08	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06
Cu	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
Σ oct.	3.00	3.00	2.17	2.22	2.23	2.10	2.10	2.10	2.10	2.08	2.08
Ca	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.00	0.00	0.15	0.03
Na	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02
K	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.05	0.06	0.00	0.00	0.02	0.03
Mg	0.17	0.14	0.25	0.27	0.27	0.20	0.20	0.15	0.16	0.00	0.20
Σ int.	0.19	0.16	0.29	0.31	0.32	0.32	0.33	0.17	0.18	0.21	0.28

afu átomos por fórmula unidad, Σint. sumatorio de cationes interlaminares, Σoct. sumatorio de cationes octaédricos

Tabla 8. Análisis EMPA de probable vermiculita.

VERMICULITA

(wt. %)	Perfil 8				
	1 _F	2	3	4	5
SiO ₂	37.19	35.89	37.07	36.91	35.02
TiO ₂	0.43	0.41	0.43	0.42	0.37
Al ₂ O ₃	17.96	17.95	17.99	17.75	17.09
Cr ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02
Fe ₂ O ₃	5.07	5.25	5.33	5.33	5.42
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.26	0.20	0.31	0.29	0.26
MgO	21.93	21.85	22.70	21.85	21.43
NiO	2.01	1.97	1.75	1.63	1.69
CuO	1.75	2.87	1.02	0.93	1.62
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.41	0.34	0.47	0.40	0.96
Na ₂ O	0.00	0.01	0.01	0.02	0.06
K ₂ O	0.04	0.04	0.08	0.11	0.47
Total	87.04	86.79	87.15	85.62	84.41

(11 O, (OH)=2; Fe_t=Fe³⁺)

(<i>afu</i>)	1 _F	2	3	4	5
Si	2.75	2.69	2.73	2.76	2.69
Al Tot.	1.56	1.58	1.56	1.56	1.55
Al ^{IV}	1.25	1.31	1.27	1.24	1.31
Al ^{VI}	0.31	0.27	0.29	0.32	0.24
Ti	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.28	0.30	0.30	0.30	0.31
Mn	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Mg	2.15	2.12	2.21	2.18	2.21
Ni	0.12	0.12	0.10	0.10	0.10
Cu	0.10	0.16	0.06	0.05	0.09
Σ oct.	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Ca	0.03	0.03	0.04	0.03	0.08
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
K	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05
Mg	0.27	0.32	0.28	0.25	0.25
Σ int.	0.31	0.35	0.33	0.30	0.38

afu átomos por fórmula unidad, *Σint.* sumatorio de cationes interlaminares, *Σoct.* sumatorio de cationes octaédricos

Table 9. Análisis EMPA del probable material corrensítico (tipo Chl/Sm y Chl/Vrm) en los horizontes de suelo de Aguablanca.

Fórmula Ideal: $(Ca,Na,K)(Mg,Fe,Al)_9(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{10} \cdot n(H_2O)$

CHLORITIC MIX-LAYERS (Chl/Sm)												CHLORITIC MIX-LAYERS (Chl/Vrm)															
(wt. %)	Perfil 2										Perfil 4 ₁	Perfil 1															
	1 _A	2 _B	3 _B	4 _B	5 _C	6 _C	7 _C	8 _C	9 _C	10 _C	1 _C	1 _C	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	40.95	39.56	39.04	39.20	40.07	39.43	37.42	38.15	40.73	40.93	41.46	35.22	36.10	34.61	36.29	33.63	34.74	34.77	34.78	34.70	33.92	34.52	35.31	35.63	34.25	35.66	36.18
TiO ₂	5.05	4.30	4.40	5.10	4.98	3.97	5.06	4.72	4.80	0.42	0.00	0.28	0.25	0.34	0.35	0.33	0.44	0.41	0.37	0.44	0.46	0.38	0.39	0.36	0.35	0.06	0.35
Al ₂ O ₃	13.60	14.32	14.02	13.78	13.81	13.76	13.90	13.79	14.24	15.97	12.80	16.63	17.88	16.56	17.00	15.73	17.14	16.96	18.09	17.88	17.96	17.38	18.50	18.25	17.90	19.17	18.20
Cr ₂ O ₃	0.70	0.60	0.55	0.66	0.65	0.61	0.72	0.63	0.58	3.61	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.02
FeO	10.95	10.65	9.85	10.84	10.08	8.66	10.34	10.27	10.88	11.65	12.47	2.74	1.58	1.42	2.14	1.60	2.38	2.54	2.50	2.34	2.30	2.67	2.14	2.76	3.02	3.72	1.56
MnO	0.06	0.03	0.03	0.00	0.08	0.05	0.04	0.02	0.07	0.08	0.14	0.08	0.06	0.09	0.13	0.10	0.11	0.09	0.12	0.16	0.07	0.08	0.09	0.08	0.07	0.06	0.07
MgO	17.37	18.13	18.68	18.24	18.43	18.53	16.82	16.24	17.82	12.93	17.88	20.41	19.85	23.39	25.38	25.89	23.51	23.05	20.87	22.75	22.53	20.28	19.74	19.03	19.70	23.43	19.70
NiO	0.11	0.44	0.40	0.43	0.15	0.19	0.20	0.15	0.11	0.12	2.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02
CuO	0.11	0.04	0.03	0.10	0.07	0.08	0.01	0.08	0.01	0.07	0.38	0.10	0.03	0.08	0.14	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.10	0.09	0.05	0.00	0.06	0.16	0.00
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.45	0.33	0.30	0.30	0.26	0.28	0.42	0.38	0.37	0.57	0.58	1.27	0.52	0.46	0.84	0.71	0.70	0.72	0.93	0.79	0.38	0.38	0.63	0.41	0.52	0.31	0.59
Na ₂ O	0.04	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.04	0.08	0.07	0.00	0.05	0.06	0.39	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
K ₂ O	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02	0.03	0.09	0.20	0.11	0.03	0.04	0.09	0.16	0.21	0.19	0.12	1.26	0.16	0.05	0.89	0.08	0.06	0.06	0.04	0.07
Total	89.41	88.43	87.35	88.64	88.60	85.57	84.97	84.48	89.73	86.60	87.96	76.87	76.34	77.08	82.50	78.60	79.31	78.74	79.01	79.26	77.79	76.71	76.93	76.64	75.95	82.61	76.77
(25 O, (OH)=2; Fe_t=Fe²⁺)												(25 O, (OH)=2; Fe_t=Fe²⁺)															
<i>(afu)</i>																											
Si	6.82	6.67	6.64	6.61	6.71	6.78	6.58	6.72	6.75	7.06	7.13	6.54	6.65	6.37	6.30	6.14	6.27	6.32	6.33	6.26	6.22	6.44	6.49	6.58	6.42	6.20	6.63
Al Tot.	2.67	2.84	2.81	2.74	2.73	2.79	2.88	2.86	2.78	3.24	2.59	3.64	3.88	3.59	3.48	3.39	3.64	3.63	3.88	3.80	3.88	3.82	4.01	3.97	3.96	3.93	3.93
Al ^{IV}	1.18	1.33	1.36	1.39	1.29	1.22	1.42	1.28	1.25	0.94	0.87	1.46	1.35	1.63	1.70	1.86	1.73	1.68	1.67	1.74	1.78	1.56	1.51	1.42	1.58	1.80	1.37
Al ^{VI}	1.49	1.51	1.45	1.35	1.44	1.58	1.45	1.58	1.53	2.30	1.72	2.18	2.53	1.96	1.77	1.53	1.91	1.95	2.22	2.06	2.10	2.26	2.50	2.55	2.38	2.12	2.55
Ti	0.63	0.55	0.56	0.65	0.63	0.51	0.67	0.63	0.60	0.05	0.00	0.04	0.03	0.05	0.05	0.04	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01	0.05
Cr ³⁺	0.09	0.08	0.07	0.09	0.09	0.08	0.10	0.09	0.08	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	1.52	1.50	1.40	1.53	1.41	1.25	1.52	1.51	1.51	1.68	1.79	0.43	0.24	0.22	0.31	0.24	0.36	0.39	0.38	0.35	0.35	0.42	0.33	0.43	0.47	0.54	0.24
Mn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	4.31	4.56	4.74	4.59	4.60	4.75	4.41	4.26	4.40	3.32	4.58	5.65	5.45	6.42	6.56	7.05	6.33	6.24	5.67	6.11	6.16	5.64	5.41	5.24	5.51	6.07	5.38
Ni	0.01	0.06	0.06	0.06	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.05	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00
∑ oct.	8.08	8.26	8.29	8.27	8.21	8.21	8.18	8.11	8.14	7.89	8.44	8.33	8.27	8.67	8.73	8.89	8.69	8.66	8.34	8.61	8.70	8.40	8.32	8.29	8.43	8.77	8.24
Ca	0.08	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.07	0.07	0.11	0.11	0.25	0.10	0.09	0.16	0.14	0.14	0.14	0.18	0.15	0.08	0.08	0.12	0.08	0.11	0.06	0.12
Na	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.03	0.00	0.02	0.02	0.14	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.05	0.03	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05	0.04	0.03	0.29	0.04	0.01	0.21	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
∑ int.	0.10	0.07	0.07	0.06	0.05	0.05	0.09	0.08	0.09	0.17	0.16	0.29	0.11	0.13	0.21	0.32	0.18	0.17	0.48	0.19	0.09	0.31	0.14	0.10	0.12	0.07	0.13

Tabla 9 (cont)

CHLORITIC MIX-LAYERS (Chl/Vrm)										
	Perfil 4 ₁				Perfil 5					
(wt. %)	1 _A	2 _B	3	4 _C	1 _A	2	3 _B	4	5	6 _C
SiO ₂	34.42	35.96	38.54	35.62	40.21	36.78	34.93	36.17	38.25	37.09
TiO ₂	0.00	0.00	4.87	0.00	4.05	4.34	4.20	4.34	4.31	4.28
Al ₂ O ₃	17.95	14.42	13.14	19.88	13.36	13.17	12.55	12.99	13.84	12.59
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.31	0.00	0.48	0.66	0.56	0.61	0.59	0.72
FeO	14.27	15.83	10.75	7.57	10.19	8.77	8.38	8.51	8.79	7.97
MnO	0.14	0.25	0.06	0.08	0.08	0.01	0.02	0.04	0.00	0.06
MgO	13.59	10.85	16.29	15.76	18.78	18.13	16.84	17.51	19.09	17.25
NiO	3.92	2.05	1.03	2.95	0.49	0.49	0.48	0.43	0.42	0.20
CuO	2.16	0.54	1.25	0.41	0.25	0.09	0.15	0.15	0.02	0.11
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.27	0.57	0.76	0.39	0.25	0.34	0.32	0.30	0.35	0.31
Na ₂ O	0.05	0.05	0.13	0.09	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01
K ₂ O	0.06	0.09	0.42	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01
Total	86.832	80.615	87.546	82.753	88.17	82.81	78.45	81.06	85.70	80.61
(25 O, (OH)=2; Fe_t=Fe²⁺)										
<i>(afu)</i>										
Si	6.23	6.92	6.68	6.38	6.78	6.60	6.62	6.62	6.61	6.78
Al Tot.	3.83	3.27	2.68	4.20	2.66	2.78	2.80	2.80	2.82	2.71
Al ^{IV}	1.77	1.08	1.32	1.62	1.22	1.40	1.38	1.38	1.39	1.22
Al ^{VI}	2.07	2.20	1.36	2.58	1.44	1.38	1.42	1.42	1.43	1.49
Ti	0.00	0.00	0.63	0.00	0.51	0.59	0.60	0.60	0.56	0.59
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.04	0.00	0.06	0.09	0.08	0.09	0.08	0.10
Fe ²⁺	2.16	2.55	1.56	1.14	1.44	1.32	1.33	1.30	1.27	1.22
Mn	0.02	0.04	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Mg	3.67	3.12	4.21	4.21	4.72	4.85	4.75	4.78	4.92	4.70
Ni	0.57	0.32	0.14	0.43	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.03
Cu	0.30	0.08	0.16	0.06	0.03	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02
Σ oct.	8.78	8.30	8.12	8.42	8.29	8.31	8.28	8.28	8.31	8.16
Ca	0.05	0.12	0.14	0.08	0.04	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06
Na	0.02	0.02	0.04	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.01	0.02	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Σ int.	0.08	0.16	0.28	0.11	0.05	0.08	0.07	0.06	0.07	0.07

A horizonte superficial, B horizonte árgico medio, C roca meteorizada, *afu* átomos por fórmula unidad, *Σint.* sumatorio de cationes interlaminares, *Σoct.* sumatorio de cationes octaédricos

Tabla 10. Análisis EMPA de serpentina en los enclaves ultramáficos del Stock de Aguablanca.

SERPENTINA (LIZARDITA)

Fórmula Ideal: $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$

(wt. %)	Enclaves ultramáficos (EMPA)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	43.11	43.64	43.93	47.31	44.55	42.28	41.69	43.67	43.83	41.79
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.95	0.50	0.26	0.47	1.53	0.72	0.69	0.99	0.61	0.67
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
FeO	3.74	3.92	1.77	4.17	7.80	4.78	3.89	5.89	3.62	4.33
MnO	0.09	0.01	0.04	0.07	0.08	0.05	0.04	0.10	0.06	0.04
MgO	40.73	41.34	41.72	43.44	38.13	39.16	39.07	37.12	40.33	38.93
NiO	0.03	0.01	0.09	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
CuO	0.03	0.00	0.05	0.05	0.02	0.03	0.04	0.00	0.10	0.00
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.13	0.11	0.06	0.14	0.32	0.08	0.12	0.16	0.10	0.18
Na ₂ O	0.01	0.02	0.02	0.00	0.05	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01
K ₂ O	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
Total	0.04	0.02	0.02	0.01	0.06	0.02	0.01	0.04	0.00	0.03
(7 O; Fe₁=Fe²⁺)										
<i>(afu)</i>										
Si	1.98	1.99	2.02	2.02	2.00	1.99	1.99	2.02	1.99	1.99
Al Tot.	0.05	0.03	0.01	0.02	0.08	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04
Al ^{IV}	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Al ^{VI}	0.04	0.02	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.14	0.15	0.07	0.15	0.29	0.19	0.16	0.14	0.17	0.17
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	2.80	2.82	2.86	2.77	2.56	2.75	2.79	2.77	2.77	2.77
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
∑ oct.	2.98	2.99	2.95	2.94	2.94	2.98	2.98	2.95	2.98	2.98
Ca	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

afu átomos por fórmula unidad, $\Sigma oct.$ sumatorio de cationes octaédricos

Tabla 10 (cont). Análisis SEM-EDS de la serpentina en los regolitos desarrollados sobre la Unidad Gabronorítica del Stock de Aguablanca.

Ni-SERPENTINA (LIZARDITA)

Fórmula Ideal: Mg₆(Si₄O₁₀)(OH)₈

Suelos en la Unidad Gabronorítica (SEM-EDS)									
(wt. %)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	34.33	36.32	37.19	35.38	37.99	38.80	39.04	37.42	37.11
TiO ₂	0.00	0.23	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.51	0.48
Al ₂ O ₃	2.77	6.65	5.35	10.31	3.54	5.25	7.25	6.59	6.19
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	6.83	3.36	10.06	3.58	5.73	8.02	12.31	11.57	11.39
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	5.80	10.01	9.47	13.59	7.74	9.98	11.72	9.46	9.35
NiO	44.07	37.83	32.76	30.81	43.89	36.50	28.15	29.25	30.10
CuO	5.83	5.06	4.71	5.68	0.89	0.99	0.86	4.79	4.59
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.62
CaO	0.38	0.38	0.46	0.25	0.21	0.47	0.68	0.00	0.18
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.16	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(7 O; Fe_t=Fe²⁺)									
<i>(afu)</i>									
Si	1.88	1.85	1.90	1.74	1.97	1.95	1.92	1.89	1.89
Al Tot.	0.18	0.40	0.32	0.60	0.22	0.31	0.42	0.39	0.37
Al ^{IV}	0.12	0.15	0.10	0.26	0.03	0.05	0.08	0.11	0.11
Al ^{VI}	0.05	0.25	0.23	0.34	0.19	0.26	0.33	0.28	0.26
Ti	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.31	0.14	0.43	0.15	0.25	0.34	0.50	0.49	0.48
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.47	0.76	0.72	1.00	0.60	0.75	0.86	0.71	0.71
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03
Ni	1.94	1.55	1.35	1.22	1.83	1.48	1.11	1.19	1.23
Cu	0.24	0.20	0.18	0.21	0.03	0.04	0.03	0.18	0.18
∑ oct.	3.01	2.91	2.91	2.93	2.91	2.87	2.84	2.89	2.87
Ca	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.04	0.00	0.01
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

afu átomos por fórmula unidad, $\Sigma oct.$ sumatorio de cationes octaédricos

APÉNDICE III.5

Geoquímica de los perfiles de suelo en el depósito de Aguablanca.

Soil geochemistry at the Aguablanca deposit.

		(wt. %)													(ppm)											
Perfil	Hrz	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	ΣOx	S	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ba	Pb	
ÁREAS ESTÉRILES / BAJA LEY	1	Ah	1.5a	50.64	10.01	10.17	0.20	14.46	7.23	1.52	0.52	0.62	0.06	7.69	103.10	1028.5	1111.3	99.4	381.4	77.5	60.3	9.2	15.7	198.7	123.9	13.1
			1.5b	49.54	7.75	12.71	0.20	16.54	5.71	0.60	0.22	0.39	0.03	8.22	101.91	1047.9	1428.4	152.4	570.7	123.5	71.7	4.3	7.3	88.1	85.4	10.3
			1.5c	44.63	17.06	12.72	0.13	7.35	4.79	0.76	0.31	0.50	0.05	13.83	102.14	408.3	1081.0	142.4	773.4	672.0	56.7	26.8	15.4	83.1	108.3	19.7
			1.4	47.49	8.74	12.72	0.18	15.39	5.21	0.69	0.19	0.40	0.03	8.74	99.79	553.1	1483.2	167.8	575.5	117.9	72.7	3.1	8.7	80.3	80.5	11.8
			1.3	50.10	8.19	11.33	0.19	16.94	5.99	0.78	0.17	0.34	0.02	6.51	100.56	824.0	1260.8	152.3	501.1	97.2	68.5	1.7	5.5	122.9	83.2	7.2
	C	1.2	52.07	7.44	11.40	0.18	20.20	6.41	0.71	0.13	0.28	0.02	3.17	102.01	78.6	1486.7	409.8	485.6	76.0	74.7	2.1	5.0	127.8	61.7	9.1	
		1.1	51.75	12.74	8.31	0.14	15.12	8.42	1.18	0.45	0.31	0.04	4.70	103.15	521.3	1007.2	138.0	474.5	96.5	57.3	1.3	14.4	260.3	116.5	10.1	
		R1	50.53	10.77	7.43	0.15	12.47	11.11	1.82	0.67	0.38	0.02	4.19	99.55	367.2	658.8	696.9	335.6	265.8	42.6	0.3	23.1	312.0	128.8	10.3	
	2	Ah	2.6	48.12	14.81	9.82	0.13	9.31	4.00	1.00	0.55	0.46	0.03	11.76	100.00	855.6	1015.7	114.5	2309.4	1656.9	48.3	9.7	21.1	130.5	144.4	12.7
			2.5	47.57	14.54	10.22	0.13	10.20	4.00	0.82	0.52	0.47	0.04	12.36	100.87	838.3	1134.7	114.8	1873.0	1575.3	48.1	9.1	21.0	126.5	137.6	17.1
			2.4	46.64	15.50	11.79	0.24	7.99	4.68	1.07	0.94	0.64	0.06	10.21	99.77	1045.7	995.1	152.3	2457.5	2500.2	56.2	15.3	41.4	155.5	264.9	20.6
			2.3	47.04	14.84	11.91	0.22	8.39	4.60	1.03	0.88	0.62	0.06	10.28	99.86	649.3	1043.9	160.2	2507.8	2500.1	61.2	16.6	39.4	147.6	233.2	18.4
			2.2	48.47	14.06	8.91	0.13	11.62	4.78	0.93	0.46	0.35	0.02	10.41	100.14	865.4	985.1	61.4	1262.9	720.4	44.7	7.4	15.9	134.2	116.0	6.9
		C	2.1	51.65	11.87	8.16	0.14	14.74	8.47	1.33	0.48	0.32	0.04	4.28	101.48	1018.5	967.4	71.8	461.8	79.8	55.3	1.6	15.3	275.2	133.2	5.2
			R1	51.27	11.61	8.08	0.15	15.08	8.31	1.52	1.38	0.43	0.07	2.90	100.79	2261.6	1016.0	58.0	489.6	58.7	51.5	3.3	42.1	315.7	416.0	3.7
R2			52.28	11.68	7.80	0.14	14.61	8.03	1.55	1.03	0.36	0.06	3.40	100.94	2120.7	1015.5	57.1	354.4	56.5	52.5	5.0	35.4	260.2	224.1	4.2	
R3			51.35	20.45	6.97	0.09	4.46	8.35	4.43	1.33	1.42	0.59	2.21	101.64	2237.8	116.9	34.8	109.9	97.2	16.4	2.7	37.8	651.1	310.6	1.0	
3 ₂	Ah	3.1	45.56	15.57	11.92	0.16	8.48	4.66	0.84	0.37	0.88	0.04	10.19	98.73	660.1	1038.0	71.0	431.8	153.7	54.9	4.2	15.2	144.3	133.9	10.2	
	C	3.2	49.28	13.09	9.66	0.14	12.57	8.02	1.93	0.32	0.98	0.04	2.41	98.48	901.0	797.3	58.3	295.6	60.7	45.5	0.0	4.1	317.2	89.3	4.3	
	R	3.3	49.72	12.89	9.00	0.15	12.78	7.76	1.77	0.38	0.28	0.02	1.96	96.76	721.3	855.5	62.4	314.7	54.2	57.6	1.7	10.2	298.2	95.1	1.5	
ÁREAS DE ALTA LEY M. IRREGULAR	4 ₁	Ah	4 ₁ .10	48.40	13.20	11.50	0.30	9.10	5.10	1.50	0.90	0.70	0.10	9.20	99.97	2202.0	997.0	169.0	2774.4	1929.6	60.2	23.7	39.1	198.1	264.9	11.4
			4 ₁ .9	47.30	14.30	12.40	0.20	9.00	5.00	1.40	0.80	0.60	0.10	8.13	99.09	317.0	1130.0	405.0	3505.4	2589.6	67.3	30.2	34.7	174.1	262.6	0.0
			4 ₁ .8	46.80	13.00	13.00	0.20	9.60	4.10	1.00	0.70	0.50	0.10	10.50	99.40	2694.0	1090.0	171.0	4737.9	2958.5	74.0	27.9	28.0	142.7	205.8	9.2
			4 ₁ .7	46.20	12.50	13.70	0.20	8.80	2.60	0.50	0.40	0.50	0.00	13.73	99.20	2973.0	1630.0	189.0	6546.0	3165.9	85.3	23.9	22.7	77.2	179.4	0.0
			4 ₁ .6	48.00	10.90	12.20	0.10	10.10	2.30	0.30	0.20	0.40	0.00	14.10	98.53	3448.0	1660.0	115.0	6001.9	2189.1	74.1	19.5	12.7	47.1	110.4	0.0
		Btg	4 ₁ .5	47.00	11.90	12.30	0.10	8.90	2.60	0.80	0.40	0.30	0.00	14.52	98.70	3368.0	984.0	86.0	5282.9	5360.9	90.5	26.2	13.4	116.5	134.2	6.2
			4 ₁ .3	48.41	7.93	11.35	0.17	17.27	2.67	0.34	0.20	0.33	0.01	9.34	98.65	2881.4	1509.7	140.4	5212.5	1123.4	64.1	16.7	8.1	40.2	76.4	5.8
			4 ₁ .2	49.83	7.60	10.69	0.19	17.16	2.84	0.36	0.19	0.31	0.02	9.69	98.88	534.8	1663.4	217.0	5862.6	1275.5	80.7	13.5	9.5	34.8	83.8	7.4
			4 ₁ .1	51.62	8.22	10.17	0.19	16.07	3.74	0.63	0.24	0.34	0.01	7.48	98.71	2293.4	1496.8	96.9	2784.1	362.8	76.8	6.5	9.6	90.9	90.2	3.4
			5	A	1.6	53.75	14.78	9.16	0.21	2.71	6.42	2.15	2.07	0.79	0.11	7.77	99.93	741.5	269.9	200.8	693.8	449.9	52.6	30.2	69.2	369.3
	1.5	52.76			15.34	9.81	0.19	3.03	6.09	1.98	1.77	0.78	0.08	8.28	100.13	1035.3	300.5	128.2	1088.9	646.2	56.0	34.1	56.4	302.4	405.7	30.9
	1.4	55.79			15.50	8.80	0.14	2.44	4.22	2.50	1.69	0.74	0.06	8.45	100.33	833.2	191.4	116.6	1672.8	654.2	71.8	38.4	54.2	321.6	423.1	33.1
B	1.3	54.95		16.30	8.25	0.08	4.18	1.01	2.89	1.79	0.96	0.06	10.30	100.78	2081.8	256.7	217.3	6388.1	1921.1	318.0	61.9	47.6	122.6	194.2	113.6	
	1.2	53.45		15.09	9.39	0.07	5.02	0.95	2.84	0.91	0.93	0.07	10.79	99.50	653.5	253.8	151.9	5962.5	1432.1	237.2	70.4	33.3	171.3	180.2	105.7	
	1.1	51.59		16.70	7.12	0.25	2.80	10.24	2.35	1.09	0.77	0.12	8.27	101.31	954.3	122.7	64.9	3211.9	822.4	89.0	31.4	24.1	174.4	272.8	19.1	
	R1	46.04		15.06	6.73	0.28	4.35	13.23	1.91	0.14	0.61	0.13	9.37	97.83	886.1	83.6	41.4	5102.3	615.3	126.2	12.6	6.8	109.3	40.3	13.1	
R2	47.35	15.98	6.73	0.58	2.14	17.68	2.10	0.16	0.62	0.14	6.29	99.75	1139.2	71.9	39.4	3188.8	503.7	67.9	18.2	7.6	83.2	58.4	13.9			
M. DISEMINADA	R	R1	46.04	15.06	6.73	0.28	4.35	13.23	1.91	0.14	0.61	0.13	9.37	97.83	886.1	83.6	41.4	5102.3	615.3	126.2	12.6	6.8	109.3	40.3	13.1	
		R2	47.35	15.98	6.73	0.58	2.14	17.68	2.10	0.16	0.62	0.14	6.29	99.75	1139.2	71.9	39.4	3188.8	503.7	67.9	18.2	7.6	83.2	58.4	13.9	

Perfil	Hrz	n	(wt. %)											(ppm)														
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	ΣOx	S	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ba	Pb			
M. DISEMINADA	6	Ah	6.10	46.23	14.51	15.10	0.22	10.90	4.35	1.17	0.94	0.60	0.13	10.33	104.47	2865.4	1149.3	192.0	4079.8	4988.0	66.9	26.4	40.6	104.5	195.9	20.5		
			6.9	52.72	14.61	10.65	0.25	2.71	9.64	1.80	1.98	0.78	0.10	5.32	100.57	766.4	245.3	193.6	652.0	414.5	54.5	25.9	58.9	386.7	537.7	25.6		
			6.8	41.78	13.80	14.75	0.18	9.19	3.88	0.92	0.82	0.51	0.14	14.38	100.36	686.1	1075.5	209.4	3751.6	5444.0	71.9	30.2	38.7	111.1	211.6	35.4		
		A	6.7	44.92	12.92	13.07	0.23	10.65	6.48	1.11	0.71	0.56	0.09	10.29	101.03	2837.6	1182.2	142.7	3235.3	4470.4	61.5	15.3	33.2	119.1	172.5	24.8		
			6.6	45.69	14.64	11.96	0.17	9.30	5.01	1.60	1.00	0.65	0.10	10.05	100.16	1092.3	914.0	157.9	2954.9	3312.8	55.7	16.8	40.8	276.0	234.3	28.1		
			6.5	47.23	12.16	12.45	0.13	10.42	2.99	1.00	0.31	0.46	0.02	13.38	100.56	703.3	1208.0	137.7	5211.8	5216.7	80.8	13.4	15.6	90.1	100.4	20.4		
	Btg	6.4	49.05	12.12	10.92	0.18	12.28	5.42	1.65	0.32	0.47	0.04	9.13	101.58	940.3	1142.0	133.9	3016.7	3352.9	58.0	15.6	13.2	91.1	75.4	17.7			
		6.3	47.88	12.67	12.52	0.10	9.48	2.84	1.02	0.32	0.46	0.02	12.24	99.55	617.0	1311.3	127.2	4659.6	4912.3	76.2	16.1	14.8	89.6	103.7	18.5			
		6.2	51.90	17.10	7.22	0.09	10.10	2.21	3.27	2.21	0.42	0.02	7.96	102.48	703.9	460.1	152.9	1899.4	1046.4	74.1	5.1	56.2	284.1	437.4	53.3			
	C-R	6.1	53.15	16.10	6.39	0.10	8.59	1.85	3.88	2.12	0.37	0.02	7.62	100.18	812.5	401.2	165.4	2231.2	1149.2	77.7	5.3	60.6	325.3	535.7	67.9			
		M. SEMIMASIVA	7	Ah	7.8	45.51	14.81	11.39	0.30	9.27	3.51	1.34	0.75	0.47	0.04	12.97	100.37	901.6	1007.6	204.5	4219.0	2790.9	78.2	43.8	31.4	156.7	294.4	47.9
					7.7	44.99	13.50	12.04	0.27	9.35	3.65	1.17	0.62	0.53	0.05	14.50	100.66	2876.5	951.8	221.5	4239.1	3145.1	83.5	44.8	29.8	142.6	206.2	36.0
7.6	43.28				12.17	13.66	0.26	11.73	1.99	0.49	0.48	0.41	0.03	15.26	99.77	1200.0	985.0	204.0	7100.0	5344.0	111.0	39.0	128.0	92.0	257.0	34.0		
Btg	7.5			42.56	13.13	13.35	0.34	12.34	2.17	0.53	0.53	0.46	0.03	14.16	99.59	1233.0	1354.9	301.7	7995.7	5983.2	139.6	35.9	23.2	92.3	224.4	59.4		
	7.4			43.36	11.31	14.91	0.33	11.89	2.82	0.46	0.22	0.43	0.03	13.69	99.45	447.8	1003.1	350.2	8028.4	6023.4	126.4	47.5	13.2	86.5	152.7	73.9		
	7.3			43.21	10.51	13.94	0.53	13.31	3.94	0.52	0.25	0.41	0.02	12.49	99.13	869.6	1056.2	576.3	7930.5	6316.0	121.0	39.3	9.4	107.0	182.9	73.0		
C	7.2		40.19	3.32	22.00	0.29	16.41	4.32	0.32	0.21	0.24	0.03	10.23	97.56	14074.2	1994.3	455.1	15959.0	10483.9	118.3	0.5	7.1	46.9	1872.8	18.2			
	7.1		39.26	2.76	19.85	0.17	14.40	6.81	0.24	0.18	0.24	0.05	13.09	97.06	38539.2	1552.0	450.2	16296.7	3100.4	65.6	13.2	6.1	30.8	998.4	11.6			
	8		A	8.8	42.61	8.67	18.78	0.35	10.25	4.01	0.47	0.28	0.43	0.05	14.59	100.49	854.2	1271.4	561.2	8915.9	6442.2	165.1	60.7	13.6	62.5	145.1	36.0	
8.7				42.75	9.64	19.74	0.17	8.15	2.46	0.24	0.23	0.44	0.04	18.38	102.24	1928.4	1438.1	249.3	8786.7	7575.0	90.3	20.3	13.5	41.3	73.8	21.7		
8.6				39.46	2.79	30.05	0.11	5.10	1.97	0.22	0.09	0.24	0.03	18.84	98.90	1622.0	2327.3	273.6	11545.2	6070.4	90.0	0.0	4.9	32.9	88.4	19.9		
Btg			8.5	40.41	3.31	27.93	0.14	6.67	2.50	0.20	0.10	0.26	0.03	17.23	98.78	1589.4	2498.0	590.0	11408.3	7606.2	92.7	0.0	4.5	36.6	71.1	18.6		
		8.4	49.85	10.64	11.72	0.24	16.42	4.05	0.65	0.32	0.36	0.02	7.89	102.15	2106.4	1554.9	463.7	6687.8	4512.7	87.3	4.5	9.3	90.8	94.3	7.0			
		8.2	50.69	13.43	9.28	0.13	11.36	9.28	1.90	0.81	0.37	0.08	2.41	99.75	10765.4	699.2	116.0	4578.3	3573.8	55.1	4.7	24.5	342.3	253.4	18.4			

Horz horizonte, M. mineralización

Apéndices del Capítulo IV

Fases Portadoras de Ni-Cu en los
Perfiles Regolíticos de Aguablanca

APÉNDICE IV.1

Primera página del artículo:

Suárez S, Nieto F, Velasco F, Martín FJ (2011). Serpentine and chlorite as effective Ni-Cu sinks during weathering of the Aguablanca sulphide deposit (SW Spain). TEM evidence for metal-retention mechanisms in sheet silicates. *European Journal of Mineralogy* 23(2): 179–196.

El artículo completo se puede obtener en: <http://www.schweizerbart.de/journals/ejm>

Serpentine and chlorite as effective Ni-Cu sinks during weathering of the Aguablanca sulphide deposit (SW Spain). TEM evidence for metal-retention mechanisms in sheet silicates

SAIOA SUÁREZ^{1,*}, FERNANDO NIETO², FRANCISCO VELASCO¹ and FRANCISCO J. MARTÍN³

¹ Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, 48940 Lejona, Vizcaya, Spain

*Corresponding author, e-mail: saioa.suarez@ehu.es

² Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra y Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada-CSIC, 18002 Granada, Spain

³ Departamento de Edafología y Química Agrícola, Universidad de Granada, 18002 Granada, Spain

Abstract: Supergene alteration in the Aguablanca Ni-Cu-(PGE, platinum group elements) magmatic sulphide deposit (SW Spain) has formed distinctive soil profiles overlying the gabbroic host rocks. These profiles have subsurface clayey horizons exceptionally enriched in Ni and Cu even in areas distant from the orebodies and the related gossan outcrops. A preliminary study of the mineralogy in these profiles including bulk analyses by electron microprobe (EMP) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), showed that outstanding base-metal contents are retained by sheet silicates. Lizardite and clinocllore are the most remarkable Ni and Cu scavengers (up to 44 wt% NiO and 9 wt% CuO), with smectite, vermiculite and corrensite playing a subordinate role in this retention (up to 4 wt% NiO and 3 wt% CuO). These results suggest that Ni and Cu could be within the structure of these sheet silicates, but transmission electron microscopy (TEM) imaging has revealed that Ni, and especially Cu, also occur as discrete metallic particles. Notable differences are detected in the redistribution of base-metals among the major carriers after sulphides dissolution in supergene conditions. Copper is largely retained as native particles in sheet-silicates, particularly in chlorite, whereas Ni is largely bound to the structure, especially in serpentine. This reflects variable metal-retention mechanisms by sheet silicates at Aguablanca, related not only to the host phases but also to the low-temperature conditions in the deposit. Detailed analysis and imaging of the individual Ni-Cu-bearing phases were used to evaluate these retention processes.

Key-words: chlorite, lizardite, nepouite, native Cu particles, Ni-(Fe ± Cu) particles, HRTEM, Aguablanca.

Introduction

Fine-grained minerals may play a significant role in retaining heavy metals during the exogenic cycle in base-metal deposits. Iron- and Mn-oxides and hydroxides are highly reactive minerals and well-known scavengers of heavy metals at the surface of such deposits (Thornber & Wildman, 1984; Manceau *et al.*, 1992; Cornell & Schwertmann, 1996). However, in lower parts of profiles, where illuviation may be intense and oxides are not as developed, sheet silicates influence this retention heavily due to their large sorption capacity (*e.g.*, Koppelman & Dillard, 1977; Dinelli & Tateo, 2001; Gustafsson, 2004).

Clay-rich horizons and fissures cross-cutting the subsurface weathering profiles of the Aguablanca deposit accommodate extensive Ni- and Cu-bearing phyllosilicates. The base-metal contents of the serpentine and chlorite in this deposit are comparable to the high-grade Ni- and Cu-sheet silicates, respectively, reported in deposits subjected to strong lateritization and oxidation processes.

Nickel-bearing sheet silicates have been widely investigated in laterites from Brazil (Colin *et al.*, 1990; Barros de Oliveira *et al.*, 1992), Ivory Coast (Nahon *et al.*, 1982; Noack & Colin, 1986), New Caledonia (Trescases, 1975; Pelletier, 1996; Wells *et al.*, 2009) and Western Australia (Elias *et al.*, 1981), amongst others. Anomalous copper concentration in sheet silicates are mainly reported in rocks associated with porphyry copper deposits, like those from North America and the Solomon Islands (*e.g.*, Hendry *et al.*, 1981; Ilton & Veblen, 1988, 1993; Ahn *et al.*, 1997). The characterization of these types of clay minerals has long been of interest to estimate their potential utilization, and elucidate the mode and timing of their metal enrichment.

This work evaluates the metal-retention processes undergone by clay minerals in a supergene Ni-rich, but also Cu-rich, low-temperature environment. The main objectives were to: (i) characterize the main Ni-Cu-bearing phases and assess their suitability as metal traps, (ii) estimate the mechanisms for their selective base-metal retention,

APÉNDICE IV.2

Microanálisis AEM de filosilicatos en los perfiles regolíticos del depósito de Aguablanca ¹.

Quantitative AEM microanalysis of phyllosilicates within regoliths of the Aguablanca deposit ².

¹ *Análisis no incluidos en el Capítulo IV*

² *Analyses not included in Chapter IV*

Tabla 1. Análisis AEM de clorita. Fórmulas normalizadas a 14O y con todo el Fe como Fe²⁺.

CLORITA: Chl ₂ (Venas)												
Localización: Fracturas (Perfiles 4 ₁ y 6)							Fórmula Ideal: (Mg, Al, Fe ²⁺) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈					
(afu)	C3.16 _B	C2.1	C2.3	C2.13	C2.15	C2.16	M1-1	M1-2	M1-3	M1-5	M1-16	M1-18
Si	3.32	3.21	3.36	3.19	3.01	3.16	3.45	3.29	3.33	3.44	3.14	3.29
Al Tot.	2.07	1.96	1.94	2.14	2.08	2.19	1.84	1.81	1.96	1.77	1.68	1.57
Al ^{IV}	0.68	0.79	0.64	0.81	0.99	0.84	0.55	0.71	0.67	0.56	0.86	0.71
Al ^{VI}	1.39	1.17	1.30	1.32	1.09	1.35	1.29	1.10	1.29	1.21	0.82	0.86
Fe ²⁺	0.38	0.38	0.43	0.62	0.88	0.79	0.57	0.95	0.54	1.16	1.80	1.45
Mg	3.47	3.82	3.19	3.52	3.66	3.40	3.38	3.45	2.79	2.74	3.00	2.41
Mn	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.07	0.02	0.09	0.00	0.05
Ti	0.00	0.07	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.07
Ni	0.40	0.26	0.31	0.17	0.14	0.07	0.21	0.14	0.43	0.24	0.26	0.48
Cu	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.19	0.10	0.59	0.17	0.14	0.38
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
∑ oct.	5.64	5.70	5.65	5.67	5.78	5.61	5.63	5.81	5.66	5.62	6.02	5.70
K	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.05	0.17	0.12	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.10

afu átomos por fórmula unidad, ∑ oct. sumatorio de cationes octaédricos

Tabla 2. Análisis AEM de esmectita. Fórmulas normalizadas a 11O con todo el Fe como Fe³⁺.

	Zonas de Alta Ley									Zonas de Baja Ley															
	Trioctaédrica:			Dioctaédricas:						BEIDELLITA															
	SAPONITA			BEIDELLITA		NONTRONITA																			
	Ideal Fórmula: (Ca, Na, Mg) (Mg, Al, Fe ³⁺) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂			(Ca, Na, Mg) (Al, Fe ³⁺ , Mg) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂		(Ca, Na, Mg) (Fe ³⁺ , Al, Mg) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂																			
	Intercrecida con Ch ₂ (Perfil 4 ₁)			Horizonte B Perfil 4 ₁		Horizonte B Perfil 4 ₁				Perfil 2															
(afu)	C2.2	C2.7	C2.8	NBA2-2	NBA2-9	NBA2-1	NBA2-7	NBA2-17	NBA2-18	FNNA-1	2	4	7	8	9	19	11	12	15	16	17	22	23	27	29
Si	2.95	2.76	3.03	3.55	3.50	3.61	3.43	3.16	3.36	3.28	3.78	3.62	3.50	3.29	3.68	3.82	3.58	3.88	3.77	3.56	3.70	3.94	3.72	3.83	3.80
Al Tot.	1.54	1.55	1.46	1.51	1.47	1.31	0.88	0.85	0.81	1.79	1.28	1.74	1.75	1.83	1.45	1.92	2.06	1.32	1.61	1.51	2.06	0.78	2.14	1.06	1.26
Al ^{IV}	1.05	1.24	0.97	0.45	0.50	0.39	0.57	0.84	0.64	0.72	0.21	0.38	0.50	0.71	0.32	0.18	0.42	0.12	0.23	0.44	0.30	0.06	0.28	0.17	0.20
Al ^{VI}	0.49	0.32	0.48	1.05	0.98	0.92	0.31	0.01	0.17	1.06	1.07	1.36	1.26	1.12	1.12	1.74	1.64	1.20	1.37	1.07	1.76	0.73	1.86	0.88	1.06
Fe ³⁺	0.27	0.29	0.27	0.83	0.92	0.98	1.59	1.05	0.92	0.84	0.53	0.48	0.57	0.84	0.44	0.17	0.24	0.31	0.21	0.68	0.15	0.51	0.10	0.62	0.57
Mg	2.10	1.84	2.02	0.06	0.05	0.06	0.10	0.53	0.44	0.22	0.43	0.16	0.22	0.12	0.53	0.08	0.12	0.50	0.45	0.32	0.09	0.90	0.04	0.53	0.37
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.42	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.13	0.23	0.20	0.03	0.03	0.03	0.03	0.10	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
∑ oct.	3.00	2.99	3.00	2.00	2.00	2.00	2.04	2.15	2.09	2.12	2.03	2.00	2.05	2.08	2.09	2.00	2.00	2.01	2.03	2.07	2.00	2.13	2.00	2.03	2.00
K	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05	0.03	0.08	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.02	0.10	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.02	0.02	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.28	0.22	0.05	0.03	0.09	0.05	0.05	0.03	0.16	0.05	0.20	0.17	0.15	0.18	0.13
Ca	0.00	0.02	0.00	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05	0.07	0.03	0.07	0.05	0.05	0.03	0.03	0.00	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02	0.05	0.07
Mg	0.13	0.27	0.09	0.20	0.21	0.18	0.20	0.25	0.25	0.15	0.05	0.13	0.18	0.18	0.20	0.07	0.19	0.28	0.18	0.22	0.03	0.15	0.05	0.15	0.15
∑ int.	0.13	0.29	0.09	0.29	0.31	0.27	0.33	0.30	0.28	0.38	0.44	0.38	0.32	0.37	0.34	0.16	0.31	0.31	0.37	0.31	0.32	0.37	0.24	0.40	0.35
Q int.	0.26	0.58	0.18	0.54	0.58	0.50	0.58	0.60	0.57	0.58	0.56	0.54	0.57	0.60	0.59	0.26	0.54	0.59	0.59	0.56	0.38	0.57	0.31	0.60	0.57

afu átomos por fórmula unidad, Q int. carga interlaminar, ∑ int. sumatorio de cationes interlaminares, ∑ oct. sumatorio de cationes octaédricos

Apéndices del Capítulo V

El Gossan Ni-Cu-PGE de Aguablanca.
Minerales del Grupo del Platino.

APÉNDICE V.1

Primera página del artículo:

Suárez S, Prichard HM, Velasco F, Fisher PC, McDonald I (2010). Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni-Cu deposit, SW Spain. *Mineralium Deposita* 45 (4): 331–350.

El artículo completo se puede obtener en: <http://www.springerlink.com/content/100445/>

Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni–Cu deposit, SW Spain

Saioa Suárez · Hazel M. Prichard · Francisco Velasco · Peter C. Fisher · Iain McDonald

Received: 17 September 2009 / Accepted: 21 December 2009 / Published online: 17 February 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract The distribution, mineralogy and mobility of the platinum-group elements (PGE) in the surface environment are poorly understood. This study of the lower, less altered and upper, more altered gossan, overlying the Aguablanca Ni–Cu-(PGE) magmatic deposit (Spain), has shown that the platinum-group minerals (PGM) are progressively oxidised and dispersed into iron oxides that form the gossan. A combination of the characterization of PGE in host PGM, using a scanning electron microscope, and measurement of PGE at lower concentrations in host iron oxides, using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), has for the first time allowed the total distribution of the PGE within a gossan to be documented. This study has revealed a complete in situ alteration and dispersion sequence of the PGM including (1) breakdown of both the more stable Pt-arsenides, Pt/Pd-tellurides and the less stable bismuthotellurides, (2) formation of partially oxidised PGM, (3) development of a wide range of oxidised Pt- and Pd-bearing phases, (4) subsequent forma-

tion of Fe–PGE-oxides and PGE-hydroxides, (5) incorporation of PGE into ferruginous supergene products and lastly (6) concentration of PGE at the edges of veins and iron oxides. Dispersion of Pd is greater than for the other PGE with Pd being widely distributed throughout the iron oxides. This oxidising environment produced PGE-oxides rather than PGE-alloys, also commonly found in the surface environment, especially in placers. These results provide critical evidence for the stages of mineralogical change from PGE host mineralogy in magmatic ores to surface weathering producing PGE-oxides.

Keywords Ni–Cu gossan · Platinum-group minerals · Platinum-group elements · LA-ICP-MS · Aguablanca · Spain

Introduction

Weathering of Ni–Cu-sulphide ores commonly transforms the exposed surfaces of deposits into metal-rich goethite-bearing gossans. Mobility of individual platinum-group elements (PGE) and mineralogical changes to PGE-bearing minerals during weathering in these types of deposit have been investigated rarely. Properties of PGE that affect their mobility and their aqueous geochemistry have been described by Westland (1981), Boudreau et al. (1986), Brookins (1987), Wood et al. (1992) and Makovicky (2002). However, interest in the processes that affect the behaviour of PGE during weathering and erosion has been accelerated recently by the use of energy-dispersive scanning electron microscopes and microprobes that allow the measurement of light elements such as oxygen. This has led to confirmation of the existence of PGE-oxides and more rarely hydroxides worldwide (Augé and Legendre 1994; Garuti and Zaccarini 1997; Garuti et al. 1997; Ixer

Editorial handling: B. Lehmann

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00126-009-0275-x) contains supplementary material, which is available to authorized users.

S. Suárez (✉) · F. Velasco
Departamento de Mineralogía y Petrología,
Universidad del País Vasco,
48940 Lejona (Vizcaya), Spain
e-mail: saioa.suarez@ehu.es

S. Suárez · H. M. Prichard · P. C. Fisher · I. McDonald
School of Earth and Ocean Science, Cardiff University,
Main Building, Park Place,
Cardiff CF10 3AT, UK

APÉNDICE V.2

Análisis EMPA de los relictos de sulfuros preservados en el dominio de alteración del depósito de Aguablanca.

EMP analyses of relict sulphides within the supergene domain of the Aguablanca deposit.

1. Análisis EMPA de los sulfuros Fe-Ni-Cu en la "Zona de Transición" del depósito de Aguablanca

Pirrotita (Fe _{1-x} S)																	Pirita±Marcasita (FeS ₂)							
(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4	5	6	7
S	39.40	39.47	39.62	39.43	39.34	39.33	39.35	39.34	40.30	39.57	37.97	39.59	38.32	38.97	38.84	38.58	39.18	53.45	52.76	53.33	53.03	52.83	54.21	53.53
As	0.00	0.07	0.07	0.08	0.09	0.07	0.03	0.11	0.08	0.05	0.08	0.09	0.07	0.03	0.12	0.07	0.10	0.00	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04	0.02
Fe	59.30	60.15	60.23	60.27	60.38	60.66	60.04	60.96	59.03	59.63	60.26	60.10	60.62	60.40	60.26	60.75	61.03	46.55	45.18	46.64	46.65	45.73	46.62	47.32
Cu	0.00	0.02	0.02	0.03	0.00	0.03	0.04	0.01	0.06	0.04	0.03	0.06	0.00	0.01	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00	0.05	0.02	0.02	0.01	0.03
Ni	0.89	0.48	0.51	0.53	0.62	0.81	0.79	0.82	0.79	0.71	0.78	0.86	0.78	0.86	0.82	0.80	0.82	0.00	0.89	0.89	0.48	0.46	0.02	0.07
Co	0.05	0.00	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.00	1.23	0.54	1.35	1.55	0.02	0.00
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.64	100.19	100.47	100.36	100.44	100.90	100.27	101.26	100.30	100.01	99.14	100.71	99.81	100.28	100.09	100.22	101.19	100.00	100.08	101.47	101.60	100.64	100.92	100.97

(2 afu)

S	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.86	0.88	0.87	0.88	0.88	0.89	0.88	0.89	0.84	0.87	0.91	0.87	0.91	0.89	0.89	0.90	0.89
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fórmula media: [(Fe_{0.88}Ni_{0.01})_{1-x}S]
x = [0.08-0.11]

(3 afu)

S	2.00	1.98	1.98	1.97	1.98	2.01	1.99
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	1.00	0.97	0.99	0.99	0.98	0.99	1.01
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00
Co	0.00	0.03	0.01	0.03	0.03	0.00	0.00
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[(Fe_{0.99}Ni_{0.01}Co_{0.01})_{1.01}S_{1.99}]

Pentlandita (Fe, Ni) ₉ S ₈									
(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
S	33.57	33.59	33.46	34.47	34.45	34.39	34.11	34.56	34.94
As	0.01	0.07	0.06	0.02	0.09	0.03	0.01	0.02	0.02
Fe	32.32	31.92	31.76	32.49	32.76	32.88	32.17	32.11	32.11
Cu	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
Ni	33.05	33.31	34.53	32.73	31.76	32.07	33.12	32.26	32.80
Co	1.01	1.13	1.14	1.15	1.18	1.11	1.08	1.12	1.08
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01
Total	99.96	100.06	100.95	100.85	100.29	100.49	100.50	100.06	100.97

(17 afu)

S	8.07	8.07	7.99	8.18	8.21	8.19	8.14	8.25	8.26
As	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	4.46	4.40	4.35	4.43	4.48	4.49	4.41	4.40	4.36
Cu	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	4.34	4.37	4.50	4.24	4.14	4.17	4.32	4.21	4.24
Co	0.13	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fórmula media: [(Fe_{4.42}Ni_{4.27}Co_{0.14})_{8.85}S_{8.15}]

Violarita (Fe Ni ₂ S ₄)													
(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
S	43.68	43.89	41.95	43.27	41.74	42.53	43.11	44.69	43.60	43.32	43.43	42.31	44.61
As	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.04	0.03	0.04	0.01	0.04	0.03	0.02	0.04
Fe	20.44	22.52	22.03	20.99	22.34	20.74	22.34	21.07	21.00	20.69	21.49	22.04	20.67
Cu	0.08	0.09	0.06	0.22	0.03	0.16	0.09	0.04	0.08	0.05	0.05	0.06	0.07
Ni	33.71	31.61	34.84	33.82	33.87	35.77	32.97	32.96	33.58	33.38	32.99	33.77	34.02
Co	1.36	1.30	1.34	1.34	1.48	1.44	1.13	1.31	1.36	1.36	1.28	1.38	1.36
Sb	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Total	99.27	99.46	100.22	99.67	99.47	100.67	99.69	100.12	99.62	98.86	99.29	99.58	100.78

(7 afu)

S	4.10	4.10	3.95	4.06	3.95	3.98	4.04	4.14	4.08	4.09	4.08	3.99	4.12
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	1.10	1.21	1.19	1.13	1.22	1.11	1.20	1.12	1.13	1.12	1.16	1.19	1.10
Cu	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	1.73	1.61	1.79	1.73	1.75	1.83	1.69	1.67	1.72	1.72	1.69	1.74	1.71
Co	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fórmula media: Fe_{1.15}Ni_{1.72}S_{4.05}

1. Análisis EMPA de los sulfuros Fe-Ni-Cu en la "Zona de Transición" del depósito de Aguablanca (cont.)

	Smythita? [(Fe,Ni) ₉ S ₁₁]						
(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7
S	45.52	44.73	44.82	45.49	45.73	45.87	45.68
As	0.01	0.03	0.07	0.01	0.00	0.01	0.09
Fe	53.04	53.46	52.65	54.20	54.37	54.19	53.85
Cu	0.02	0.00	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00
Ni	0.61	0.73	0.66	0.72	0.80	0.72	0.71
Co	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00
Sb	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01
Total	99.22	98.95	98.23	100.48	100.93	100.84	100.35

(20 afu)							
S	11.93	11.80	11.88	11.81	11.82	11.85	11.86
As	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Fe	7.98	8.09	8.01	8.08	8.07	8.04	8.03
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.09	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fórmula media:	[(Fe_{8.04}Ni_{0.10})_{8.15}S_{11.85}]						

2. Análisis SEM-EDS de los sulfuros Fe-Ni-Cu en la "Zona de Oxidación" del depósito de Aguablanca

Pirita (FeS ₂)																									
(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
S	50.89	48.95	52.68	52.01	51.56	52.14	51.54	50.94	52.36	52.33	52.29	45.41	51.02	51.51	51.42	51.50	51.46	51.84	51.28	50.90	52.43	54.68	46.01	46.42	47.96
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	2.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	44.77	47.86	47.47	46.98	46.20	47.18	48.01	47.72	48.22	47.16	47.57	46.58	46.78	46.94	46.60	46.33	46.36	47.45	46.84	46.20	47.91	50.08	45.73	45.93	45.33
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	0.37	0.00	0.00	0.19	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60
Ni	4.06	2.59	0.00	0.00	0.45	0.00	0.08	0.00	0.00	0.23	0.00	0.97	0.00	0.00	0.00	0.09	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.29	0.50	0.00	0.00	1.39	1.25	0.17	0.17	0.00	1.78	1.05	0.00	1.05	1.27	1.15	1.07	1.18	1.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pt	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.78	9.39	7.22
Total	100.01	99.90	100.15	98.98	99.60	100.57	99.79	99.26	100.58	101.87	100.90	100.10	99.04	99.87	99.16	98.99	99.13	100.78	98.12	97.10	100.35	104.76	102.52	101.74	101.10

(3 afu)

S	1.93	1.88	1.98	1.98	1.96	1.96	1.95	1.94	1.96	1.95	1.96	1.83	1.95	1.95	1.96	1.96	1.96	1.95	1.97	1.97	1.97	1.97	1.82	1.83	1.88
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.98	1.06	1.02	1.02	1.01	1.02	1.04	1.05	1.04	1.01	1.02	1.08	1.03	1.02	1.02	1.01	1.01	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03	1.04	1.04	1.02
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Ni	0.08	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pt	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.12	0.09

Fórmula media:



Calcopirita (CuFeS₂)

(wt.%)	1	2	3
S	33.32	33.05	34.83
As	0.00	0.00	0.00
Fe	30.72	30.01	31.58
Cu	34.41	36.94	33.55
Ni	0.00	0.00	0.00
Co	0.12	0.00	0.04
Total	98.57	100.00	100.00

(4 afu)

S	1.95	1.92	1.99
As	0.00	0.00	0.00
Fe	1.03	1.00	1.04
Cu	1.02	1.08	0.97
Ni	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00

Fórmula media:



Calcocita (Cu₂S)

(wt.%)	1	2	3	4	5
S	21.96	21.41	21.57	19.91	23.48
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.74	0.58	0.00	0.56	2.86
Cu	75.28	75.33	81.15	76.48	80.63
Ni	2.78	2.09	0.89	0.82	0.00
Co	0.51	0.43	0.00	0.00	0.00
Total	101.27	99.83	103.61	97.77	106.97

(3 afu)

S	1.06	1.05	1.03	1.01	1.07
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.02	0.02	0.00	0.02	0.07
Cu	1.83	1.87	1.95	1.95	1.85
Ni	0.07	0.06	0.02	0.02	0.00
Co	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00

Fórmula media:



afu átomos por fórmula unidad

APÉNDICE V.3

Análisis EMPA de la mineralogía principal en el gossan.

EMP analyses of the main mineralogy within the Aguablanca gossan.

Gt. 1-2 GOETHITA INDÍGENA-(Reemplazamiento de Po & Py)

(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SiO₂	5.02	4.87	4.80	4.74	4.52	2.29	4.96	4.06	4.93	5.20	4.65	4.80	4.82	4.90	4.50	8.54	7.59	8.16	7.97	8.44	5.50	3.96	5.33	6.45	6.45
TiO₂	0.04	0.05	0.03	0.12	0.09	0.05	0.04	0.07	0.09	0.02	0.12	0.07	0.13	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Al₂O₃	1.18	1.15	1.18	1.37	1.40	0.44	1.16	1.21	1.25	1.30	1.38	1.50	1.35	1.46	1.31	1.85	4.46	4.70	4.63	4.62	0.00	1.19	2.71	0.74	0.43
Cr₂O₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe₂O₃	74.41	74.93	71.73	69.76	70.04	68.09	70.75	68.27	71.55	72.59	69.58	71.69	71.80	71.74	70.33	63.32	69.89	69.73	69.88	70.06	72.38	76.03	69.34	71.81	66.255
MnO	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.03	0.03	0.02	0.04	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.01
NiO	1.65	1.40	1.50	1.48	1.45	1.19	1.64	1.32	1.46	1.32	1.25	1.41	1.32	1.41	1.27	0.70	1.63	1.69	1.76	2.04	1.81	1.20	2.65	0.03	0.75
CuO	0.11	0.16	0.20	0.19	0.26	0.20	0.16	0.21	0.33	0.33	0.13	0.30	0.24	0.33	0.20	0.85	1.33	1.21	1.58	1.65	1.58	0.00	1.82	1.69	2.46
CoO	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.21	0.02	0.03	0.00	0.08	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05
PbO₂	0.20	0.05	0.00	0.07	0.03	0.08	0.00	0.10	0.03	0.00	0.15	0.07	0.03	0.15	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.14
Na₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00
K₂O	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.04
Ag₂O	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As₂O₅	0.13	0.06	0.03	0.05	0.06	0.01	0.03	0.00	0.06	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
SO₃	0.16	0.07	0.08	0.15	0.12	0.09	0.08	0.15	0.23	0.12	0.21	0.16	0.08	0.17	0.20	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	0.37	
Total	83.04	82.88	79.60	77.98	78.02	72.45	78.86	75.38	80.19	81.23	77.60	80.09	79.85	80.36	78.01	76.01	84.91	85.48	85.81	86.81	82.21	82.39	81.84	81.86	77.09

(afu) (O=2; Fe=Fe³⁺; OH ideal)

Si	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.04	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07	0.13	0.11	0.12	0.11	0.12	0.08	0.06	0.08	0.10	0.10	
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.08	0.08	0.08	0.08	0.00	0.02	0.05	0.01	0.01	
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe³⁺	0.85	0.86	0.84	0.83	0.83	0.87	0.84	0.84	0.83	0.84	0.83	0.84	0.84	0.84	0.84	0.74	0.76	0.75	0.75	0.75	0.84	0.88	0.80	0.82	0.79	
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ni	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.03	
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
H	1.03	1.03	1.06	1.07	1.07	1.15	1.06	1.10	1.05	1.04	1.07	1.05	1.05	1.05	1.07	1.06	0.98	0.97	0.97	0.96	1.04	1.04	1.03	1.03	1.08	

Fórmula Media: (Fe_{0.82} Si_{0.08} Al_{0.03} Ni_{0.02} Cu_{0.01})_{0.96} O(OH)

Gt. 3-4 (BOTROIDAL)

(wt.%)	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
SiO₂	5.51	11.27	10.27	9.49	5.41	5.62	5.66	11.35	14.11	2.94	11.34	3.92	3.82	5.44	13.87	8.81	3.85	5.29	4.66	5.20	5.44	5.21	6.72	7.34	8.57	7.67
TiO₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Al₂O₃	0.69	1.03	0.55	0.66	0.66	0.72	0.82	0.86	1.27	0.49	1.49	0.32	0.33	0.29	1.44	1.24	0.37	0.35	1.00	0.44	0.52	0.42	0.84	1.53	2.11	1.29
Cr₂O₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe₂O₃	77.27	74.37	77.57	67.36	74.01	71.08	72.53	64.38	65.72	74.95	67.19	75.35	76.12	74.45	66.06	71.29	74.75	79.69	67.84	77.16	77.89	78.74	64.41	62.51	61.38	65.54
MnO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02
MgO	0.00	0.03	0.00	0.34	0.03	0.04	0.02	0.03	0.00	0.01	0.04	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.04	0.07	0.07	0.08	0.02	0.11	0.32	0.31	0.26
NiO	0.29	0.03	0.26	0.33	0.32	0.43	0.29	0.10	0.10	0.08	0.00	0.23	0.15	0.24	0.05	0.04	0.14	0.33	0.33	0.37	0.33	0.42	0.01	0.06	0.06	0.06
CuO	0.35	0.46	0.39	0.37	0.34	0.38	0.23	0.37	0.23	0.39	0.20	0.42	0.45	0.40	0.42	0.39	0.32	0.22	0.30	0.07	0.14	0.21	0.11	0.02	0.14	0.03
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.04	0.02	0.00	0.04	0.02	0.01	0.04	0.04	0.03	0.03	0.06	0.03	0.03	0.03	0.02	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.05	0.06
BaO	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
ZnO	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.09	0.00	0.00	0.05	0.01	0.00	0.07	0.09	0.00	0.00	0.13	0.06	0.14	0.00	0.05	0.00	0.06
PbO₂	0.00	0.00	0.07	0.15	0.01	0.00	0.04	0.05	0.00	0.15	0.10	0.11	0.00	0.00	0.00	0.09	0.04	0.24	0.10	0.31	0.06	0.27	0.00	0.12	0.08	0.09
Na₂O	0.02	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.04	0.08	0.03	0.00	0.05	0.04	0.02	0.00	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.04	0.05
K₂O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.02	0.06	0.04	0.05	0.10	0.17	0.26	0.15
Ag₂O	0.03	0.05	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
As₂O₅	0.06	0.07	0.06	0.00	0.10	0.03	0.00	0.09	0.07	0.01	0.04	0.04	0.05	0.07	0.06	0.05	0.08	0.00	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.06
SO₃	0.69	1.40	1.44	1.25	0.63	0.92	0.91	1.38	1.26	1.35	1.00	0.95	0.96	1.00	1.20	1.28	0.98	0.26	0.46	0.32	0.25	0.23	0.92	1.22	1.08	0.83
Total	85.13	88.84	90.64	80.05	81.63	79.33	80.65	78.84	82.94	80.63	81.57	81.58	82.17	82.06	83.25	83.50	80.83	86.52	74.79	84.24	84.86	85.82	73.33	73.52	74.19	76.19

(afu) (O=2; Fe=Fe³⁺; OH ideal)

Si	0.08	0.15	0.14	0.14	0.08	0.09	0.09	0.17	0.20	0.05	0.16	0.06	0.06	0.08	0.20	0.13	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.11	0.12	0.13	0.12
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.02
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe³⁺	0.86	0.77	0.80	0.76	0.85	0.83	0.83	0.72	0.70	0.88	0.73	0.87	0.88	0.85	0.70	0.78	0.87	0.88	0.83	0.87	0.87	0.88	0.78	0.75	0.73	0.77
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
H	1.00	0.93	0.92	1.01	1.03	1.05	1.03	1.01	0.96	1.05	0.98	1.04	1.04	1.02	0.95	0.98	1.05	0.99	1.10	1.01	1.00	1.00	1.09	1.08	1.06	1.06

Fórmula Media: (Fe_{0.81} Si_{0.11} Al_{0.01} Ni_{0.02} S_{0.01})_{0.98} O(OH)

GELES COLOIDALES Si-Fe

(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO₂	15.99	17.93	18.50	23.91	27.69	22.37	24.14	35.10	47.29	8.77	7.51	69.60	56.45	51.94	62.63	42.45	44.77
TiO₂	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al₂O₃	7.38	0.86	1.59	1.76	0.58	0.61	0.69	0.88	0.88	1.20	1.12	0.09	0.24	0.56	0.59	0.62	0.47
Cr₂O₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe₂O₃	46.57	57.47	67.43	57.77	56.01	64.63	56.49	40.19	38.71	67.81	61.69	18.55	20.72	27.06	24.96	30.63	38.39
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.00
MgO	0.14	7.13	0.02	0.01	0.00	0.02	0.06	0.01	0.00	0.01	0.17	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
NiO	0.65	0.22	0.05	0.06	0.03	0.08	0.00	0.06	0.02	0.19	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.03
CuO	0.10	0.18	0.32	0.20	0.17	0.46	0.41	0.30	0.21	0.33	0.12	0.03	0.03	0.12	0.13	0.10	0.19
CoO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.03	0.04	0.01	0.04	0.06	0.07	0.03	0.03	0.10	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.07
BaO	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.04	0.00	0.03	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02
ZnO	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
PbO₂	0.09	0.00	0.07	0.00	0.00	0.13	0.04	0.07	0.12	0.00	0.06	0.14	0.00	0.07	0.00	0.02	0.00
Na₂O	0.00	0.06	0.02	0.05	0.03	0.05	0.13	0.05	0.00	0.06	0.05	0.06	0.05	0.08	0.06	0.07	0.07
K₂O	1.15	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	0.12	0.01	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02
Ag₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.00	0.05	0.02	0.00	0.09	0.05	0.00	0.01
As₂O₅	0.01	0.00	0.02	0.00	0.07	0.10	0.00	0.05	0.04	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00
SO₃	0.43	0.67	1.26	1.18	1.01	1.07	0.82	0.78	0.91	1.13	0.97	0.58	0.44	0.54	0.51	0.56	0.60
Total	72.59	84.70	89.37	85.14	85.74	89.71	83.25	77.57	88.35	79.78	72.05	89.19	78.12	80.64	89.05	74.61	84.71

RELLENOS HEMATÍTICOS-(+LIMONÍTICOS)

(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SiO₂	2.18	2.28	2.38	2.50	3.00	2.46	3.36	2.52	6.51	7.38	11.20	9.73	7.67	4.10	4.09	7.65	10.24	10.02	14.51	14.32	7.20	15.60	14.00	5.74	10.91
TiO₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al₂O₃	0.19	0.17	0.23	0.32	0.41	0.34	0.87	0.27	0.93	1.29	7.45	4.39	2.78	0.00	0.00	1.41	2.05	2.29	2.03	1.84	0.00	2.09	2.09	3.80	5.67
Cr₂O₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60	0.48
Fe₂O₃	82.94	82.80	83.16	83.96	77.18	82.59	80.83	83.60	76.06	72.56	72.24	81.02	83.14	94.67	94.05	83.75	81.77	86.99	77.26	74.74	89.51	80.49	79.22	79.91	77.56
MnO	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.02	0.02	0.03	0.04	0.06	0.06	0.03	0.11	0.17	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00
NiO	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.32	0.35	1.54	2.11	2.59	0.00	0.26	0.92	0.91	1.31	3.62	3.86	0.72	2.02	2.15	1.71	3.12
CuO	0.09	0.13	0.04	0.08	0.03	0.00	0.09	0.00	0.24	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.07	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	0.00
CaO	0.04	0.05	0.04	0.04	0.01	0.03	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO₂	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.74	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na₂O	0.03	0.01	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.07	0.00	0.00
K₂O	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.03	0.18	0.04	0.13	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag₂O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As₂O₅	0.05	0.03	0.11	0.06	0.10	0.07	0.07	0.06	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00
SO₃	0.87	1.04	1.09	1.00	1.31	1.08	0.88	1.03	0.34	0.25	0.00	0.66	0.54	0.51	0.51	0.30	0.19	0.00	0.00	0.00	1.26	0.18	0.00	0.89	0.96
Total	86.55	86.73	87.20	88.12	82.27	86.74	86.69	87.72	84.90	83.31	97.62	101.02	99.79	99.64	100.51	95.25	97.62	102.34	100.41	97.23	99.22	102.76	99.73	96.52	102.78

(afu)	(O=3; Fe=Fe³⁺)																								
Si	0.07	0.07	0.07	0.07	0.09	0.07	0.10	0.07	0.19	0.22	0.28	0.24	0.20	0.11	0.10	0.20	0.26	0.24	0.35	0.36	0.18	0.37	0.34	0.15	0.26
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.05	0.22	0.13	0.08	0.00	0.00	0.04	0.06	0.07	0.06	0.05	0.00	0.06	0.06	0.12	0.16
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Fe³⁺	1.86	1.85	1.84	1.84	1.79	1.84	1.79	1.84	1.68	1.63	1.37	1.50	1.60	1.84	1.82	1.66	1.56	1.59	1.42	1.41	1.70	1.42	1.44	1.59	1.40
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.04	0.05	0.00	0.01	0.02	0.02	0.03	0.07	0.08	0.01	0.04	0.04	0.04	0.06
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.02
H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fórmula Media: (Fe_{1.65} Si_{0.19} Al_{0.05} Ni_{0.02} S_{0.01})_{1.94} O₃

APÉNDICE V.4

Análisis SEM-EDS de la mineralogía accesoria en el gossan.

SEM-EDS analyses of the accessory minerals within the Aguablanca gossan.

Muestra Zona	Ferri-cromita				Ilmenita		Baddaleyita							Acantita	Barita			Oro (<i>electrum</i>)	
	J9 LG	J9 LG	J9 LG	J9 LG	K1 UG	P501 UG	J5 LG	K1 UG	K1 UG	K1 UG	P501 UG	P501 UG	P501 UG	J9 LG	K8 UG	K8 UG	P501 UG	J9 (B) LG	
(<i>wt.%</i>)	1	2	1	2															
O	28.49	28.16	28.49	28.16	34.08	30.77	37.40	30.71	23.95	25.01	23.14	25.90	25.63	—	25.16	26.07	27.25	—	—
Si	—	—	—	—	—	—	0.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	0.28	—	0.28	—	29.09	26.26	0.43	4.54	2.45	2.56	0.92	2.34	1.17	—	1.09	0.89	1.35	—	—
Al	4.83	5.20	4.83	5.20	—	—	0.30	—	—	—	—	0.24	—	—	—	—	—	—	—
Cr	19.11	19.65	19.11	19.65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	44.92	44.21	44.92	44.21	36.29	28.92	13.32	11.35	3.69	3.85	3.07	4.82	2.91	3.79	1.32	1.73	1.66	—	—
Mn	1.74	1.42	1.74	1.42	0.55	12.86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0.64	1.35	0.64	1.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.43	—	—	—	—	—
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55.76	55.94	54.76	—	—
Pb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.45	1.46	—	—	—
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	79.99	—	—	—	—	12.91
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	3.03	—	3.43	2.86	2.78	—	—	—	—	—	81.95
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	1.21	—	1.43	—	—	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	—	48.05	53.40	65.66	68.57	67.99	63.84	67.49	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11.90	13.84	13.81	13.80	—	—
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	98.8	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	97.1	98.6	99.9	98.8	94.9	—
(<i>afu</i>)	(n= 7 <i>afu</i>)		(4O) ^a		(n= 5)		(n= 3)						(n= 3)	(n= 6)					
O	3.90	3.85	4.00	4.00	3.14	2.98	2.23	2.05	1.90	1.92	1.89	1.96	1.98	—	3.83	3.87	3.95	—	—
Si	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	0.01	0.00	0.01	0.00	0.89	0.85	0.01	0.10	0.06	0.07	0.03	0.06	0.03	—	0.06	0.04	0.07	—	—
Al	0.39	0.42	0.40	0.44	—	—	0.01	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
Cr	0.81	0.83	0.83	0.86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe_t	1.76	1.73	1.81	1.80	0.96	0.80	0.23	0.22	0.08	0.08	0.07	0.10	0.06	0.17	0.06	0.07	0.07	—	—
Fe²⁺	—	—	0.87	0.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe³⁺	—	—	0.94	0.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn	0.07	0.06	0.07	0.06	0.01	0.36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0.06	0.12	0.06	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—	—	—
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.99	0.97	0.92	—	—
Pb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—	—
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.85	—	—	—	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	0.50	0.63	0.91	0.93	0.97	0.85	0.91	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.93	1.05	1.02	1.00	—	—
Comp. Ideal	FeCr ₂ O ₄				FeTiO ₃		ZrO ₂							Ag ₂ S	BaSO ₄			Au	

afu átomos por fórmula unidad, *Comp.* composición, *LG* lower gossan, *UG* upper gossan

^aAjuste considerando el número ideal de oxígenos en fórmula

APÉNDICE V.5

Geoquímica del gossan de Aguablanca.

Geochemistry of the Aguablanca gossan.

Zona	Muestra	(wt. %)											(ppm)											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	TOTAL	Ni	Cu	Co	Cr	Mn	Zn	Pb	As	Rb	Sr	Ba
UPPER GOSSAN (n=16)	S01	8.54	0.66	78.95	0.01	0.69	0.21	0.12	0.04	0.12	0.05	13.90	103.3	1710	3550.0	120.0	400.0	40.0	20.0	10.0	5.0	1.2	2.0	76.0
	S02	6.24	1.27	75.46	0.01	0.37	0.05	0.01	0.03	0.06	0.15	15.45	99.1	1370	3220.0	85.0	850.0	40.0	10.0	14.0	11.0	2.0	2.5	129.0
	S03	8.57	0.68	74.16	0.02	0.69	0.06	0.00	0.03	0.05	0.03	14.09	98.4	5610	2700.0	220.0	600.0	128.0	12.0	11.0	4.0	1.4	5.0	233.0
	S04	7.42	0.83	75.64	0.01	0.90	0.04	0.01	0.04	0.07	0.10	15.05	100.1	1800	2660.0	85.0	600.0	70.0	10.0	10.0	11.0	2.0	2.5	128.0
	S15	6.85	1.37	80.45	0.02	0.45	0.28	0.10	0.06	0.10	0.06	12.12	101.9	1270	4270.0	120.0	800.0	85.0	20.0	17.0	10.0	2.4	2.0	22.0
	SB042	9.57	2.71	70.75	0.02	0.71	0.36	0.19	0.09	0.13	0.09	14.17	98.8	12300	8990	435	400	160	30	8.0	24.0	7.4	10.0	68.0
	SB042b	12.59	3.68	65.31	0.04	1.45	0.59	0.04	0.14	0.21	0.07	14.38	98.5	4160	4760	210	650	55	20	8.0	10.0	2.2	2.5	53.0
	P602b	10.15	2.31	70.11	0.06	0.69	0.24	0.00	0.03	0.12	0.02	15.49	99.2	12400	2450	1110	850	410	30	16.0	5.0	3.0	3.0	28.0
	FNS-K1	9.68	2.09	70.29	0.01	0.25	0.06	0.00	0.04	0.05	0.00	14.52	97.0	10300	4560	345	1050	78	42	6.0	2.0	2.4	2.5	19.0
	FNS-K2	6.14	0.72	77.94	0.00	0.14	0.02	0.10	0.02	0.08	0.00	13.63	98.8	4256	1958	190	641	23	—	11.8	2.3	—	0.0	15.1
	FNS-K2b	7.63	0.98	76.74	0.02	0.34	0.23	0.04	0.04	0.09	0.04	14.57	100.7	3350	5680	120	750	35	20	7.0	4.0	5.4	2.0	12.0
FNS-K4	7.98	0.66	79.64	0.14	0.10	0.04	0.00	0.04	0.04	0.03	11.32	100.0	35100	11400	625	650	1110	70	10.0	8.0	2.6	10.0	75.0	
FNS-K5	13.46	1.87	70.12	0.15	0.63	0.38	0.00	0.04	0.06	0.01	13.47	100.2	12000	4840	420	500	1040	38	4.0	4.0	2.6	6.0	43.0	
FNS-K8b	10.30	1.34	74.62	0.01	1.40	0.14	0.03	0.03	0.07	0.11	14.73	102.8	1980	3520	190	1300	82	6	7.0	7.0	1.6	3.0	115.0	
FNS-K9	10.65	1.11	67.39	0.02	2.21	0.99	2.65	0.18	0.18	0.05	13.08	98.5	2820	2730	255	900	125	10	8.0	5.0	2.2	5.0	149.0	
FNS-K10	5.33	0.73	78.35	0.00	0.25	0.01	0.00	0.00	0.10	0.06	14.09	98.9	2750	3650	155	650	45	15	10.0	9.0	1.4	2.0	81.0	
LOWER GOSSAN (n=9)	FNS-J2	23.09	4.81	51.42	0.05	3.24	0.64	0.07	0.06	0.10	0.00	14.71	98.2	17500	16400	470	950	362	30	2.0	1.0	2.8	9.5	56.0
	FNS-J3	25.81	17.73	33.55	0.04	1.60	0.37	0.20	0.67	0.35	0.04	14.97	95.3	7060	110000	420	600	345	75	30.0	4.0	57.2	94.5	726.0
	FNS-J5	19.15	4.93	51.01	0.02	0.82	0.18	0.04	0.03	0.13	0.01	16.87	93.2	36700	24000	1770	800	13	28	6.0	5.0	1.8	12.0	228.0
	FNS-J7	27.69	12.21	32.37	0.03	1.94	0.34	0.12	0.08	0.25	0.02	15.67	90.7	32155	44383	2699	1470	225	128	—	3.4	3.9	12.7	247.2
	FNS-J8	12.57	3.98	63.79	0.04	1.42	0.42	0.04	0.13	0.13	0.05	15.72	98.3	5230	12300	175	1300	165	55	7.0	9.0	7.4	7.5	22.0
	FNS-J9	17.04	2.16	63.55	0.02	4.45	0.21	0.04	0.01	0.05	0.02	13.51	101.1	9870	10500	315	1250	166	34	2.0	6.0	1.2	3.0	8.0
	FNS-J10	18.34	2.86	57.72	0.03	4.47	0.53	0.09	0.05	0.12	0.09	14.73	99.0	7560	12100	240	900	135	40	12.0	15.0	-0.2	4.0	8.0
	P501c	15.27	3.25	61.03	0.03	2.03	0.12	0.04	0.03	0.09	0.00	16.87	98.8	13100	16700	1340	1200	253	32	8.0	3.0	1.6	2.5	26.0
	P501b	33.22	4.36	34.24	0.19	8.94	3.48	0.38	0.21	0.30	0.09	14.18	99.6	3400	20800	190	650	575	40	34.0	42.0	43.2	27.0	172.0
GOSSAN EN FRACTURAS (n=8)	FNS-I2	9.49	2.30	72.24	0.01	0.39	0.13	0.13	0.20	0.11	0.07	13.80	98.9	9118	4748	—	1010	70	33	—	1.9	4.4	4.2	25.5
	FNS-I6	26.53	7.20	38.75	0.09	5.44	1.19	0.11	0.17	0.19	0.08	8.22	88.0	7790	36900	470	1650	735	55	27.0	17.0	9.4	16.5	61.0
	FNS-Q2	12.36	1.33	72.51	0.01	0.11	0.04	0.11	0.08	0.08	0.13	11.90	98.7	6481	2837	88	68	46	47	—	186.0	3.6	3.4	18.0
	FNS-Q3	8.59	0.83	75.40	0.02	0.33	0.21	0.08	0.01	0.02	0.15	16.09	101.8	5070	3820	140	100	150	70	9.0	57.0	2.4	6.5	18.0
	GE.11	11.96	1.36	67.34	0.19	0.50	0.28	0.22	0.02	0.00	0.84	14.74	97.5	9220	1590	1610	100	5970	105	5.0	12.0	4.2	31.0	366.0
	GE.21	25.47	5.51	47.21	0.09	4.52	1.57	0.23	0.17	0.19	0.41	13.16	98.5	5959	9891	246	640	635	57	4.6	36.3	11.1	27.0	63.0
	GD8	51.53	8.38	10.46	0.29	17.87	4.63	0.75	0.17	0.37	0.00	5.35	99.8	4208	1079	250	1790	2207	68	—	2.6	6.9	107.0	204.5
GJ3	39.96	6.95	26.27	0.23	12.04	1.76	0.11	0.28	0.28	0.04	9.95	97.9	14414	13499	482	1590	1711	103	—	3.3	—	36.0	314.2	
GABRO ALTERADO (n=6)	GT	48.40	13.20	11.50	0.30	9.10	5.10	1.50	0.90	0.70	0.10	9.20	100.0	2774	1930	169	997	2014	60	11.4	23.7	39.1	196.0	265.0
	GS	47.30	14.30	12.40	0.20	9.00	5.00	1.40	0.80	0.60	0.10	8.10	99.1	3505	2590	405	1130	1804	67	—	30.2	34.7	168.0	254.8
	GR	46.80	13.00	13.00	0.20	9.60	4.10	1.00	0.70	0.50	0.10	10.50	99.4	4738	2959	171	1090	1766	74	9.2	27.9	28.0	142.7	207.4
	GP	46.20	12.50	13.70	0.20	8.80	2.60	0.50	0.40	0.50	0.00	13.70	99.2	6533	3145	163	1630	1696	84	1.5	23.9	22.7	76.0	178.7
	GO	48.00	10.90	12.20	0.10	10.10	2.30	0.30	0.20	0.40	0.00	14.10	98.5	6002	2189	115	1660	976	74	—	19.5	12.7	46.0	109.7
	GQ	47.00	11.90	12.30	0.10	8.90	2.60	0.80	0.40	0.30	0.00	14.50	98.7	5283	5361	69	984	604	90	6.2	26.2	13.4	116.5	134.2

Zona	Muestra	(ppm)																									
		Cs	Cd	Ag	Bi	Te	S	Li	Be	B	Sc	In	Sn	Sb	V	Ga	Ge	Se	Y	Zr	Hf	Ta	W	Nb	Mo	Th	U
UPPER GOSSAN (n=16)	S01	0.5	—	—	1.5	1.0	5550	—	—	60.0	4.0	0.1	—	—	40.0	2.8	—	25.0	2.4	34.0	0.8	—	29.5	—	0.5	0.8	—
	S02	0.7	—	0.5	1.4	1.0	7250	—	—	—	7.0	0.1	—	—	85.0	3.8	—	20.0	0.3	6.0	—	—	35.0	—	0.5	0.5	—
	S03	0.4	—	1.5	3.0	2.0	5850	—	—	—	4.0	0.0	—	—	25.0	2.2	—	35.0	1.1	5.0	—	—	70.0	—	1.0	0.3	—
	S04	0.7	—	—	2.3	1.4	6450	—	—	20.0	5.0	0.0	—	—	70.0	3.6	—	30.0	2.9	49.0	1.4	—	-0.5	—	4.5	0.5	—
	S15	1.1	-0.5	-0.5	0.5	0.2	5300	0.5	—	20.0	5.0	0.1	—	—	120.0	6.8	—	—	0.7	10.0	0.2	—	40.0	0.5	1.0	0.6	—
	SB042	2.4	1.0	-0.5	1.5	0.4	3050	7.0	0.2	20.0	8.0	0.0	—	0.2	55.0	5.2	—	30.0	6.2	38.0	1.2	0.1	29.5	1.5	1.5	2.2	0.2
	SB042b	0.9	-0.5	-0.5	1.4	1.0	4450	1.0	—	20.0	6.0	0.1	—	—	70.0	4.8	—	25.0	1.8	6.0	—	—	23.0	—	1.0	1.2	—
	P602b	1.9	-0.5	1.5	4.4	1.2	9850	1.0	—	20.0	9.0	0.0	—	0.2	45.0	3.6	—	50.0	6.0	10.0	0.4	—	50.5	—	1.0	0.3	—
	FNS-K1	1.2	—	2.5	2.0	1.6	600	—	—	—	9.0	0.0	—	0.2	35.0	3.0	—	10.0		9.0	0.4	0.3	95.0	1.0	1.5	0.5	—
	FNS-K2	—	2.0	5.4	12.4	—	1259	—	—	—	2.6	—	5.2	—	174.5	1.9	1.3	26.0	—	6.4	—	0.2	106.1	—	—	0.1	—
	FNS-K2b	1.9	-0.5	3.5	3.0	2.6	1250	—	—	—	3.0	0.0	—	—	230.0	4.2	—	25.0	1.1	—	—	—	50.5	—	0.5	—	—
	FNS-K4	2.0	—	2.0	6.0	0.8	4000	8.5	0.4	40.0	4.0	0.1	2.0	—	55.0	6.4	—	10.0	4.0	49.0	1.4	0.1	0.5	—	2.5	1.1	0.3
	FNS-K5	1.1	—	3.5	4.6	2.6	750	1.5	—	—	3.0	0.0	—	—	5.0	3.4	—	20.0		8.0	0.4	0.2	45.0	1.5	2.0	3.9	0.4
	FNS-K8b	0.4	—	2.0	2.8	2.4	6750	—	—	—	6.0	0.1	—	0.2	90.0	5.6	—	45.0		8.0	0.2	—	60.0	—	1.0	0.8	—
	FNS-K9	0.9	-0.5	2.0	2.1	1.2	12900	0.5	—	—	10.0	0.1	—	—	110.0	5.4	—	30.0	3.5	52.0	1.4	—	6.0	—	0.5	0.9	—
	FNS-K10	0.5	—	1.5	1.7	1.4	5250	—	—	—	6.0	0.1	—	—	60.0	4.0	—	50.0	0.7	4.0	—	0.1	44.0	—	0.5	0.9	—
LOWER GOSSAN (n=9)	FNS-J2	1.2	—	1.5	0.9	2.0	1200	1.5	—	—	19.0	0.0	—	—	50.0	4.4	—	15.0	6.0	10.0	0.4	—	40.0	0.5	2.0	0.4	—
	FNS-J3	18.3	-0.5	11.0	3.0	1.0	31800	20.5	0.4	40.0	20.0	0.1	1.0	0.2	145.0	22.8	—	25.0	10.5	44.0	1.4	0.5	25.5	5.0	1.0	1.3	0.4
	FNS-J5	1.0	—	2.5	1.8	2.8	13700	1.0	—	—	17.0	0.1	—	0.4	25.0	13.2	—	55.0	4.3	16.0	0.6	—	50.0	1.0	3.5	0.7	0.2
	FNS-J7	1.5	—	1.5	18.3	—	14480	1.0	—		22.9	—	—	1.1	65.4	11.7	4.8	—	4.3	11.0	0.6	0.1	63.4	—	—	1.8	0.3
	FNS-J8	3.1	—	1.5	8.6	3.8	1050	4.0	0.2	40.0	12.0	0.0	—	0.6	75.0	5.2	—	35.0	4.1	20.0	0.8	0.1	17.0	1.0	2.0	1.1	0.2
	FNS-J9	0.5	—	7.0	5.2	2.8	16000	0.5	—	—	11.0	0.0	—	0.4	40.0	2.4	—	20.0	3.0	7.0	0.2	—	30.0	—	2.0	0.3	—
	FNS-J10	1.0	—	1.5	7.3	2.0	650	1.0	0.2	—	12.0	0.1	—	0.8	60.0	2.2	—	10.0	8.8	76.0	2.2	—	3.0	—	1.5	—	0.1
	P501c	0.5	0.5	4.5	16.2	5.4	9200	1.0		—	9.0	0.1	—	—	20.0	3.0	—	30.0	1.9	11.0	0.4	—	45.0	0.5	2.0	0.5	0.1
	P501b	12.5	—	3.5	8.0	2.4	700	23.5	1.0	—	25.0	0.1	2.0	1.0	110.0	16.8	—	5.0	9.6	67.0	2.0	0.4	4.5	6.5	2.0	4.5	1.0
	GOSSAN EN FRACTURAS (n=8)	FNS-I2	0.9	1.8	4.3	11.3	—	651	—	—	—	8.5	—	—	—	46.1	3.5	—	15.0	4.2	25.9	0.4	0.8	46.7	—	—	0.5
FNS-I6		3.6	—	7.0	9.1	4.8	1850	10.0	0.8	—	24.0	0.2	1.0	0.6	90.0	9.8	—	85.0	16.8	165.0	4.6	0.2	0.5	3.0	2.5	1.8	0.5
FNS-Q2		4.0	1.3	1.6	0.9	—	3155	—	—	—	2.5	—	1.8	2.5	26.7	1.7	—	—	1.8	5.3	—	0.3	181.4	—	—	0.3	0.2
FNS-Q3		1.9	-0.5	-0.5	0.3	0.2	550	0.5	—	—	3.0	0.0	—	0.4	25.0	2.6	—	—	6.2	94.0	2.6	—	—	—	1.5	0.5	0.1
GE.11		4.2	2.0	1.5	0.1	—	250	2.5	0.9	20.0	2.0	0.0	—	0.6	65.0	1.0	—	—	5.0	6.0	—	—	26.5	—	3.0	0.2	1.8
GE.21		4.5	1.3	1.2	20.4	—	149	1.0	2.0	—	16.0	—	—	1.2	89.1	6.3	1.6	—	12.6	—	0.7	0.2	58.0	1.6	—	1.4	1.1
GD8		2.0	1.2	0.5	15.7	—	65	1.0	1.0	—	33.8	—	—	—	121.7	9.9	1.9	—	11.6	56.0	1.2	0.4	185.6	2.2	—	1.6	0.3
GJ3		1.7	0.8	1.4	26.3	—	316	1.0	1.0	—	31.6	—	—	0.3	—	7.3	7.3	—	9.2	20.1	0.6	0.2	64.0	1.0	—	0.8	0.2
GABRO ALTERADO (n=6)	GT	4.4	0.7	0.9	11.2	—	2202	1.5	1.0	—	25.7	—	2.3	1.4	133.6	15.8	1.7	—	21.0	150.0	4.1	0.8	128.0	7.7	—	5.0	1.3
	GS	4.4	1.0	0.6	8.6	—	317	1.0	2.0	—	28.5	—	1.8	1.5	128.1	15.5	1.3	—	19.0	112.0	3.4	0.7	88.6	6.2	—	4.7	1.2
	GR	4.3	1.0	0.8	13.6	—	2694	1.0	—	—	30.8	—	1.7	1.0	—	12.5	2.0	—	16.5	96.3	2.6	0.5	45.2	4.7	—	3.9	1.0
	GP	4.8	0.6	0.8	19.6	—	3448	1.0	1.0	—	37.3	—	1.2	0.9	129.0	11.0	2.1	—	15.0	71.0	2.0	0.7	84.9	4.6	—	3.8	0.8
	GO	3.3	0.9	1.5	6.8	—	2973	1.0	1.0	—	38.0	—	—	—	111.8	12.3	1.2	—	12.0	31.0	1.2	0.3	52.2	3.1	—	2.5	0.5
	GQ	3.3	1.1	2.0	17.2	—	3368	1.0	—	—	27.8	—	1.1	0.6	—	11.0	1.8	—	9.2	30.0	0.9	0.2	45.4	2.0	—	1.8	0.4

Zona	Muestra	REE (ppm)															PGE+ Au (ppb)			
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Total	Pd	Pt	Pt/Pd	Au
UPPER GOSSAN (n=16)	S01	0.40	0.80	0.10	0.45	0.10	—	—	—	0.10	0.02	—	—	—	—	2.0	557	321	0.58	31
	S02	0.40	0.70	0.08	0.35	0.10	—	—	—	0.10	—	—	—	—	—	1.7	743	382	0.51	244
	S03	0.60	0.90	0.12	0.45	0.15	—	—	—	0.15	0.04	0.10	—	0.10	—	2.6	868	784	0.90	93
	S04	0.40	0.80	0.08	0.30	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7	688	711	1.03	41
	S15	0.70	1.40	0.18	0.60	0.20	—	—	—	0.15	0.02	0.10	—	0.10	—	3.5	200	20	0.10	5
	SB042	4.00	5.60	0.86	3.50	0.75	0.20	0.80	0.14	0.85	0.18	0.50	0.08	0.45	0.06	18.0	313	138	0.44	57
	SB042b	1.10	1.70	0.30	1.10	0.30	0.05	0.40	0.04	0.30	0.06	0.20	0.02	0.15	0.02	5.7	183	207	1.13	13
	P602b	2.80	5.60	0.70	3.15	0.85	0.25	1.00	0.18	1.05	0.22	0.65	0.08	0.55	0.08	17.2	325	437	1.34	24
	FNS-K1	1.60	3.10	0.48	2.00	0.55	0.10	0.60	0.12	0.70	0.16	0.50	0.06	0.50	0.06	10.5	824	1763	2.14	115
	FNS-K2	0.46	0.79	0.10	0.41	—	—	0.11	—	0.11	—	—	—	—	—	2.0	95	432	4.55	7
	FNS-K2b	0.60	1.10	0.16	0.70	0.20	0.05	—	0.04	0.25	0.04	0.10	0.02	0.20	—	3.5	321	189	0.59	52
FNS-K4	3.40	8.40	1.08	4.35	1.00	0.25	0.80	0.14	0.85	0.16	0.45	0.08	0.50	0.08	21.5	850	158	0.19	445	
FNS-K5	1.10	2.30	0.30	1.20	0.20	—	0.20	0.04	0.20	0.04	0.10	—	0.15	0.02	5.9	1303	228	0.17	67	
FNS-K8b	0.40	0.80	0.08	0.40	0.10	—	—	—	0.10	—	—	—	0.05	—	1.9	994	715	0.72	28	
FNS-K9	0.70	1.70	0.24	1.00	0.30	0.05	0.40	0.06	0.35	0.08	0.20	0.04	0.20	0.02	5.3	639	384	0.60	54	
FNS-K10	0.30	0.60	0.08	0.30	0.10	—	—	—	0.10	0.02	—	—	-0.05	—	1.5	615	306	0.50	39	
LOWER GOSSAN (n=9)	FNS-J2	3.60	6.50	0.88	3.80	0.95	0.30	1.20	0.16	1.00	0.22	0.65	0.08	0.65	0.12	20.1	754	1069	1.42	106
	FNS-J3	4.80	11.30	2.02	9.35	2.60	0.80	2.60	0.42	2.90	0.58	1.70	0.26	1.90	0.28	41.5	785	810	1.03	589
	FNS-J5	2.30	4.60	0.66	3.05	0.80	0.20	0.80	0.14	0.80	0.20	0.55	0.08	0.70	0.12	15.0	1585	1075	0.68	185
	FNS-J7	1.91	3.98	0.48	2.22	0.56	0.17	0.54	0.09	0.62	0.13	0.42	0.07	0.47	0.08	11.7	2058	1443	0.70	216
	FNS-J8	3.30	3.30	0.72	2.80	0.60	0.20	0.80	0.10	0.65	0.14	0.35	0.06	0.35	0.06	13.4	2370	1520	0.64	169
	FNS-J9	2.10	2.10	0.50	2.05	0.45	0.15	0.60	0.08	0.50	0.12	0.35	0.04	0.35	0.04	9.4	1137.5	1715	1.51	113
	FNS-J10	2.80	2.80	0.66	2.75	0.70	0.25	0.80	0.12	0.85	0.18	0.55	0.08	0.55	0.08	13.2	1220	8070	6.61	133
	P501c	1.30	2.40	0.38	1.55	0.45	0.10	0.40	0.06	0.50	0.08	0.30	0.04	0.30	0.04	7.9	2680	1732.5	0.65	155
	P501b	13.50	19.30	2.90	10.60	2.05	0.75	2.00	0.32	1.90	0.40	1.05	0.18	1.15	0.18	56.3	2010	290	0.14	61
GOSSAN EN FRACTURAS (n=8)	FNS-I2	1.30	2.56	0.34	1.56	0.41	0.14	0.44	—	0.52	0.11	0.34	0.05	0.42	0.06	8.2	96	181	1.89	325
	FNS-I6	7.40	11.70	1.98	8.15	1.85	0.55	1.80	0.32	1.95	0.40	1.05	0.16	1.15	0.18	38.6	2800	2840	1.01	275
	FNS-Q2	2.31	3.08	0.31	1.01	0.22	0.09	0.20	—	0.22	—	0.14	—	0.14	—	7.7	—	—	—	10
	FNS-Q3	2.90	3.20	0.36	1.25	0.20	0.10	0.20	0.04	0.20	0.04	0.15	0.02	0.15	—	8.8	77	46	0.60	13
	GE.11	7.00	6.00	0.78	2.95	0.55	0.20	0.60	0.10	0.55	0.14	0.40	0.06	0.35	0.08	19.8	10	65	6.50	10
	GE.21	8.55	13.78	1.41	5.61	1.31	0.57	1.48	0.27	1.78	0.41	1.30	0.19	1.31	0.23	38.2	288	54	0.19	46
	GD8	6.42	14.24	1.54	7.05	1.77	0.52	1.77	0.30	1.83	0.38	1.16	0.17	1.10	0.17	38.4	115	13	0.11	29
	GJ3	3.39	7.66	0.86	3.99	1.06	0.33	1.04	0.18	1.12	0.23	0.69	0.11	0.80	0.12	21.6	44	147	3.34	144
GABRO ALTERADO (n=6)	GT	19.71	45.98	4.53	18.96	4.16	1.06	3.96	0.67	3.74	0.75	2.28	0.34	2.12	0.32	108.6				49
	GS	17.64	41.92	4.13	16.75	3.73	0.97	3.30	0.57	3.33	0.67	1.98	0.29	1.87	0.28	97.4				89
	GR	11.55	28.98	2.94	12.45	2.83	0.72	2.76	0.46	2.60	0.52	1.54	0.23	1.54	0.24	69.4	11	52	4.73	69
	GP	10.75	25.43	2.59	11.03	2.54	0.67	2.31	0.40	2.29	0.47	1.37	0.21	1.34	0.20	61.6				76
	GO	9.13	15.20	2.05	8.65	1.91	0.53	1.90	0.32	1.85	0.37	1.11	0.16	1.08	0.17	44.4				60
	GQ	5.67	7.08	1.23	5.37	1.29	0.40	1.29	0.21	1.29	0.26	0.81	0.12	0.75	0.14	25.9	26	39	1.50	125

APÉNDICE V.6

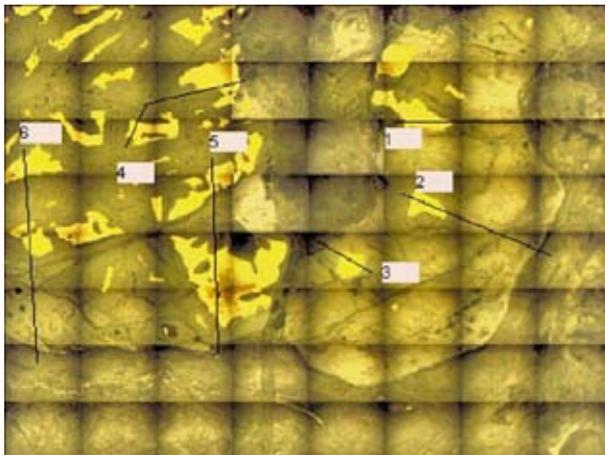
Análisis LA-ICP-MS en las muestras de gossan.

LA-ICP-MS analysis in gossan samples.

LOWER GOSSAN (muestra FNS-J9)

ÁREA 1

El Área 1 es la más común en las muestras del Lower Gossan, ya que los sulfuros tienen un grado de oxidación menor que en el Upper Gossan. Este área presenta frecuentes relictos de sulfuros, especialmente pirita que está variablemente alterada a goethita indígena (Gt₁). La goethita masiva (Gt₂) reemplazando la muestra es constante, pero menor que en el Upper Gossan.



Resumen:

Los 6 PGE con Cu y Bi están concentrados en la goethita al contacto con los relictos de pirita (Gt₁) o al contacto con la goethita masiva (Gt₂). Pt, Rh e Ir, son los principales PGE cerca de los relictos de sulfuros. Los PGE no están concentrados en el interior de los relictos de pirita.

Composición de imágenes tomadas en el Área 1 de la muestra FNS-J9 que muestra las 6 lineaciones diseñadas para su análisis con LA-ICP-MS.

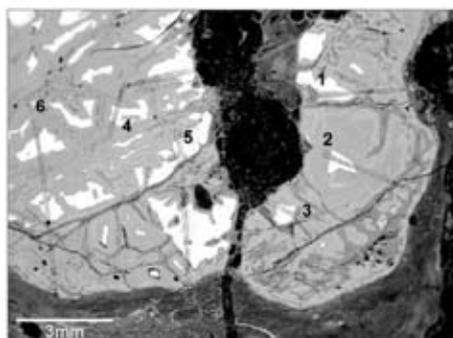


Imagen de SEM en el Área 1. Los números están ubicados al comienzo de cada uno de los análisis.

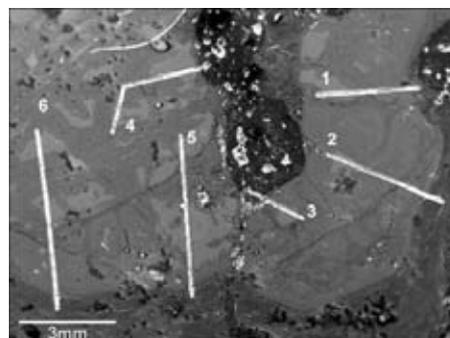
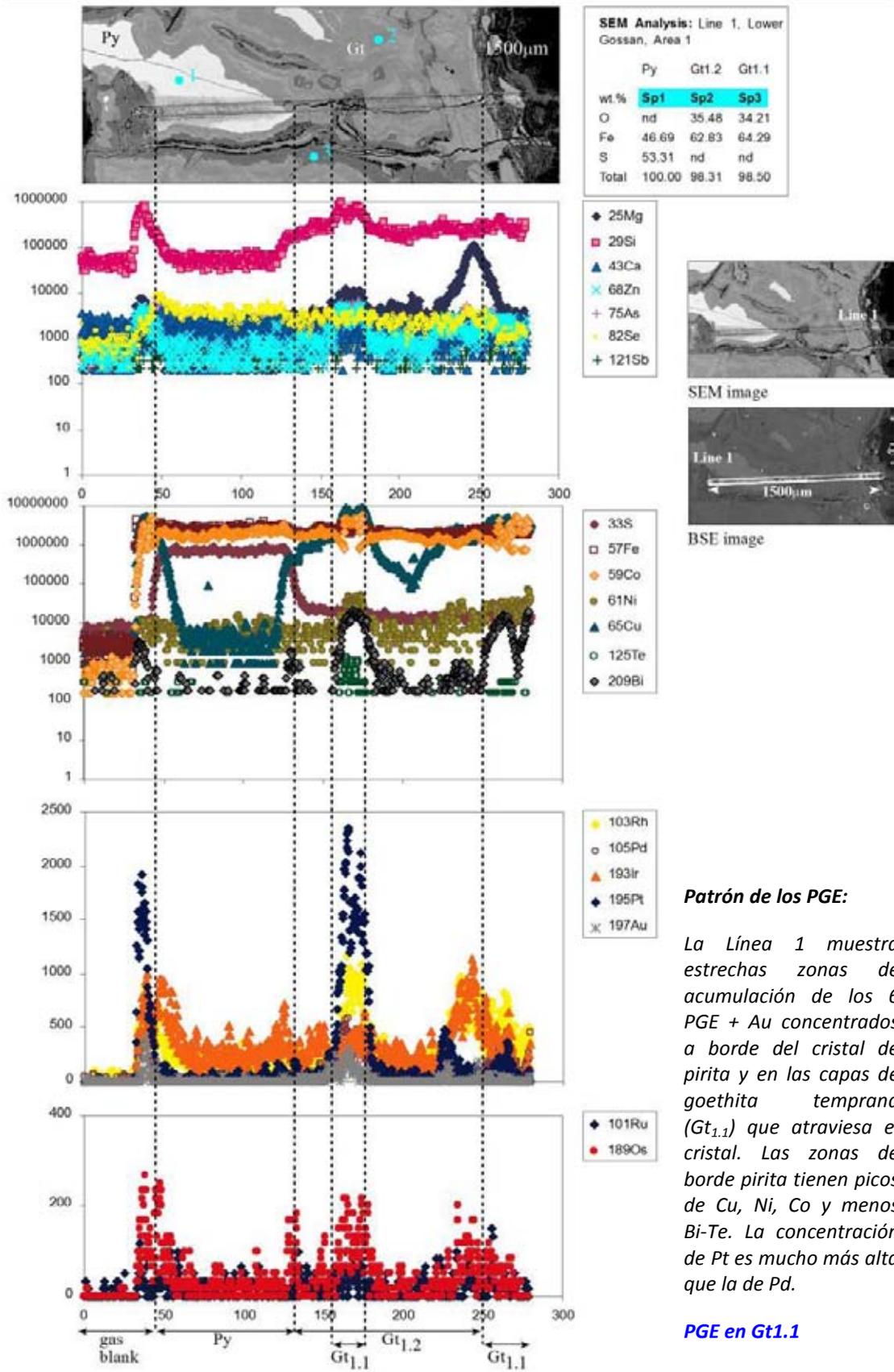


Imagen BSE de los 6 análisis en el Área 1.

Line 1
Lower Gossan; Area 1 (Sulfides)

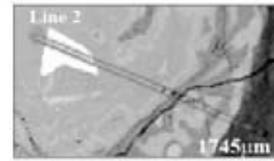
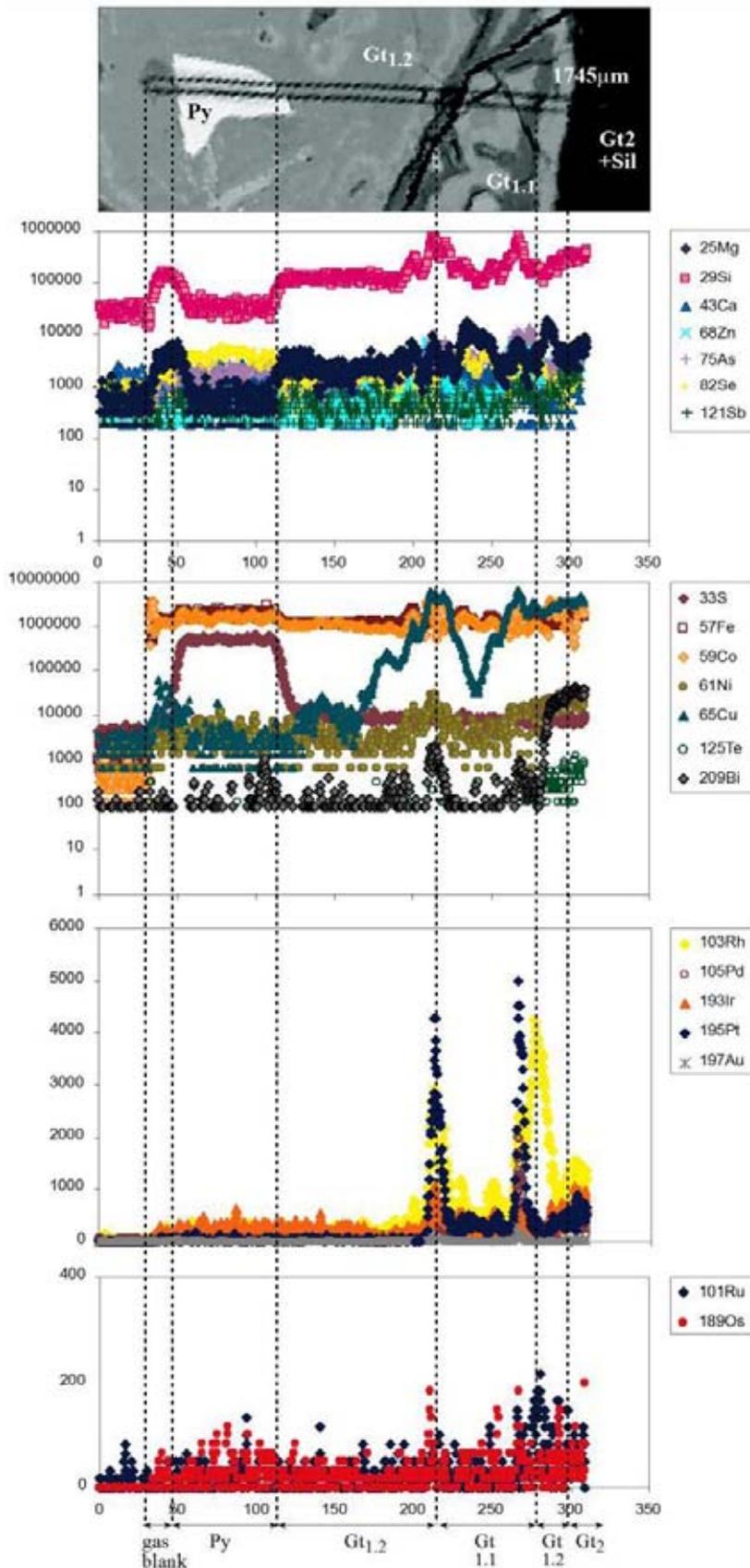


Patrón de los PGE:

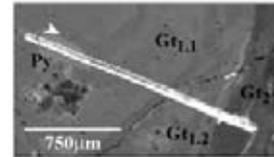
La Línea 1 muestra estrechas zonas de acumulación de los 6 PGE + Au concentrados a borde del cristal de pirita y en las capas de goethita temprana ($Gt_{1,1}$) que atraviesa el cristal. Las zonas de borde pirita tienen picos de Cu, Ni, Co y menos Bi-Te. La concentración de Pt es mucho más alta que la de Pd.

PGE en $Gt_{1,1}$

Line 2
Lower Gossan; Area 1 (Sulfides)



SEM image



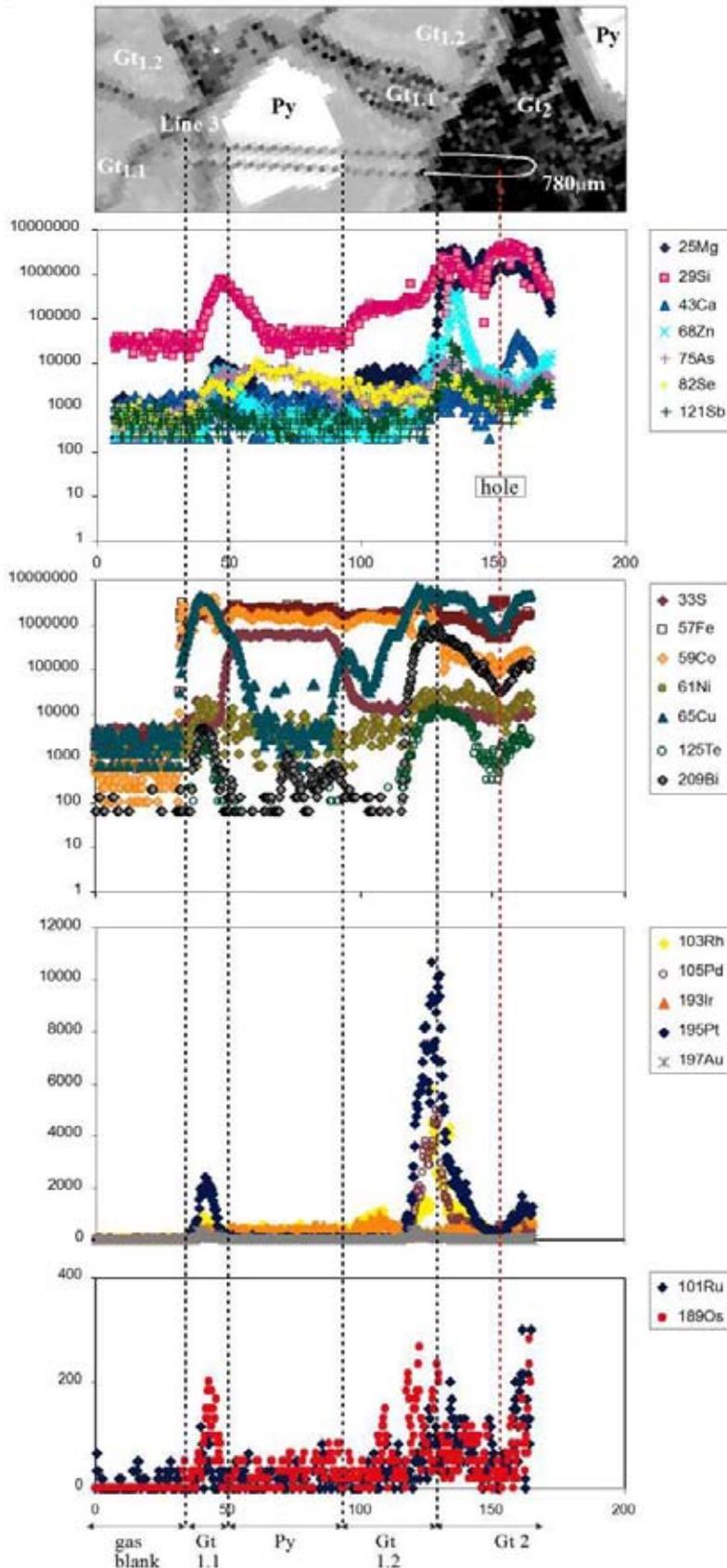
BSE image

Patrón de los PGE:

La Línea 2 muestra los 6 PGE y Au en la zona de borde de goethita temprana, pero más alejada de los relictos de pirita. Los PGE aparecen con altos contenidos de Cu y Bi.

PGE en Gt1.1

Line 3
Lower Gossan; Area 1 (Sulfides)

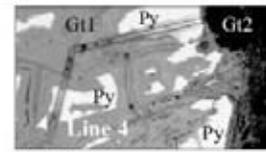
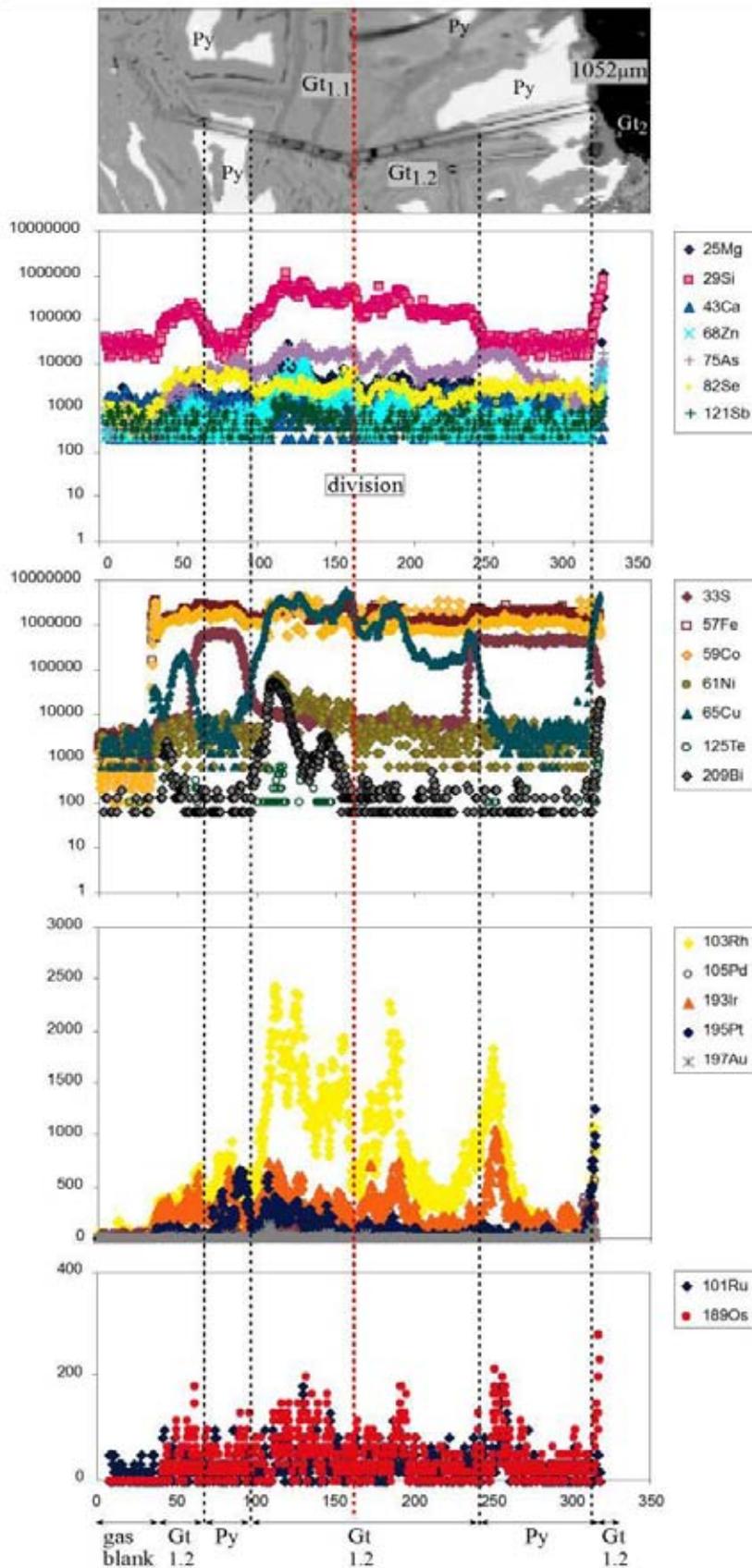


Patrón de los PGE:

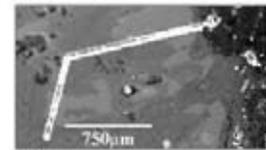
La Línea 3 presenta los 6 PGE+Au concentrados a borde del cristal de pirita, dentro de las delgadas y homogéneas capas que lo rodean. Los PGE coinciden con un incremento de Cu, Co, Bi, Te y menos Ni. El contenido en Zn es significativo en estos puntos.

PGE en contacto Gt_{1.1}/Gt₂

Line 4
Lower Gossan; Area 1 (Sulfides)



SEM image



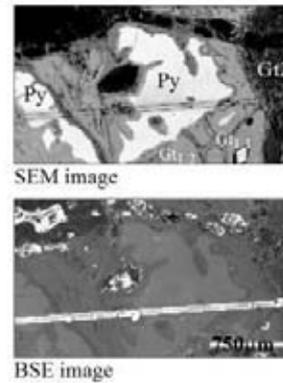
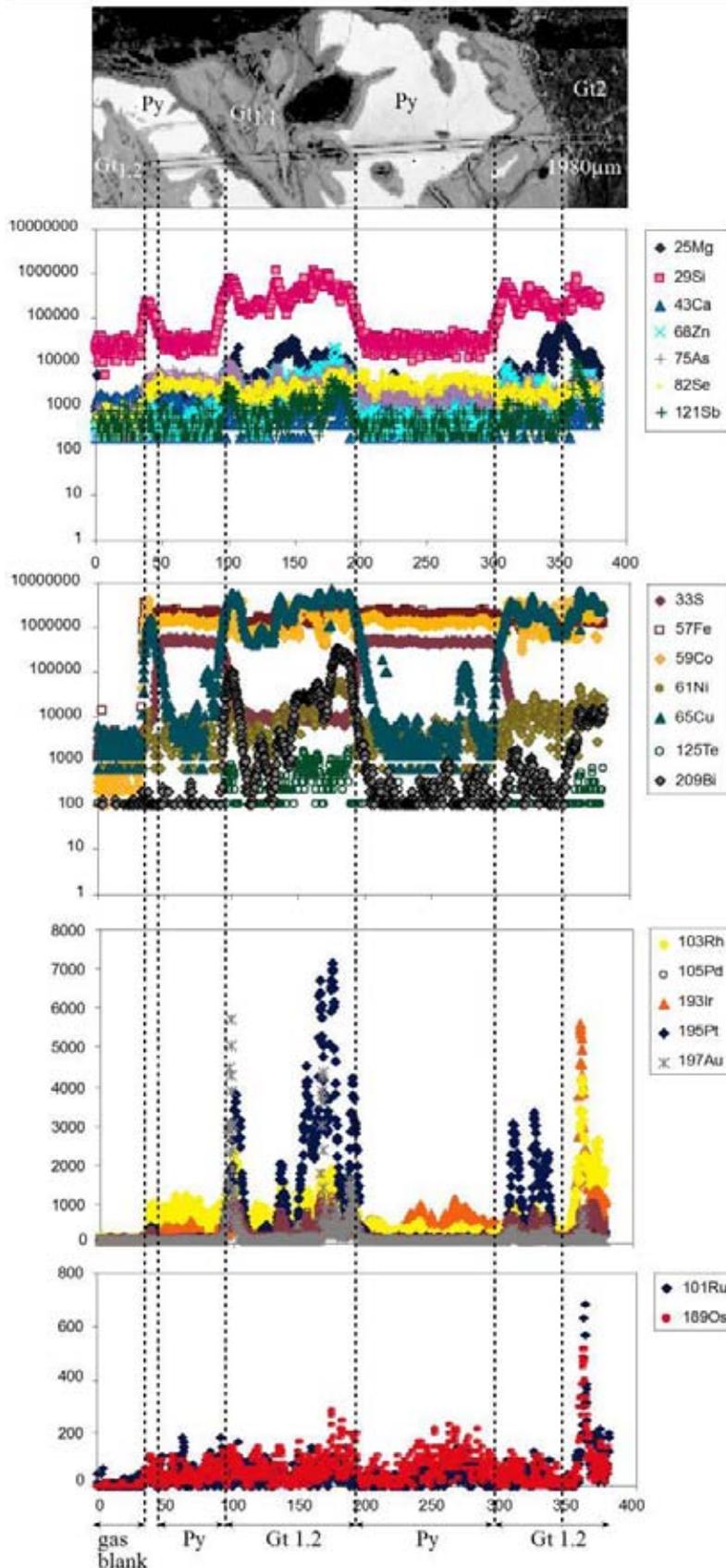
BSE image

Patrón de los PGE:

La Línea 4 muestra los 6 PGE y Au concentrados sobre todo en la goethita adyacente a los relictos de sulfuros. El contenido total de los PGE en esta parte de la muestra es bajo, y Rh+Ir son los más comunes. Se observa As, Rh y menos Ir en el interior de uno de los relictos de pirita.

PGE en el contacto Py/Gt_{1.2}

Line 5
Lower Gossan; Area 1 (Sulfides)

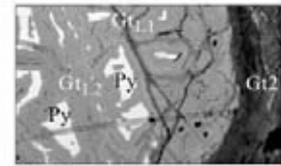
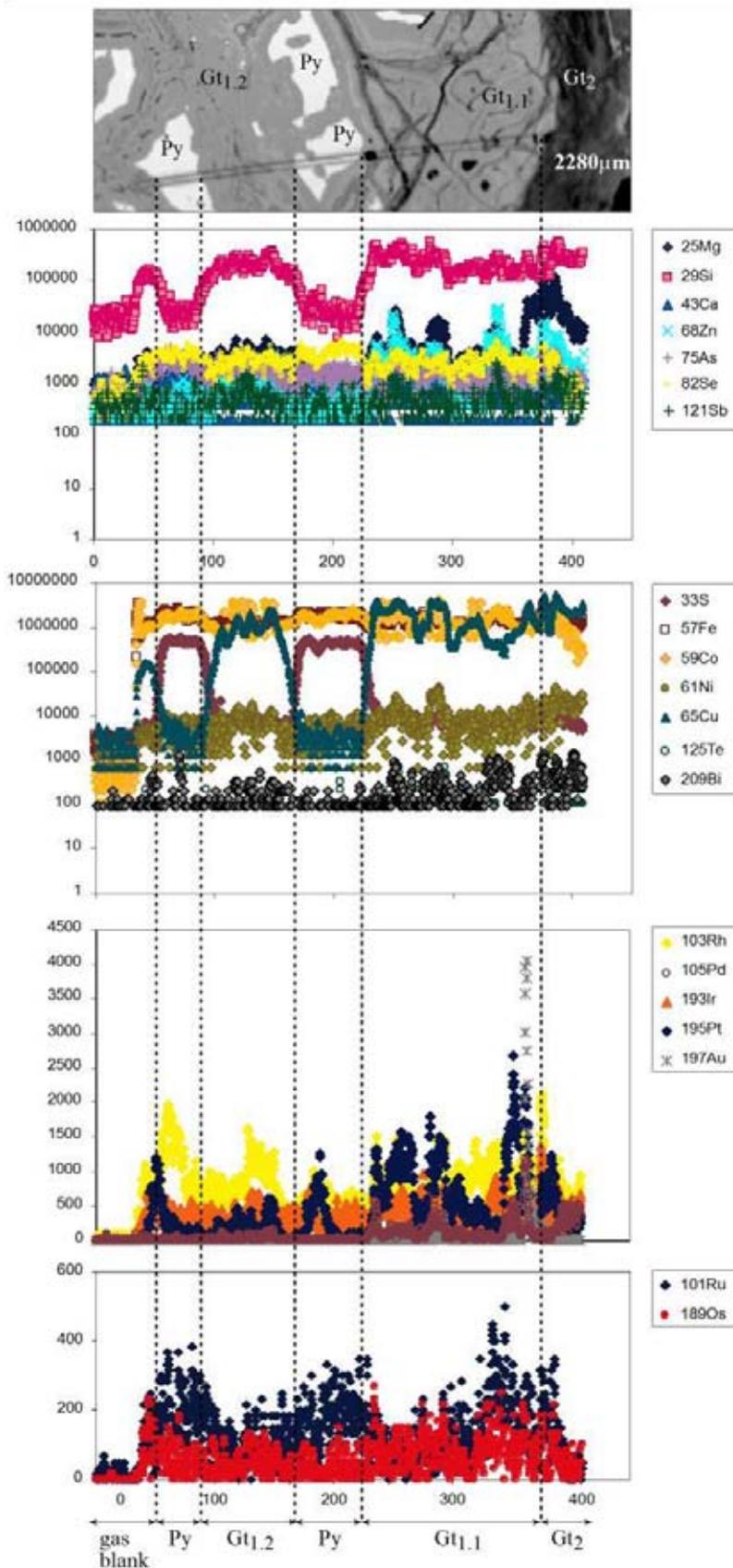


Patrón de los PGE:

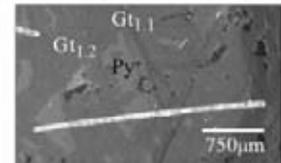
La Línea 5 concentra los 6 PGE, sobre todo Pt, Pd, Rh y Au en la goethita indígena más que en los relictos de pirita. Además, en estas zonas hay abundante Cu y Bi, también dentro del sulfuro. Rh, Ir y menos Ru y Os tienen picos intensos en las zonas de goethita masiva que rodea estas zonas (Gt₂). Esto podría indicar la presencia de fases de Ir-Rh-Ru-Os relacionadas con los sulfuros, como ya se habían identificado previamente en la mineralización (Ortega et al. 2004).

PGE en Gt_{1,2}

Line 6
Lower Gossan; Area 1 (Sulfides)



SEM image



BSE image

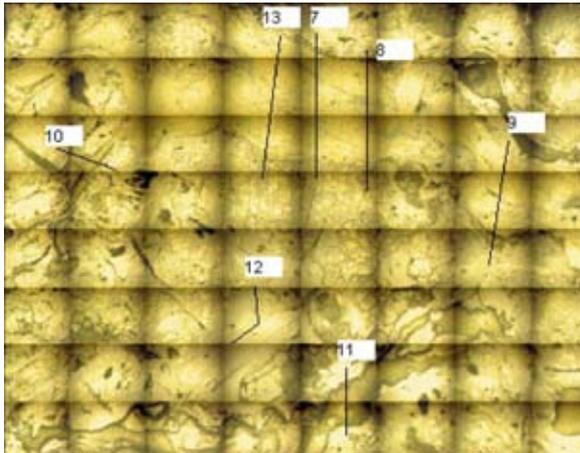
Patrón de los PGE:

La Línea 6 muestra los 6 PGE, sobre todo Pt, Pd, Rh y Au, concentrados en la goethita más que en los relictos de pirita. Raramente el Rh puede ocurrir en el interior de los sulfuros.

PGE en Gt_{1.2}

ÁREA 2

Es un área compuesta de goethita masiva (Gt_2) con escasa presencia de relictos de sulfuros. La goethita coloforme (Gt_3 - Gt_4) es habitual y la presencia de rellenos hematíticos y limoníticos, muy abundante.

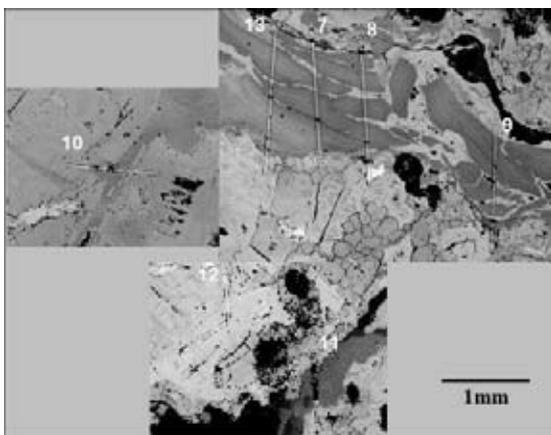


Composición de imágenes del Área 2 en la muestra FNS-J9 (Lower Gossan) que muestra la ubicación de las 7 lineaciones analizadas mediante LA-ICP-MS.

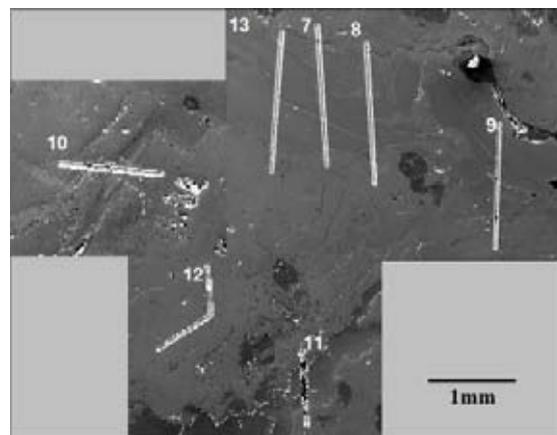
Resumen:

Las áreas de fuerte oxidación en las muestras del Lower Gossan son escasas. Sin embargo, los análisis realizados en puntos alejados de los relictos de sulfuros han mostrado que los PGE están sobre todo concentrados en la goethita masiva de las muestras, más que en el interior de venas, fracturas o rellenos hematíticos o limoníticos tardíos.

De nuevo los PGE se quedan favorablemente en las primeras generaciones de goethita. Se concentran especialmente en las zonas de contacto entre la goethita masiva (Gt_2 - Gt_3) con las fracturas que la seccionan. Mientras Pt, Rh e Ir (\pm Bi y Te) son los PGE más abundantes en la goethita cerca de los relictos de sulfuros, (mucho más alterados en el área 2), el Pd es más abundante en las zonas de goethita masiva más alejada, junto con Cu, Ni o Co.

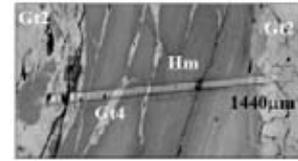
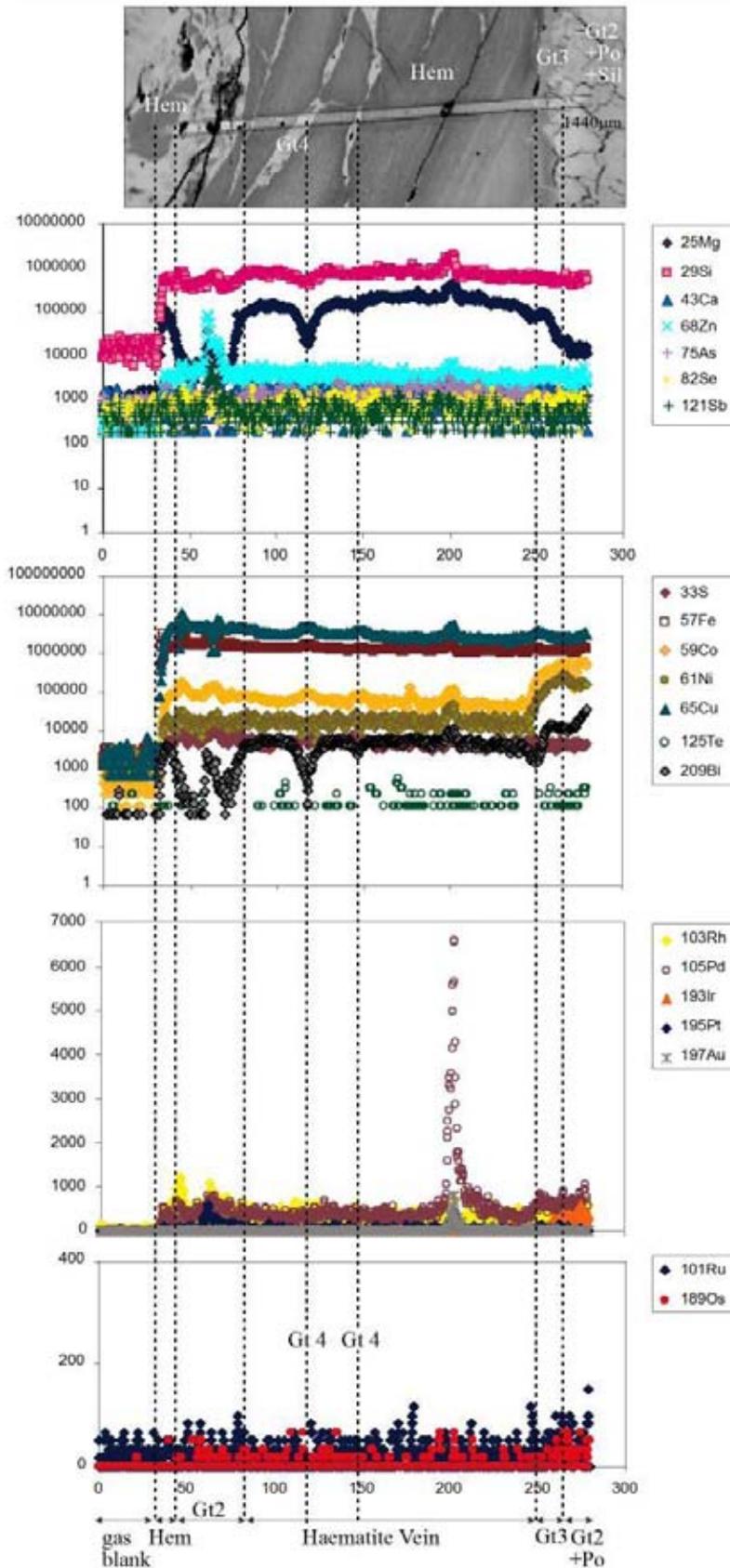


Imágenes de SEM del Área 2 en el Lower Gossan. Los números indican en punto de inicio de los análisis

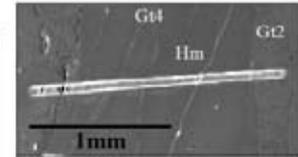


Imágenes BSE del Área 2 en el Lower Gossan

Line 7
Lower Gossan; Area 2 (Oxides)



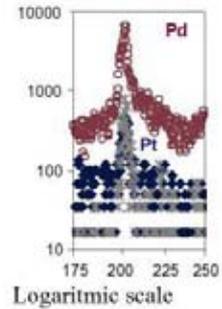
SEM image



BSE image

Distribución de PGE:

La Línea 7 atraviesa hematite y en este caso los PGE están concentrados sólo en una delgada capa en el interior de la vena.

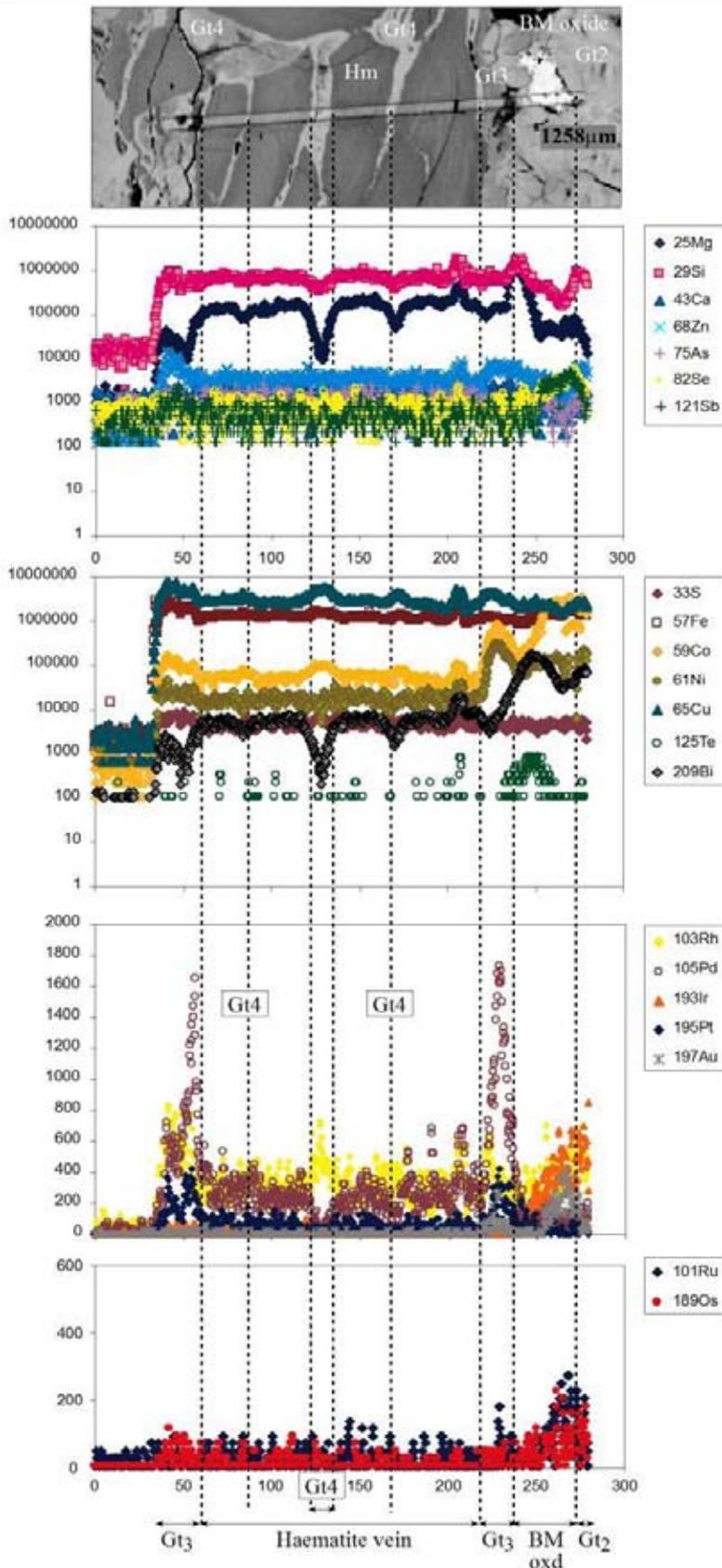


Logarítmic scale

Este es el único caso registrado del Lower Gossan con PGE en el interior de rellenos tardíos hematíticos o limoníticos. Pd, Pt (+Au) son los principales elementos concentrados en estos puntos.

PGE en el interior de vena hematítica

Line 8
Lower Gossan; Area 2 (Oxides)

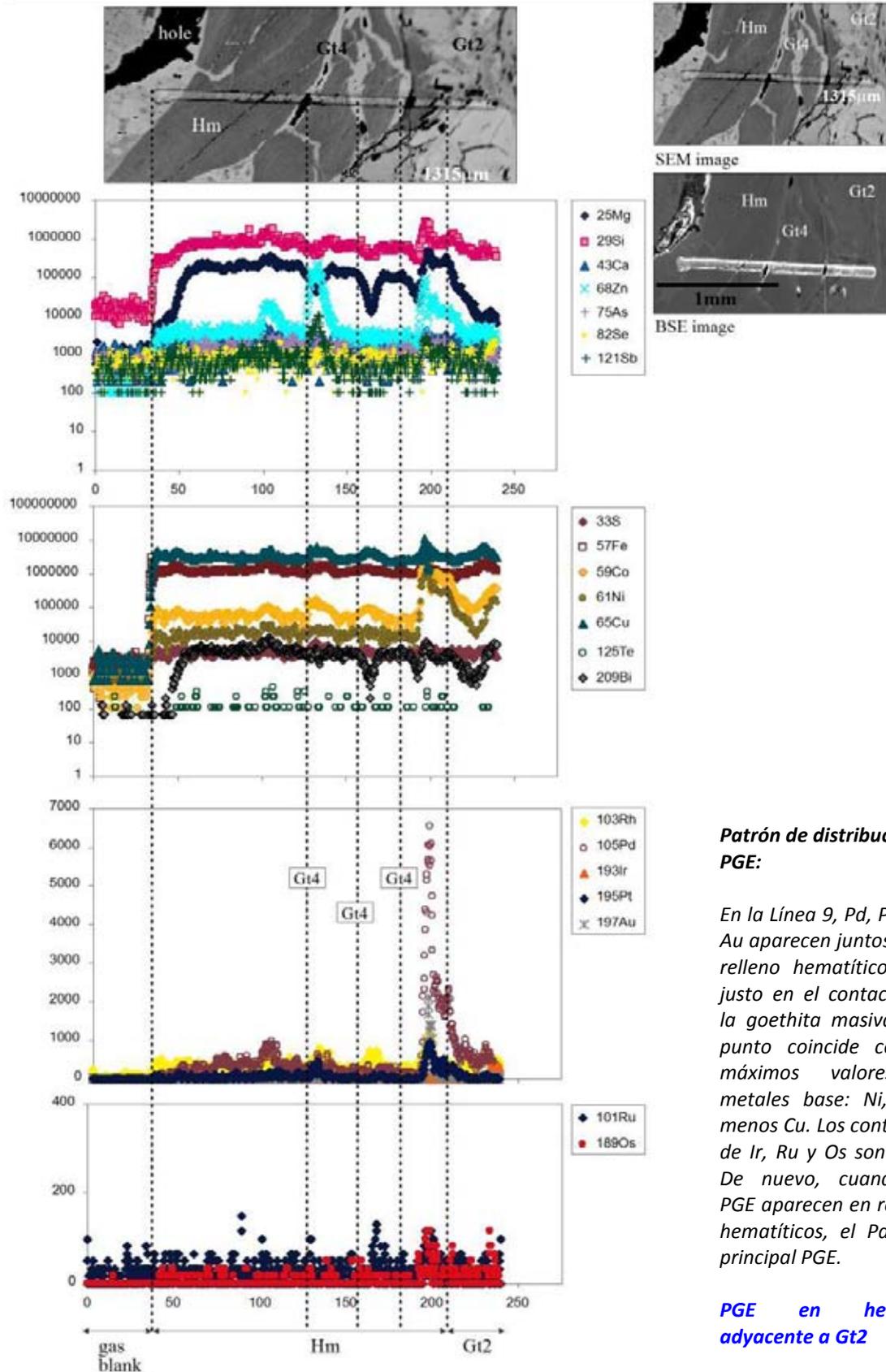


Patrón de distribución de PGE:

En la Línea 8 se mantiene el patrón de concentración de los PGE en las zonas de borde de las venas o en las zonas de contacto entre distintos tipos de minerales. Esta línea cruza venas de hematite que cortan a la goethita masiva (Gt₂) y los PGE se concentran en los relictos de la Gt₃ botroidal en la zona de borde. Incluye PPGE, Au y altos contenidos de Cu, Co, Ni y Zn. Ir y Os son elevados en este punto pero no exactamente en las mismas posiciones que otros PGE.

PGE en relictos de Gt₃ en contacto con vena de hematite.

Line 9
Lower Gossan; Area 2 (Oxides)

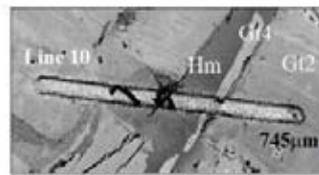
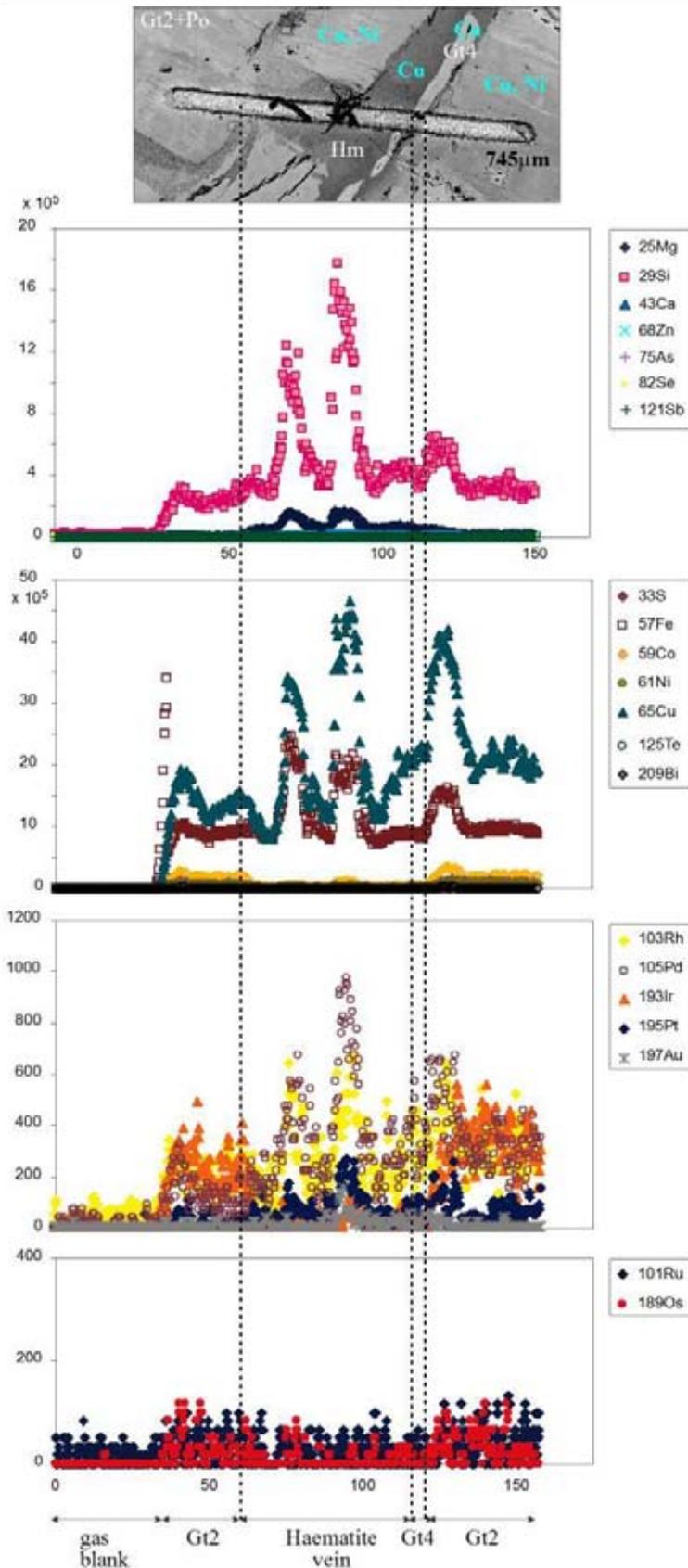


Patrón de distribución de PGE:

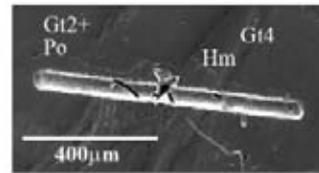
En la Línea 9, Pd, Pt, Rh y Au aparecen juntos en un relleno hematítico, pero justo en el contacto con la goethita masiva. Este punto coincide con los máximos valores de metales base: Ni, Co y menos Cu. Los contenidos de Ir, Ru y Os son bajos. De nuevo, cuando los PGE aparecen en rellenos hematíticos, el Pd es el principal PGE.

PGE en hematite adyacente a Gt2

Line 10
Lower Gossan; Area 2 (Oxides)



SEM image



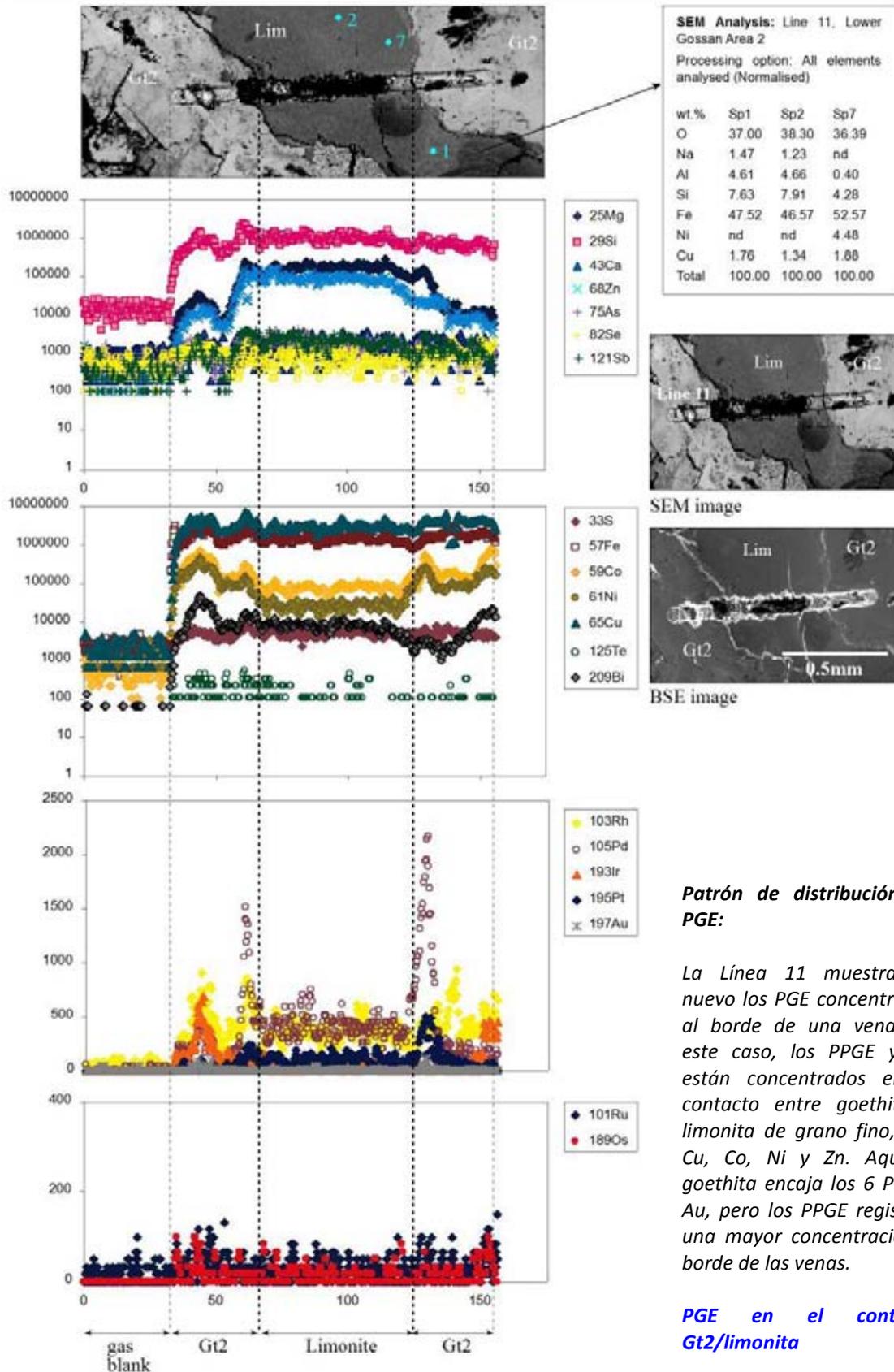
BSE image

Patrón de distribución de PGE:

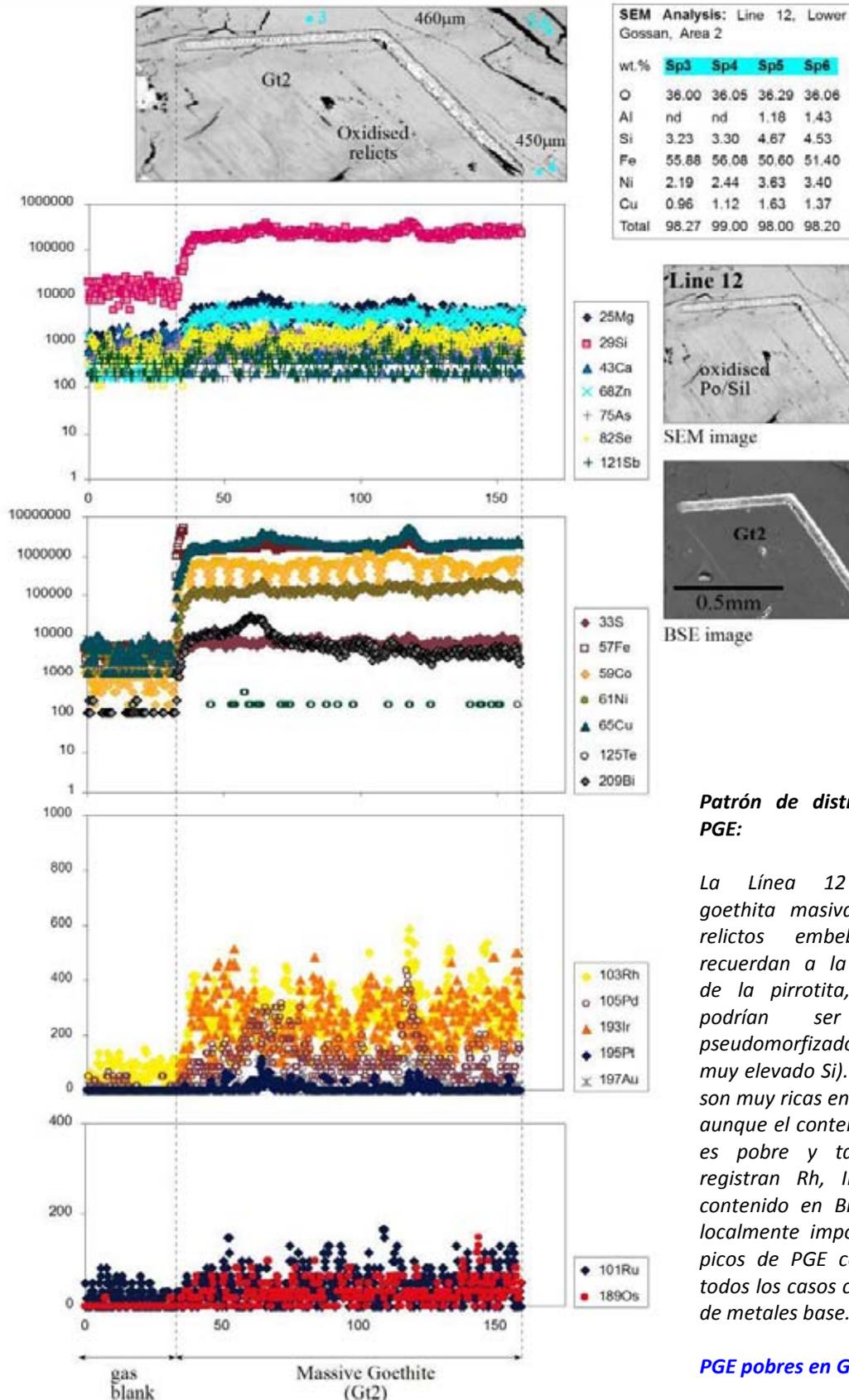
Esta zona de la muestra muestra un contenido muy bajo en PGE y la distribución es un poco confusa. El Pd y Rh son los PGE más abundantes y suelen aparecer en el interior de la vena hematítica y a veces aparecen en los rellenos de goethita más tardía. Atención al cambio de escala.

Muy baja concentración de PGE en vena rellena de hematite

Line 11
Lower Gossan; Area 2 (Oxides-Limonite fillings)



Line 12
Lower Gossan; Area 2 (Sulfides)

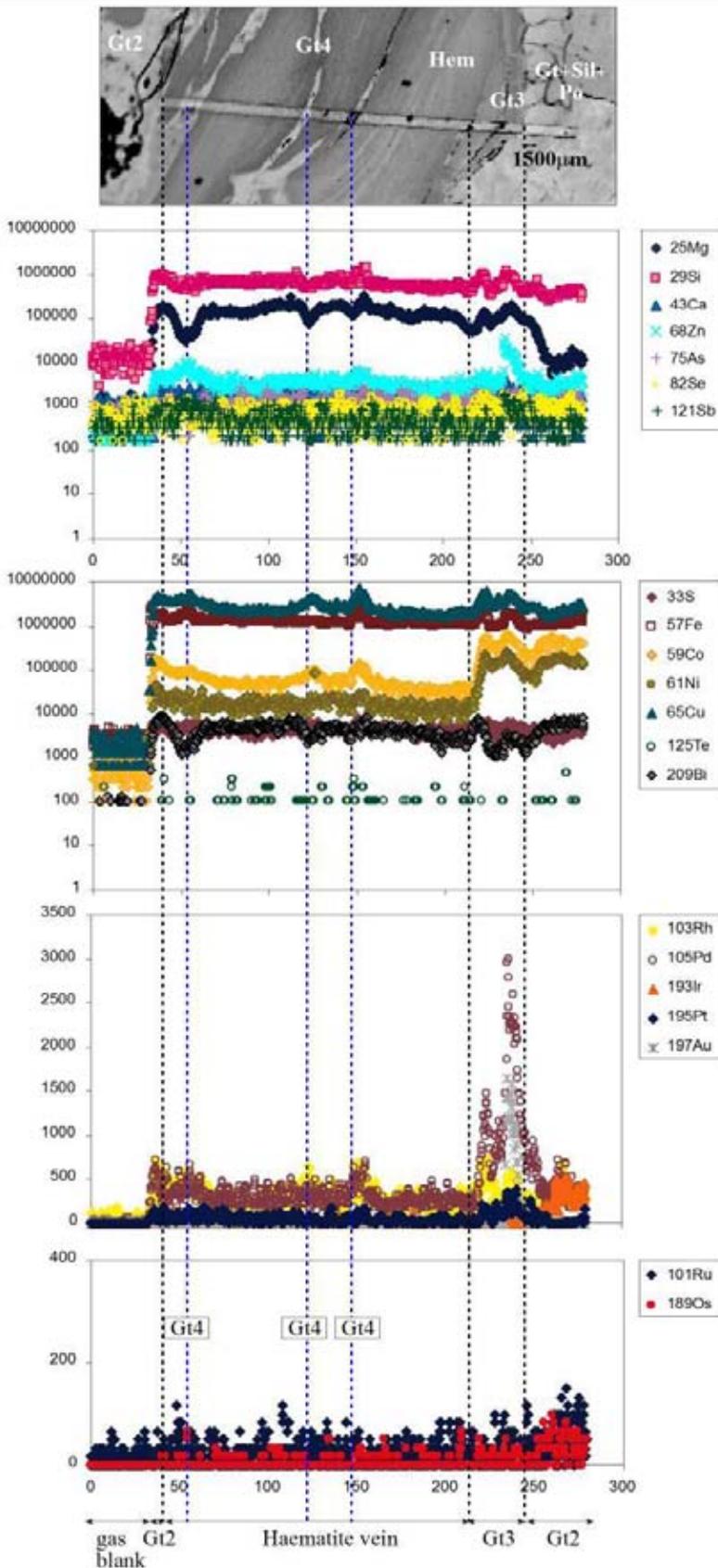


Patrón de distribución de PGE:

La Línea 12 atraviesa goethita masiva (Gt_2) con relictos embebidos que recuerdan a la exfoliación de la pirrotita, pero que podrían ser silicatos pseudomorfizados (bajo S y muy elevado Si). Estas áreas son muy ricas en Cu, Co y Ni, aunque el contenido en PGE es pobre y tan sólo se registran Rh, Ir y Pd. El contenido en Bi puede ser localmente importante. Los picos de PGE coinciden en todos los casos con los picos de metales base.

PGE pobres en Gt_2

Line 13
Lower Gossan; Area 2 (Sulfides)



Patrón de distribución de PGE:

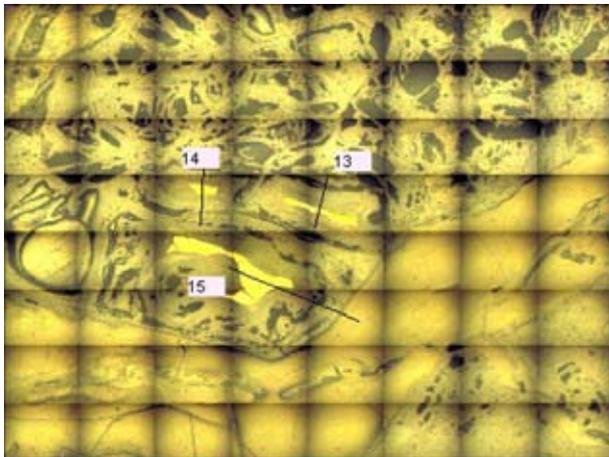
La Línea 13 muestra la concentración de los PGE a borde de una vena de hematite, donde se forma Gt_3 al contacto con la goethita masiva Gt_2 . Los PGE incluyen sobre todo Pd, mientras que Pt y Rh son escasas. Estos picos de Pd coinciden con elevado Au, Cu, Co, Ni y Zn

PGE en Gt_3 , en el contacto Gt_2 y Hematite

UPPER GOSSAN (muestra FNS-K1)

ÁREA 1

En las muestras del Upper Gossan, la pirita u otros relictos de sulfuros son menos frecuentes que en el Lower Gossan. Los sulfuros ocurren como pequeños relictos irregulares muy oxidados que suelen mostrar fisuras que penetran hacia el interior de los cristales y ocupadas por goethita indígena ($Gt_{1,1}$). El borde de cristal presenta $Gt_{1,2}$ que progresa hacia el interior del cristal. Las texturas boxwork son muy frecuentes en las zonas externas de los relictos de sulfuros.

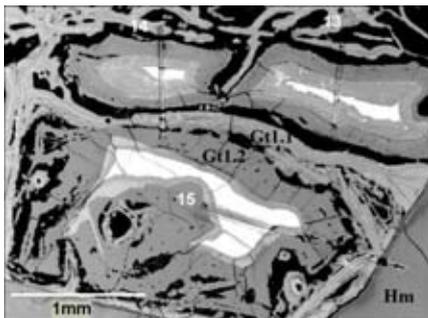


Resumen:

Esta área tiene relictos de sulfuros y es la menos común en el Upper Gossan. El contenido en PGE de estos sulfuros es despreciable. La presencia de Pt y Pd en zonas alteradas a borde de los sulfuros es menor que el que se veía en el Lower Gossan, aunque IPGE y Rh son importantes en estos puntos.

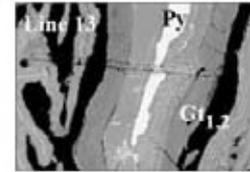
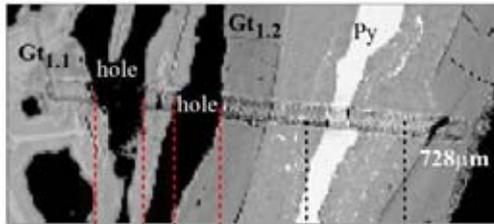
Composición de imágenes del Área 1 estudiada en el Upper Gossan (muestra FNS-K1) mostrando las tres lineaciones estudiadas con LA-ICP-MS.

La concentración de PGE en el Upper Gossan se centra de nuevo en el contacto entre minerales y borde de venas, pero en este caso los 6 PGE no ocurren siempre juntos. Se distribuyen de manera separada, y su relación no es tan regular como se veía en el Lower Gossan. Los PGE ocurren preferentemente en la goethita de puntos más alejados de los sulfuros. Están intensamente distribuidos en la goethita masiva (Gt_2) y otros tipos de rellenos más tardíos. Sin embargo, la máxima concentración de PGE en el Upper Gossan se detecta en las Áreas de tipo 2.

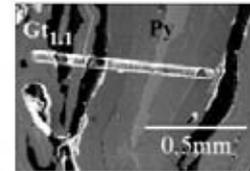


Imágenes de SEM del Área 1 en el Upper Gossan. Los números marcan el inicio del análisis.

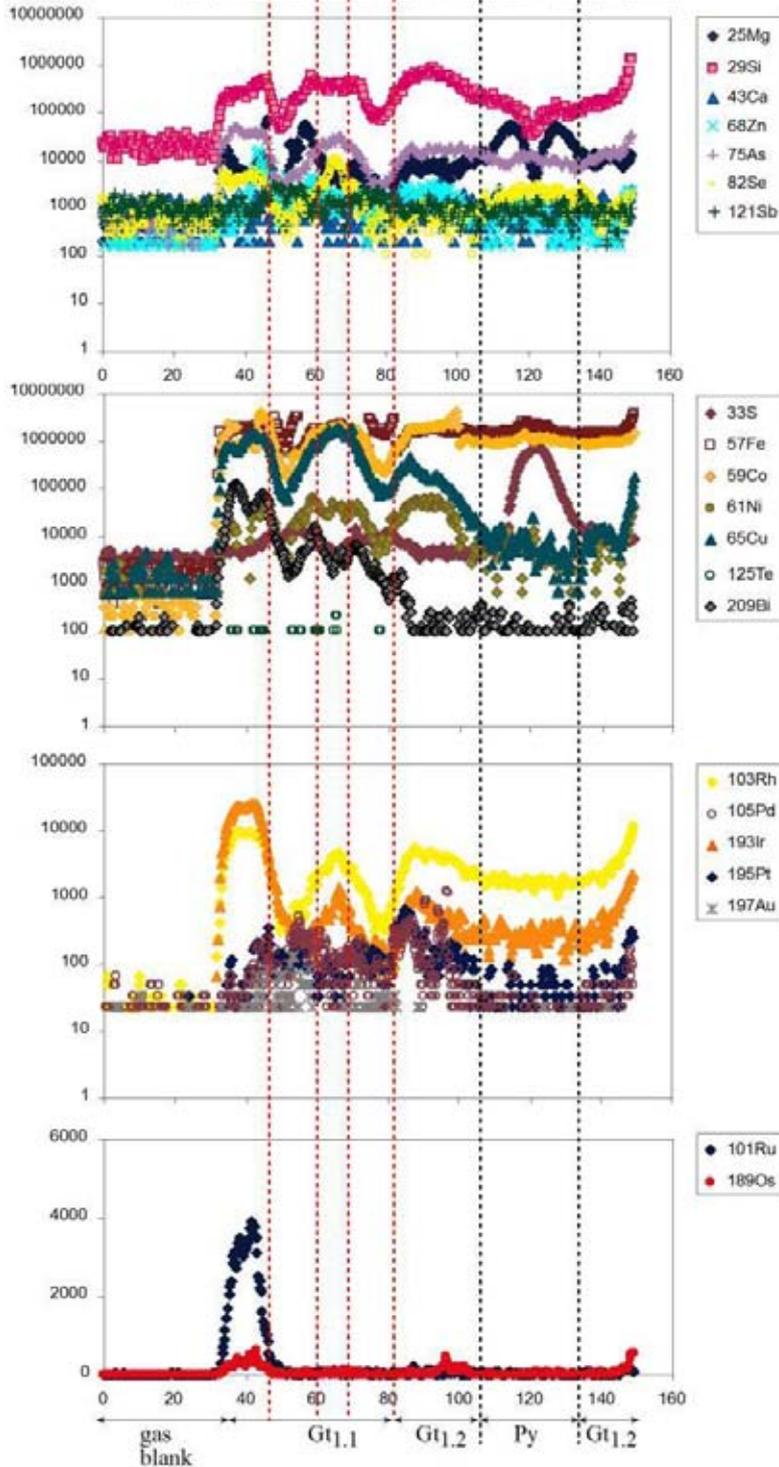
Line 13
Upper Gossan; Area 1 (Sulfides)



SEM image



BSE image



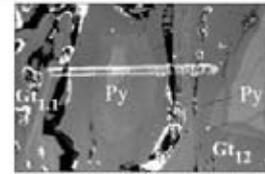
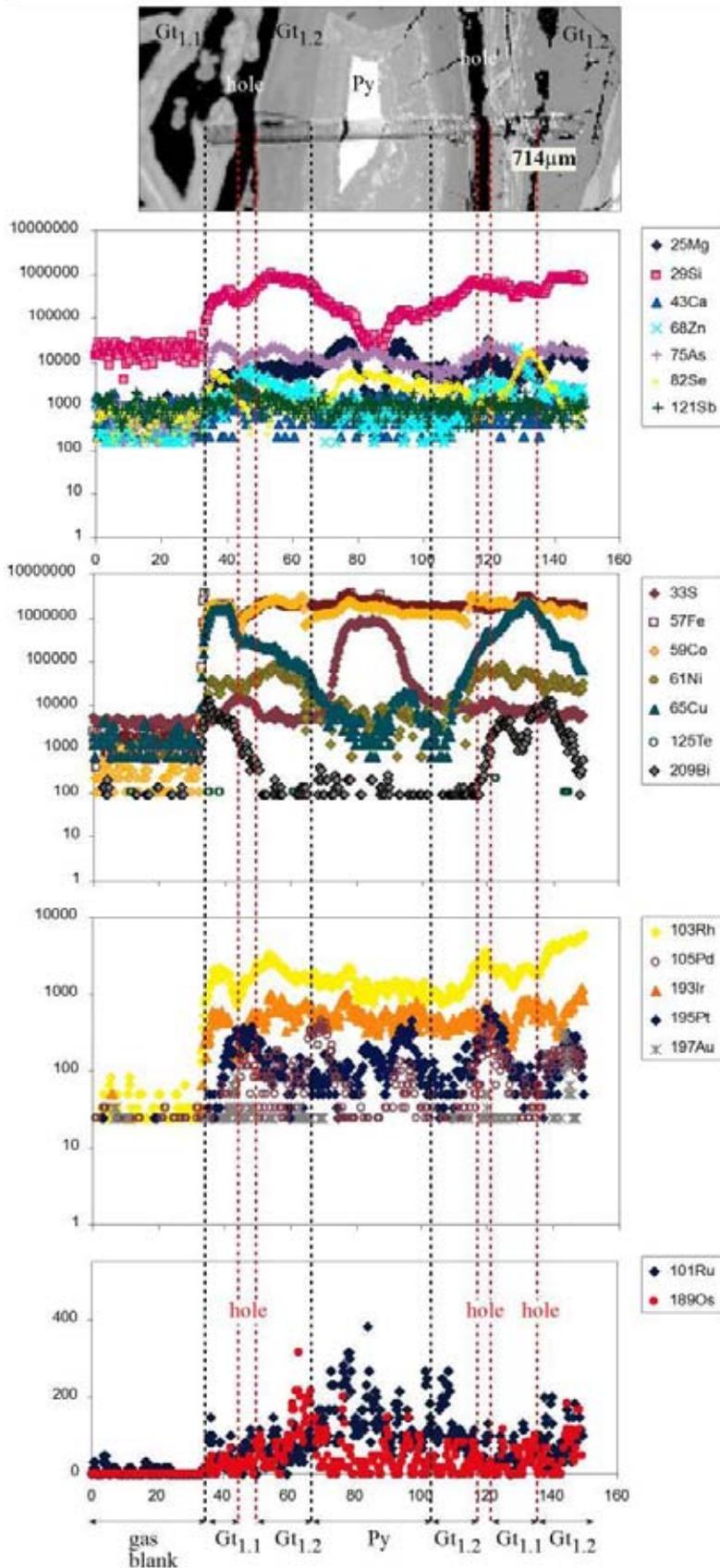
Distribución de PGE:

La línea 13 muestra algunos picos de Pd separados de Pt que además están separados de picos de Ir, Rh y Ru. Estos picos aparecen en la goethita en contacto con pirita, pero en las zonas más alejadas de los núcleos de sulfuros

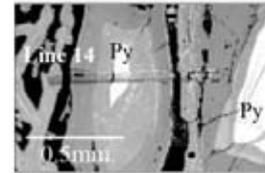
Ir y Rh son los principales PGE en esta zona y coinciden con picos de Bi, Cu y menos Ni. El contenido en Ru es el más alto registrado en el Área 1 del Upper Gossan.

PGE en Gt₁

Line 14
Upper Gossan; Area 1 (Sulfides)



SEM image



BSE image

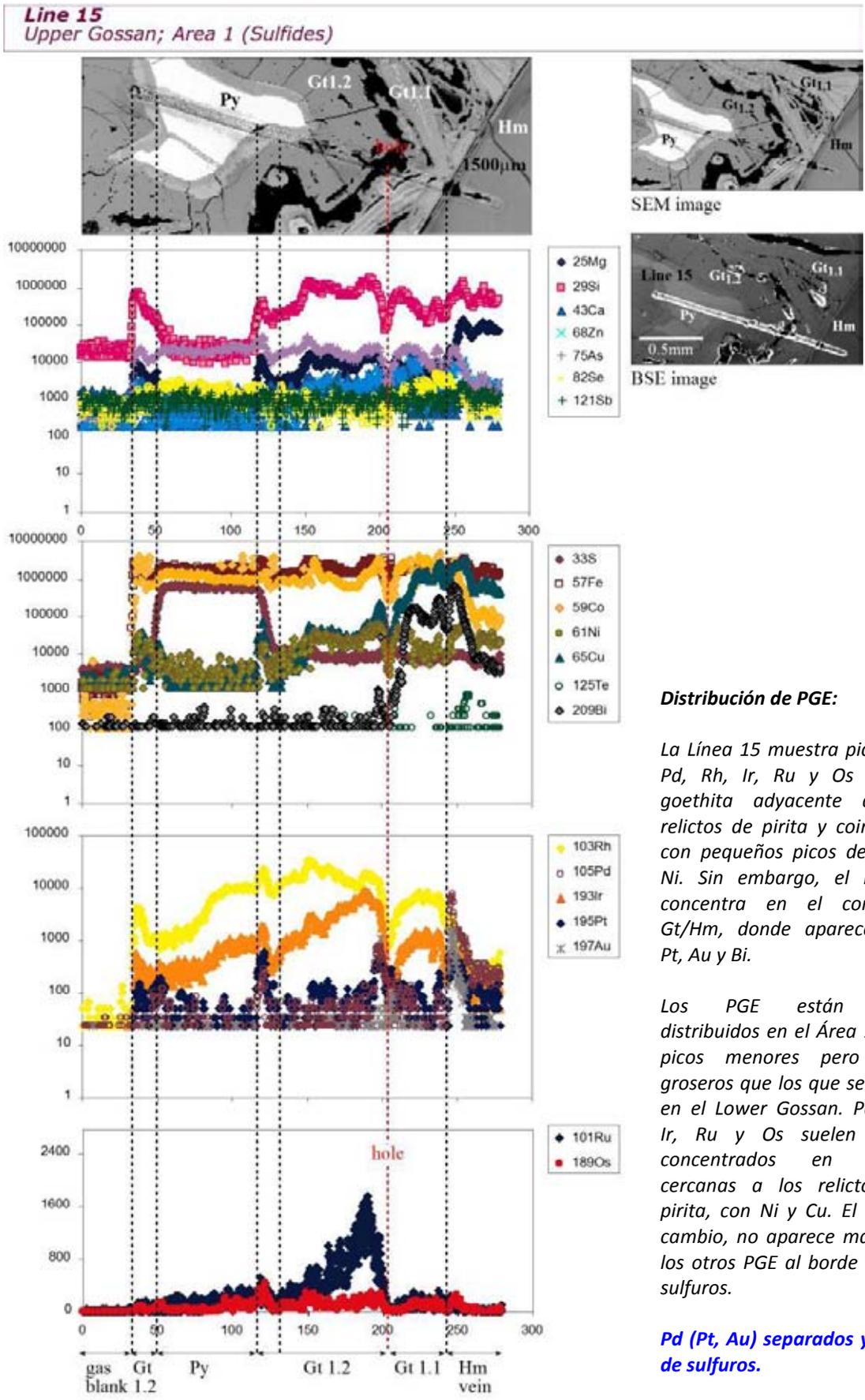
Distribución de PGE:

La Línea 14 es más confusa para la discusión de la dispersión de los PGE ya que los contenidos son bastante bajos y ocurren en proporciones similares a lo largo de la lineación diseñada.

Parte del Pt ocurre separado de los otros PGE dentro de la goethita, pero justo en el contacto con el relicto de sulfuro. Lo mismo ocurre con el Pd.

En general, los PGE ocurren en la goethita que rodea a la pirita y coinciden con el contenido máximo en Cu, Co y Bi. Ni y Te son escasos en estos puntos.

PGE en Gt₁



Distribución de PGE:

La Línea 15 muestra picos de Pd, Rh, Ir, Ru y Os en la goethita adyacente a los relictos de pirita y coinciden con pequeños picos de Cu y Ni. Sin embargo, el Pd se concentra en el contacto Gt/Hm, donde aparece con Pt, Au y Bi.

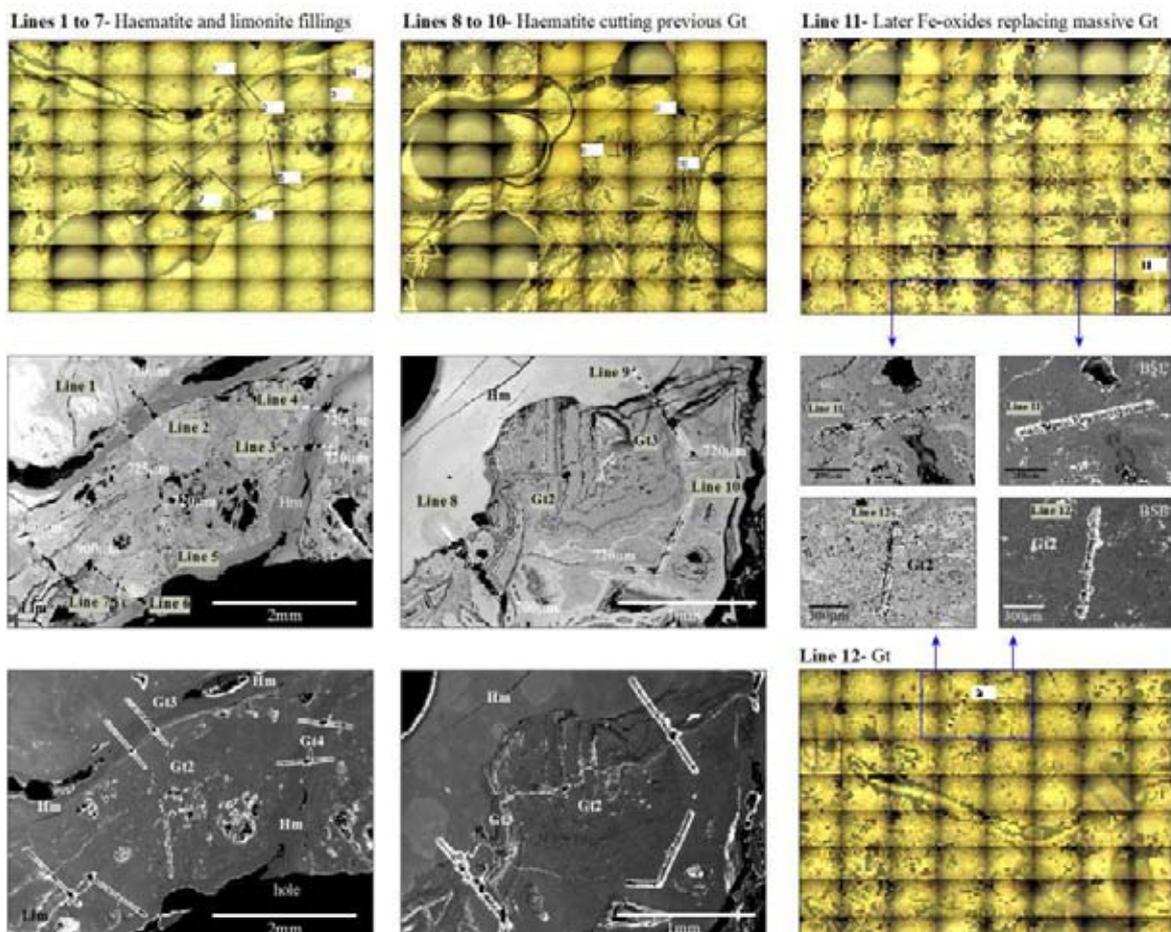
Los PGE están más distribuidos en el Área 1, con picos menores pero más groseros que los que se veían en el Lower Gossan. Pd, Rh, Ir, Ru y Os suelen estar concentrados en zonas cercanas a los relictos de pirita, con Ni y Cu. El Pd en cambio, no aparece más con los otros PGE al borde de los sulfuros.

Pd (Pt, Au) separados y lejos de sulfuros.

ÁREA 2

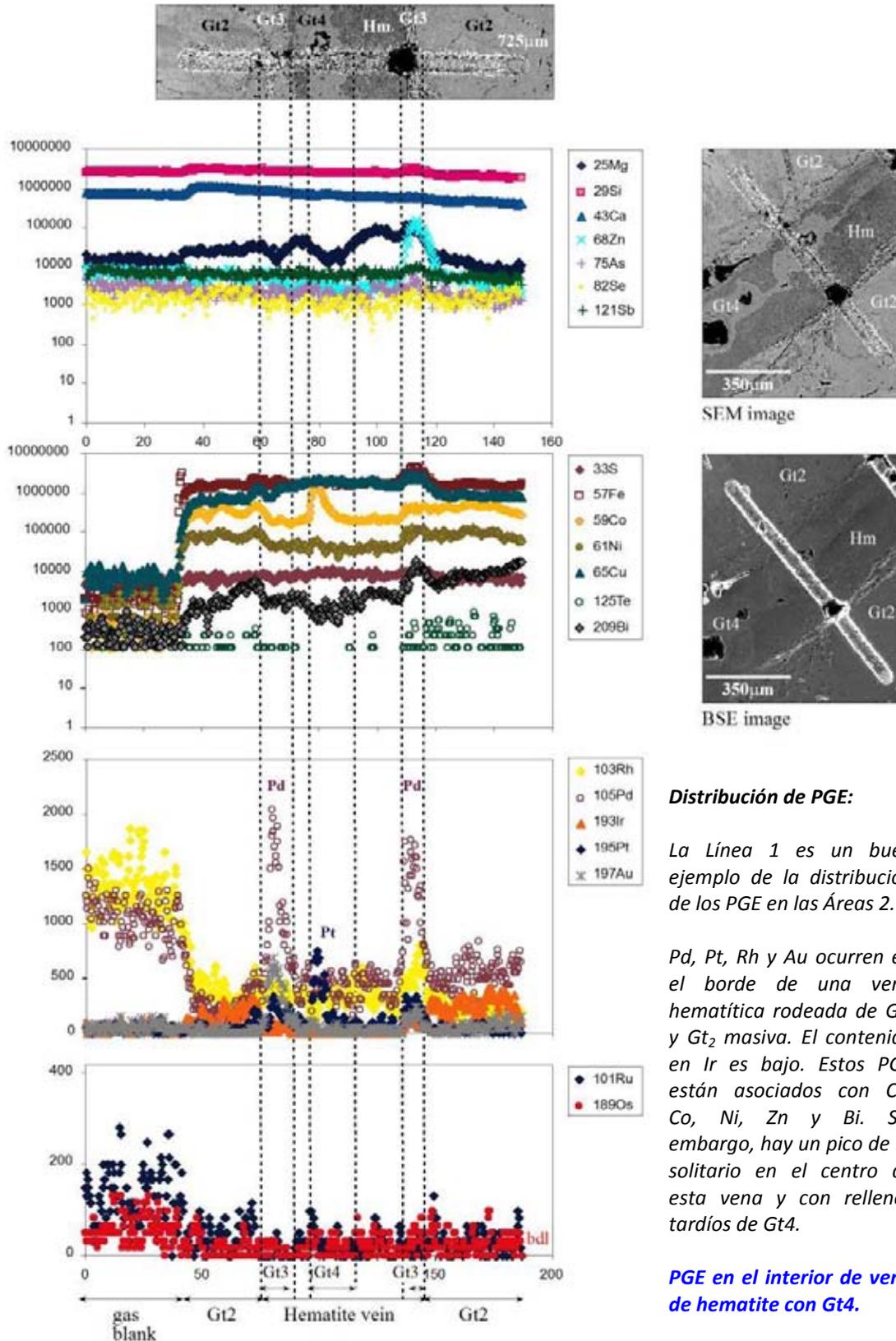
Resumen:

En el Upper Gossan los PGE aparecen en la goethita masiva (Gt_{2-3}), pero todos los elementos están marcadamente concentrados en las generaciones tardías de óxidos de Fe (Gt_4 , hematite, limonita). La dispersión del Pd es muy significativa. Los PGE se concentran de forma conjunta en el interior de venas tardías, en zonas de borde, y coinciden con Cu, Ni, Zn y Bi. Pero en muchos casos la distribución varía y Pd, Pt y Bi aparecen separados. Esta es una característica frecuente en el Upper Gossan, mientras que en el Lower Gossan es anecdótica. Se han realizado 7 análisis a través de fracturas hematíticas tardías. En la mayoría de los casos, los PGE están concentrados en el núcleo de estas venas, parcialmente ocupadas por depósitos goethíticos tardíos (Gt_4). La goethita que rodea estas zonas (Gt_{2-3}) también encaja contenidos menores de Pt, Rh e Ir. Parece que los PGE han sido progresivamente transferidos a los depósitos más tardíos de óxidos de Fe durante la formación del gossan. Los análisis realizados a través de rellenos limoníticos, revelan bajos contenidos de PGE en estas zonas, rara vez con contenidos significativos de Pt y Pd.



Composición de imágenes de la cámara acoplada a la celda de ablación y de SEM mostrando las zonas de ablación y de SEM mostrando las zonas analizadas en el Área 2 del Upper Gossan (muestra FNS-K1). Gt goethita, Hm hematite

Line 1
Upper Gossan; Area 2 (Oxides)



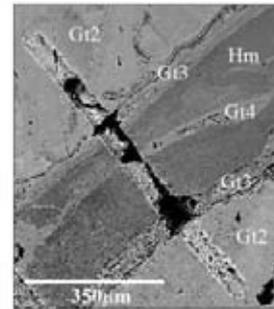
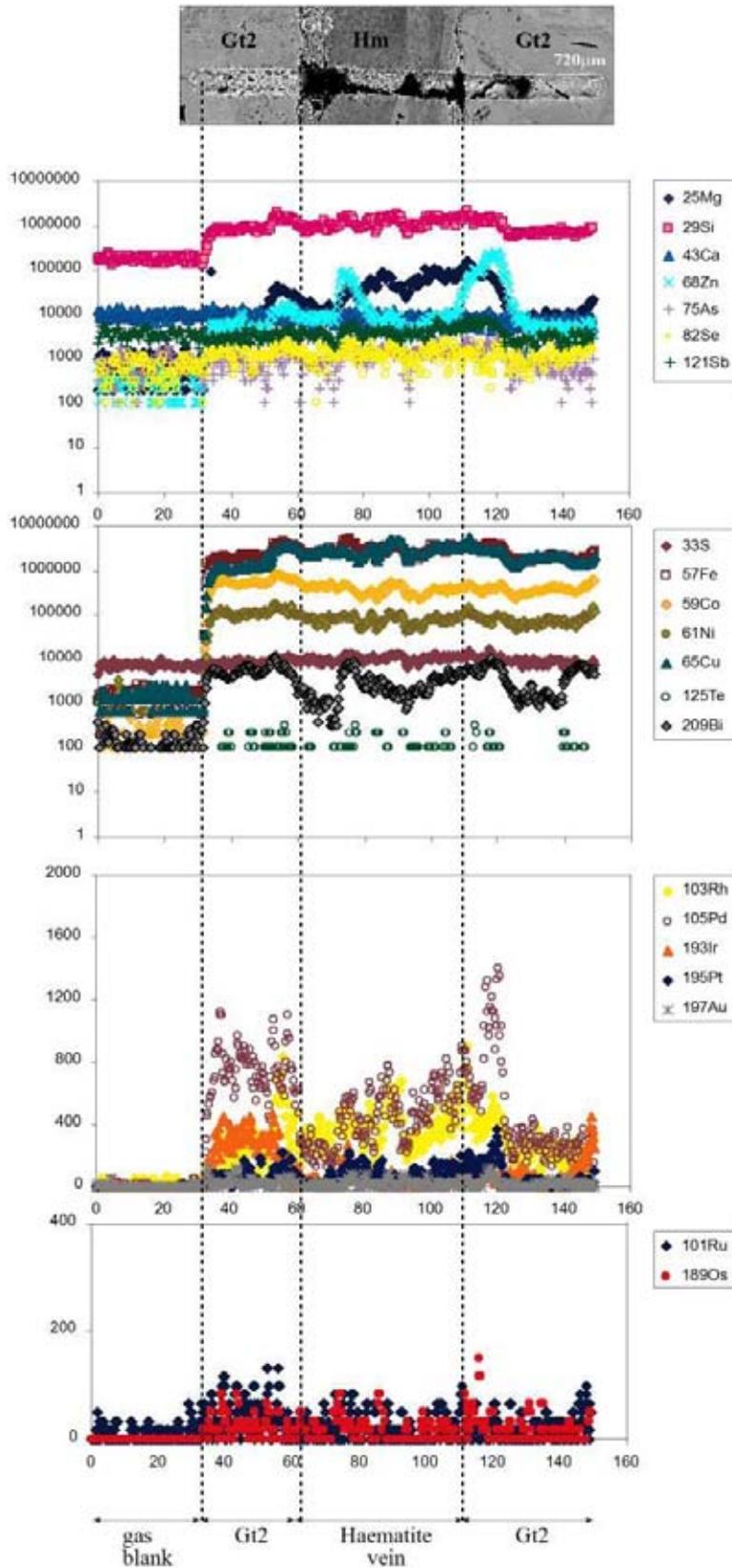
Distribución de PGE:

La Línea 1 es un buen ejemplo de la distribución de los PGE en las Áreas 2.

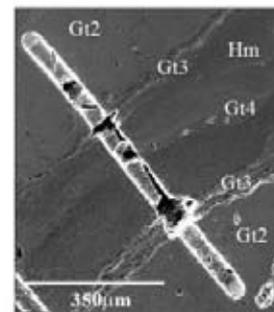
Pd, Pt, Rh y Au ocurren en el borde de una vena hematítica rodeada de Gt₃ y Gt₂ masiva. El contenido en Ir es bajo. Estos PGE están asociados con Cu, Co, Ni, Zn y Bi. Sin embargo, hay un pico de Pt solitario en el centro de esta vena y con rellenos tardíos de Gt₄.

PGE en el interior de vena de hematite con Gt₄.

Line 2
Upper Gossan; Area 2 (Oxides)



SEM image



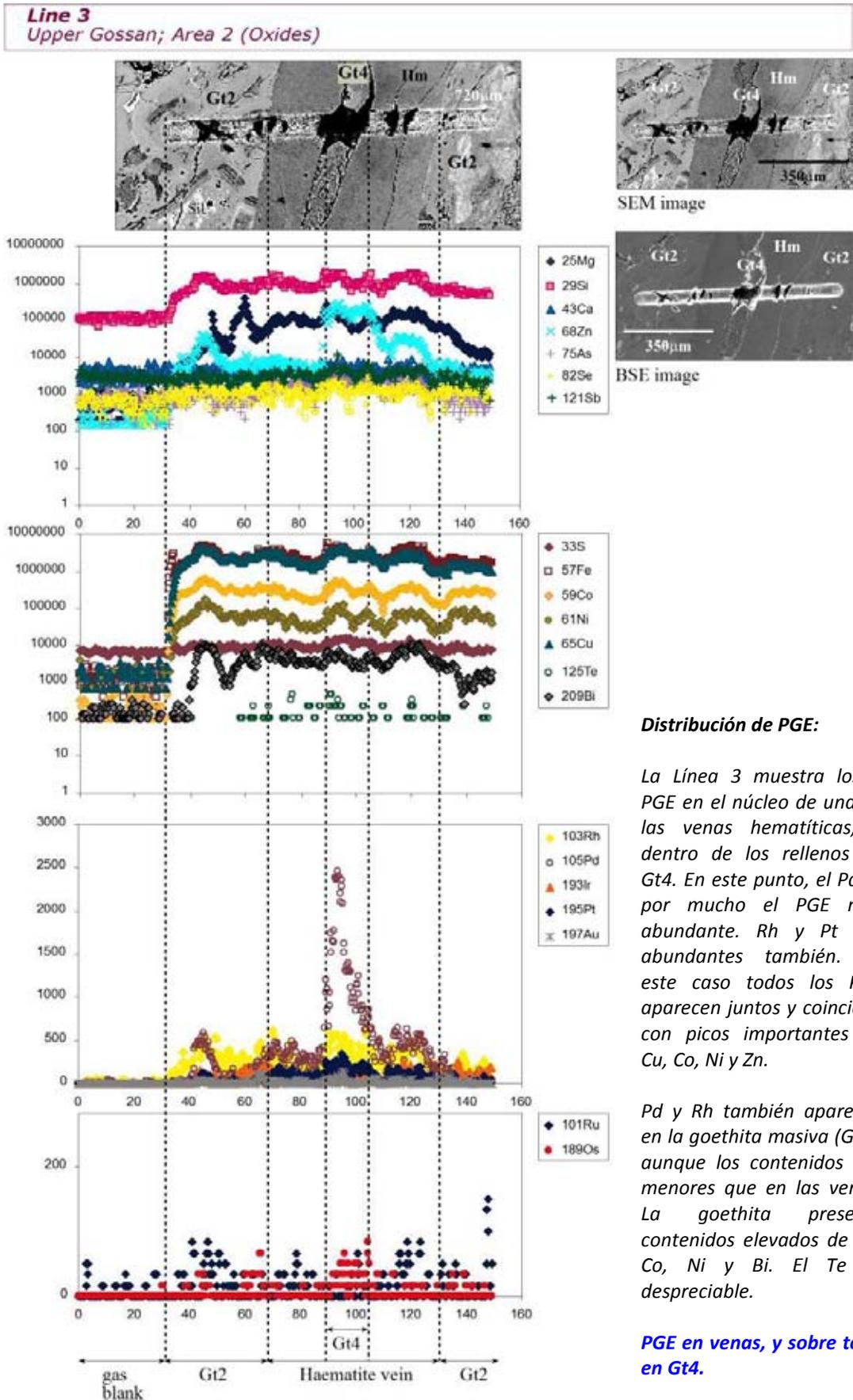
BSE image

Distribución de PGE:

Los PGE aparecen asociados a la Gt2, pero también aparecen en la vena hematítica que atraviesa el análisis.

Pd, Rh e Ir aparecen en la Gt2 coincidiendo con picos menores de Pt y Au. Dentro de la vena hematítica, Pd y Pt son los principales PGE y aparecen en la misma posición.

PGE en Gt2 y en hematite.

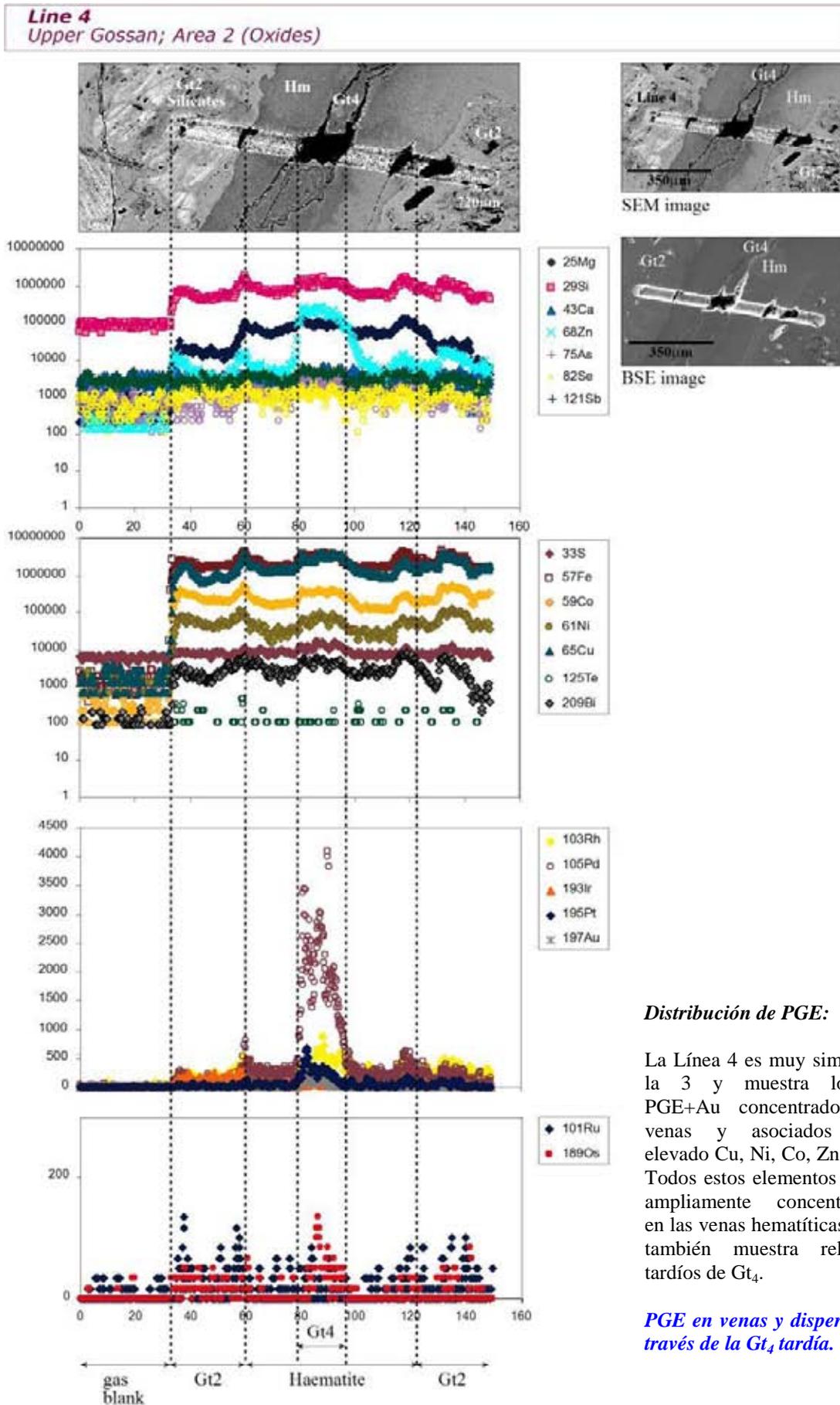


Distribución de PGE:

La Línea 3 muestra los 6 PGE en el núcleo de una de las venas hematíticas, y dentro de los rellenos de Gt4. En este punto, el Pd es por mucho el PGE más abundante. Rh y Pt son abundantes también. En este caso todos los PGE aparecen juntos y coinciden con picos importantes de Cu, Co, Ni y Zn.

Pd y Rh también aparecen en la goethita masiva (Gt2), aunque los contenidos son menores que en las venas. La goethita presenta contenidos elevados de Cu, Co, Ni y Bi. El Te es despreciable.

PGE en venas, y sobre todo en Gt4.

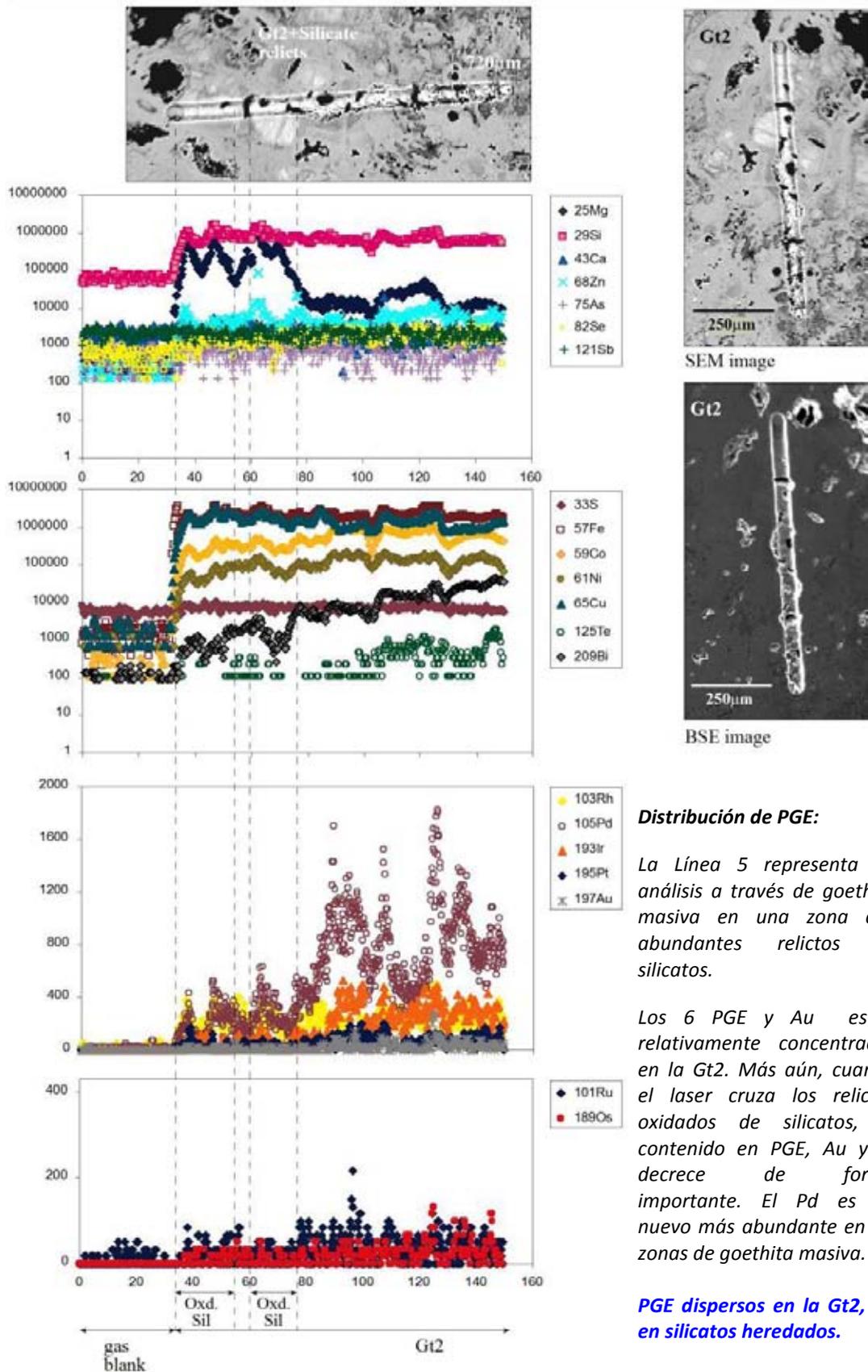


Distribución de PGE:

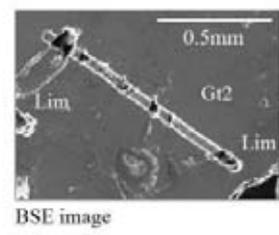
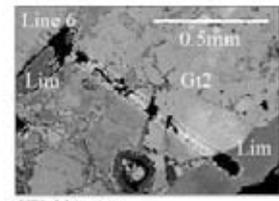
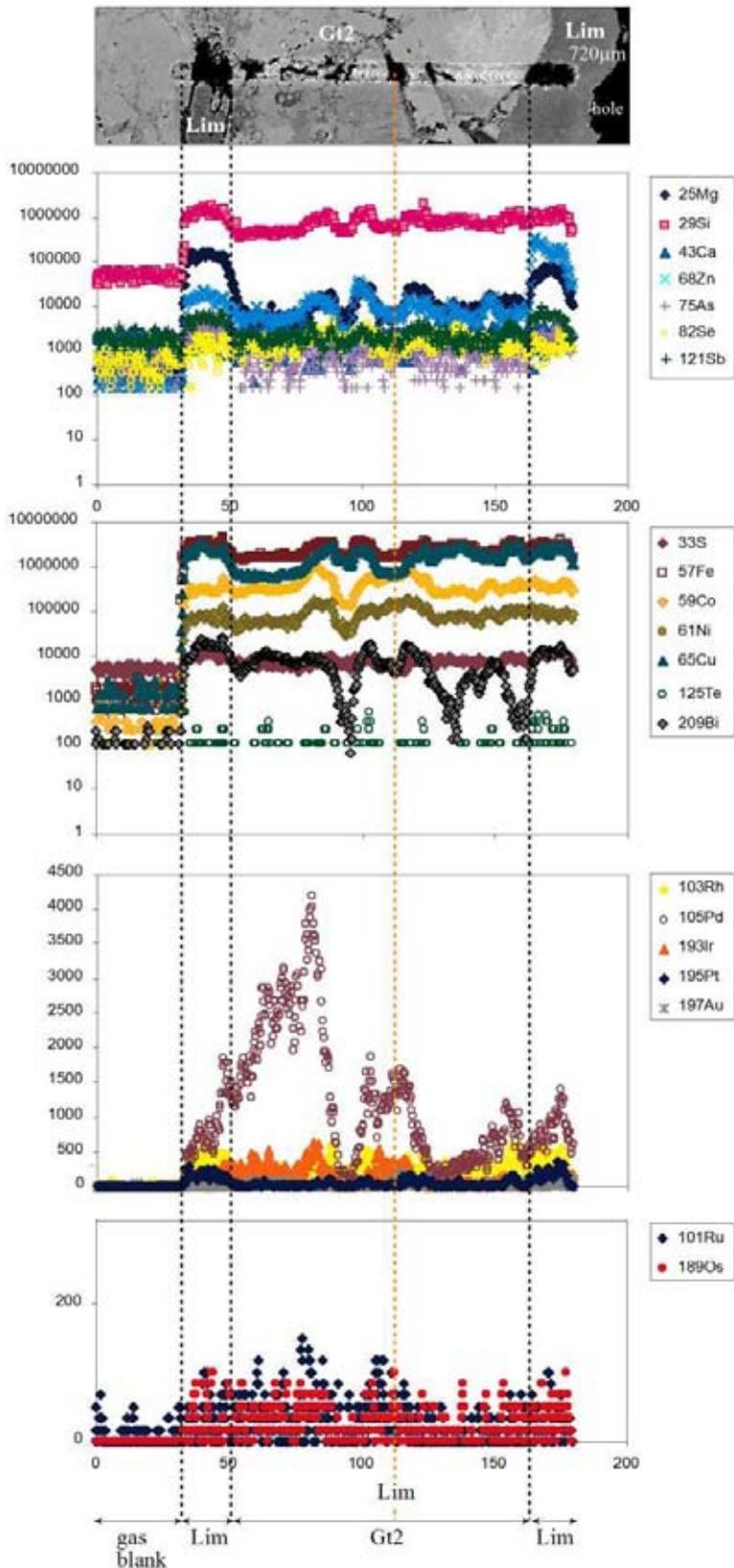
La Línea 4 es muy similar a la 3 y muestra los 6 PGE+Au concentrados en venas y asociados con elevado Cu, Ni, Co, Zn y Bi. Todos estos elementos están ampliamente concentrados en las venas hematíticas, que también muestra rellenos tardíos de Gt₄.

PGE en venas y dispersos a través de la Gt₄ tardía.

Line 5
Upper Gossan; Area 2 (Oxides)



Line 6
Upper Gossan; Area 2 (Oxides+Limonitic material)



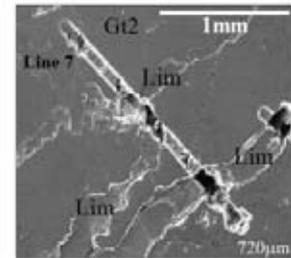
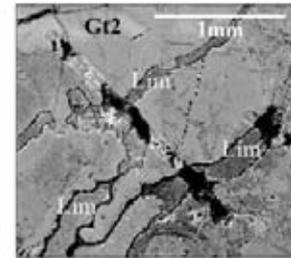
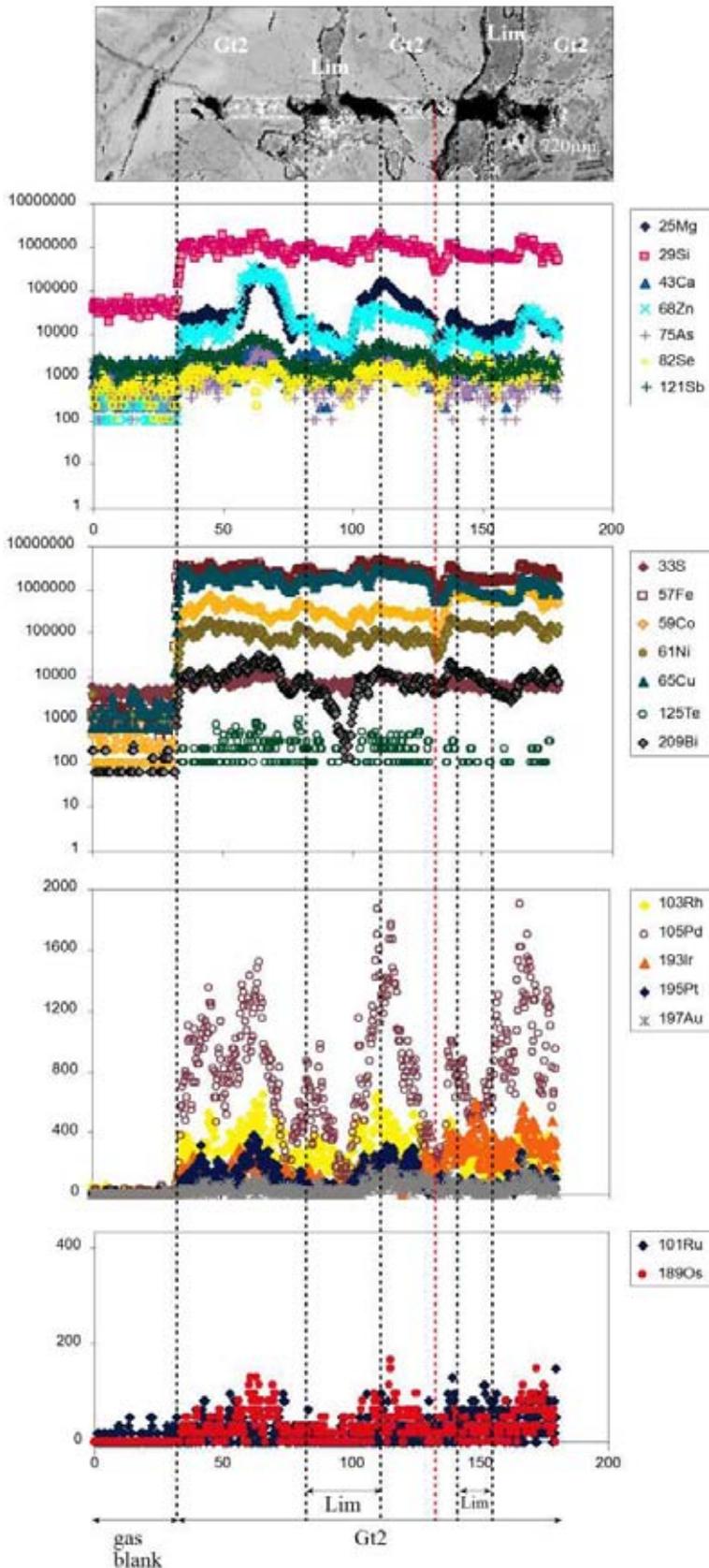
Distribución de PGE:

La línea 6 atraviesa un área de goethita masiva (Gt₂) seccionada por rellenos tardíos de limonita. Los PGE, Au y Bi están concentrados principalmente en la Gt₂. Como ocurre en muchas de las muestras del Upper Gossan, el Pd es el principal PGE en la goethita, junto con contenidos importantes de Bi, Rh e Ir, mientras que los contenidos de Pt y Au son más bajos.

Los PGE también aparecen en las terminaciones de los rellenos limoníticos, pero en menores cantidades comparado con la goethita. Pd y menos Rh, son los principales PGE.

Gt₂ > PGE < Limonita

Line 7
Upper Gossan; Area 2 (Oxides+Limonitic material)



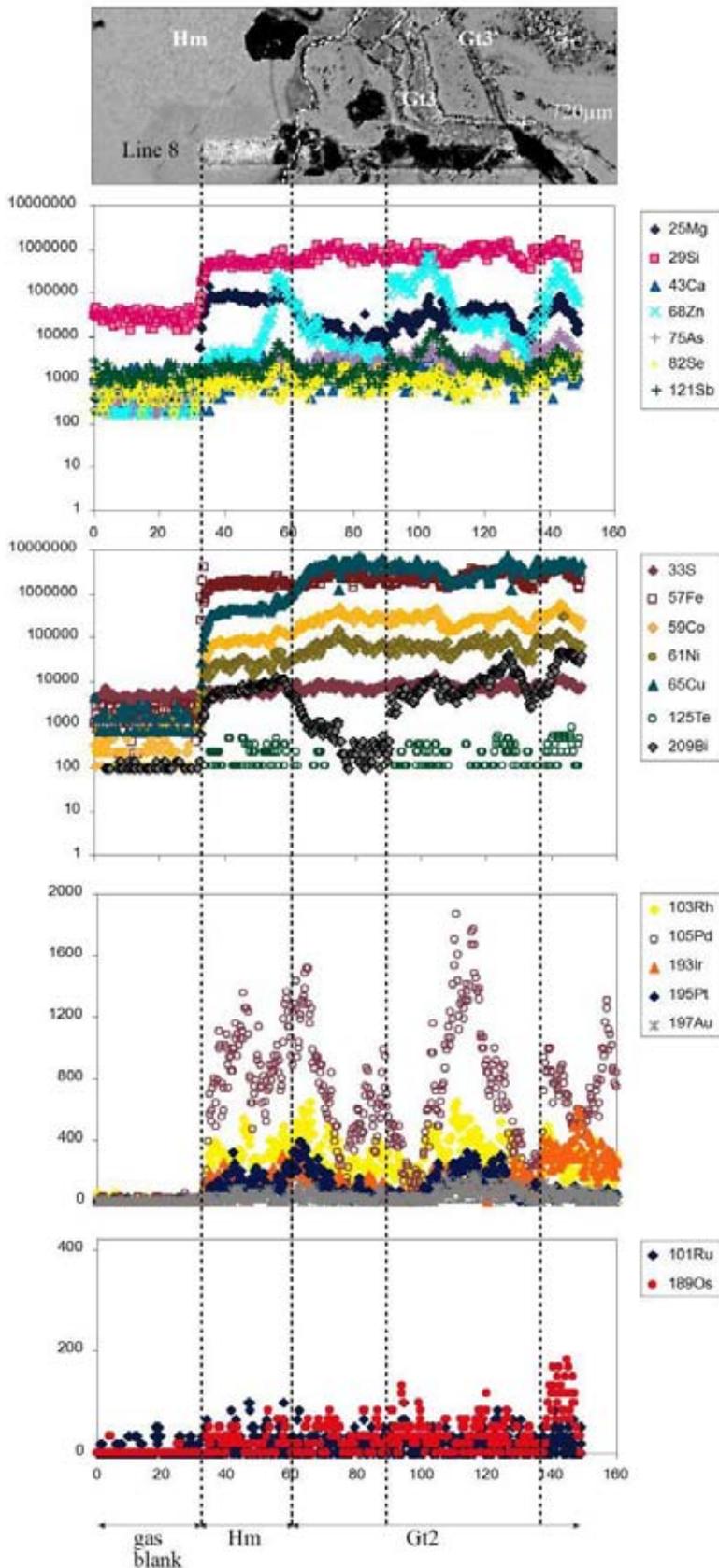
Distribución de PGE:

La Línea 7 es muy similar a la Líneas 5 y 6. Esta línea muestra los PGE asociados a la goethita masiva (Gt₂). El Pd, junto con Rh, Ir y Pt, es el principal PGE en la Gt₂. Ru y Os mantienen una baja concentración, como en el resto de las muestras de gossan.

Dentro de los "fleclos" de limonita, el Pd es el principal PGE seguido por el Rh o Ir. En cambio, el Pt y Au son despreciables. Parece que el Pd avanza con las removilizaciones tardías en venas que otros PGE, como por ejemplo, Pt.

PGE en Gt₂ y limonita

Line 8
Upper Gossan; Area 2 (Oxides)



SEM image

BSE image

Distribución de PGE:

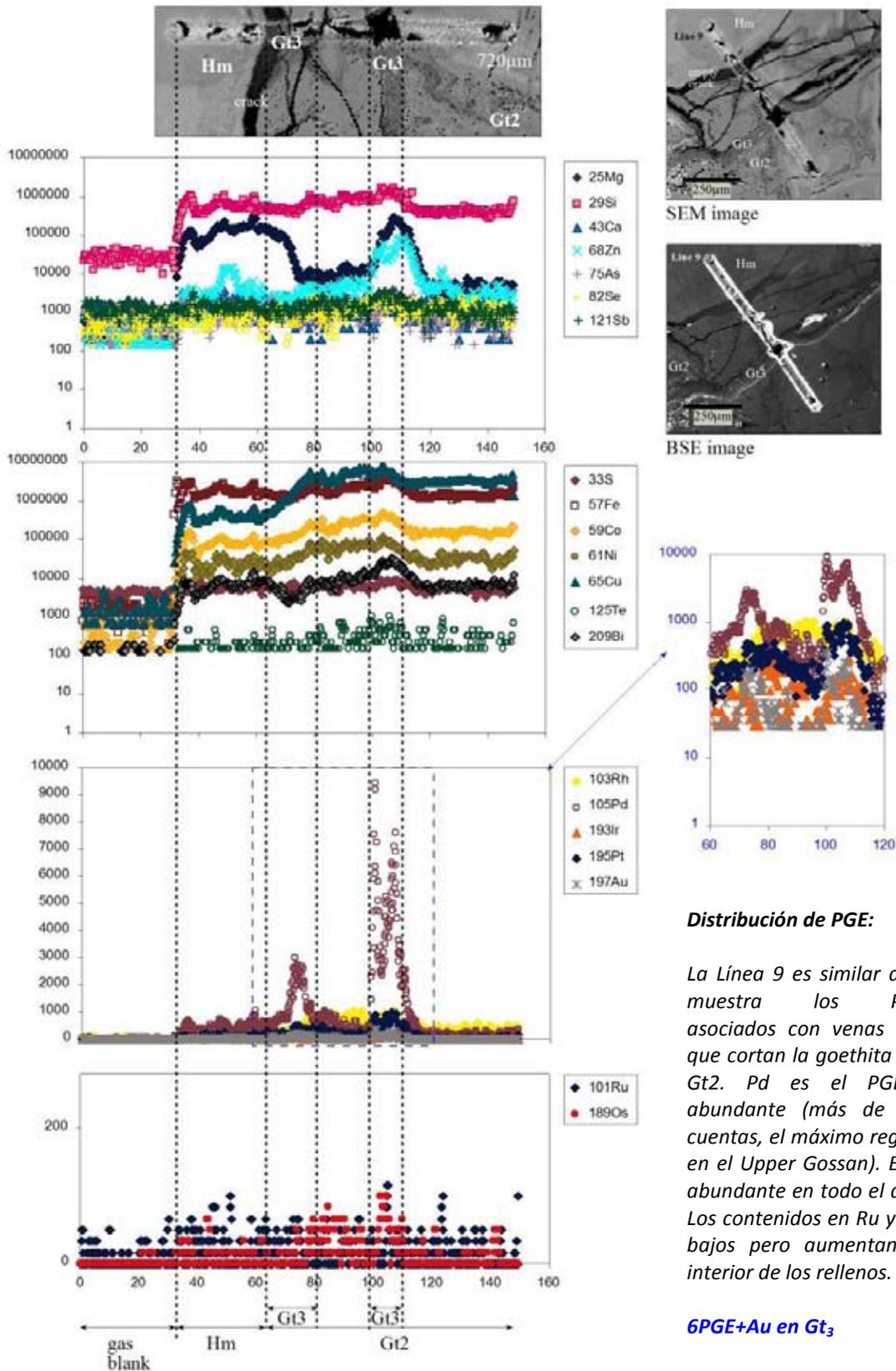
La Línea 8 muestra la concentración de los 6 PGE y Au en la Gt₃ que corta la Gt₂ masiva, pero también en el interior de una vena hematítica.

La distribución en esta línea es bastante irregular debido a las grietas del material. Pd y Rh son de nuevo los PGE más abundantes en los óxidos de Fe. La distribución del Bi es constante y significativa en los rellenos hematíticos comparado con la Gt₂.

La concentración de metales base es alta a lo largo de todo el análisis, incluyendo la vena hematítica.

PGE en hematite y Gt₃.

Line 9
Upper Gossan; Area 2 (Oxides)

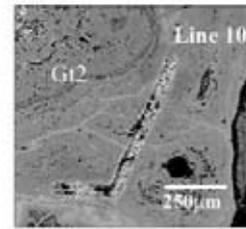
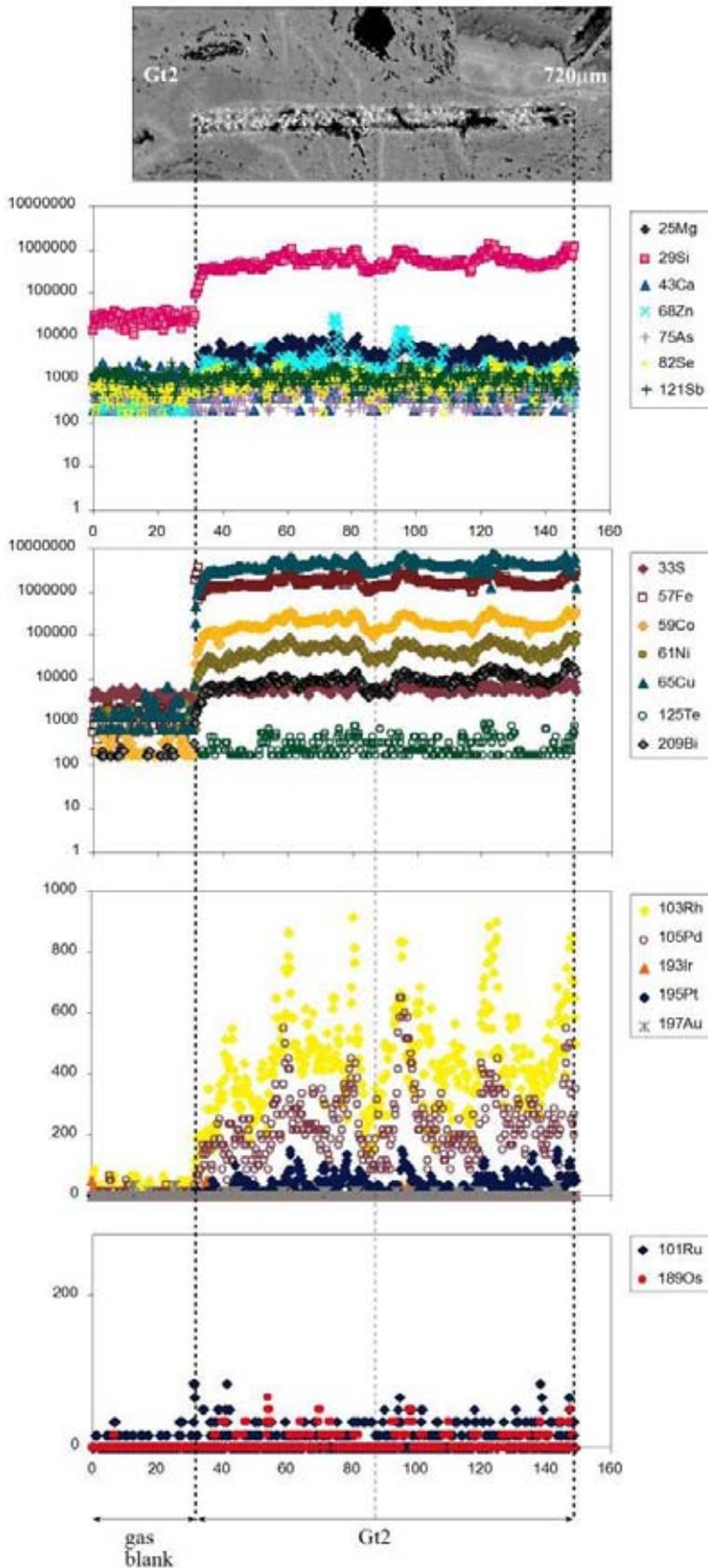


Distribución de PGE:

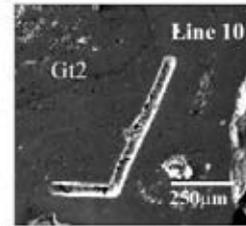
La Línea 9 es similar a la 8 y muestra los PGE+Au asociados con venas de Gt3 que cortan la goethita masiva Gt2. Pd es el PGE más abundante (más de 10,000 cuentas, el máximo registrado en el Upper Gossan). El Rh es abundante en todo el análisis. Los contenidos en Ru y Os son bajos pero aumentan en el interior de los rellenos.

6PGE+Au en Gt₃

Line 10
Upper Gossan; Area 2 (Oxides)



SEM image



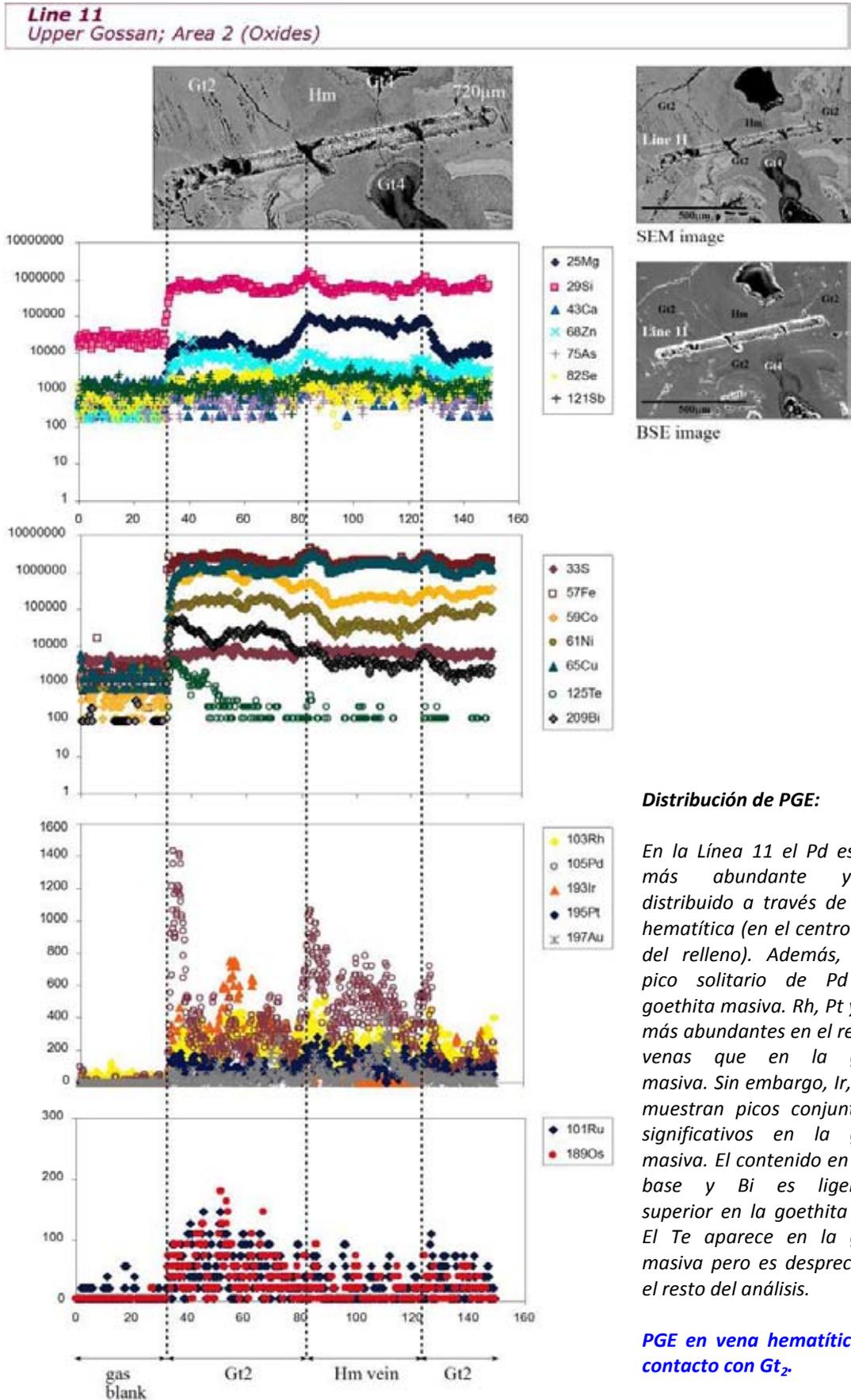
BSE image

Distribución de los PGE:

La Línea 10 muestra una distribución regular de los 6 PGE, Au, Bi, Te y metales base, especialmente el Cu a lo largo de la Gt₂-Gt₃.

Las zonas más brillantes entre los depósitos de goethita equivalen a los depósitos sílice-ferruginosos, que también podrían retener PGE al igual que retienen metales-base. En estas zonas el Pd y Rh son los PGE más abundantes.

PGE en Gt₂ ± depósitos o geles Si-Fe

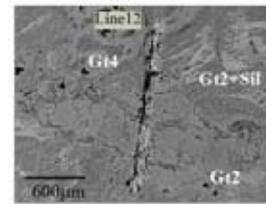
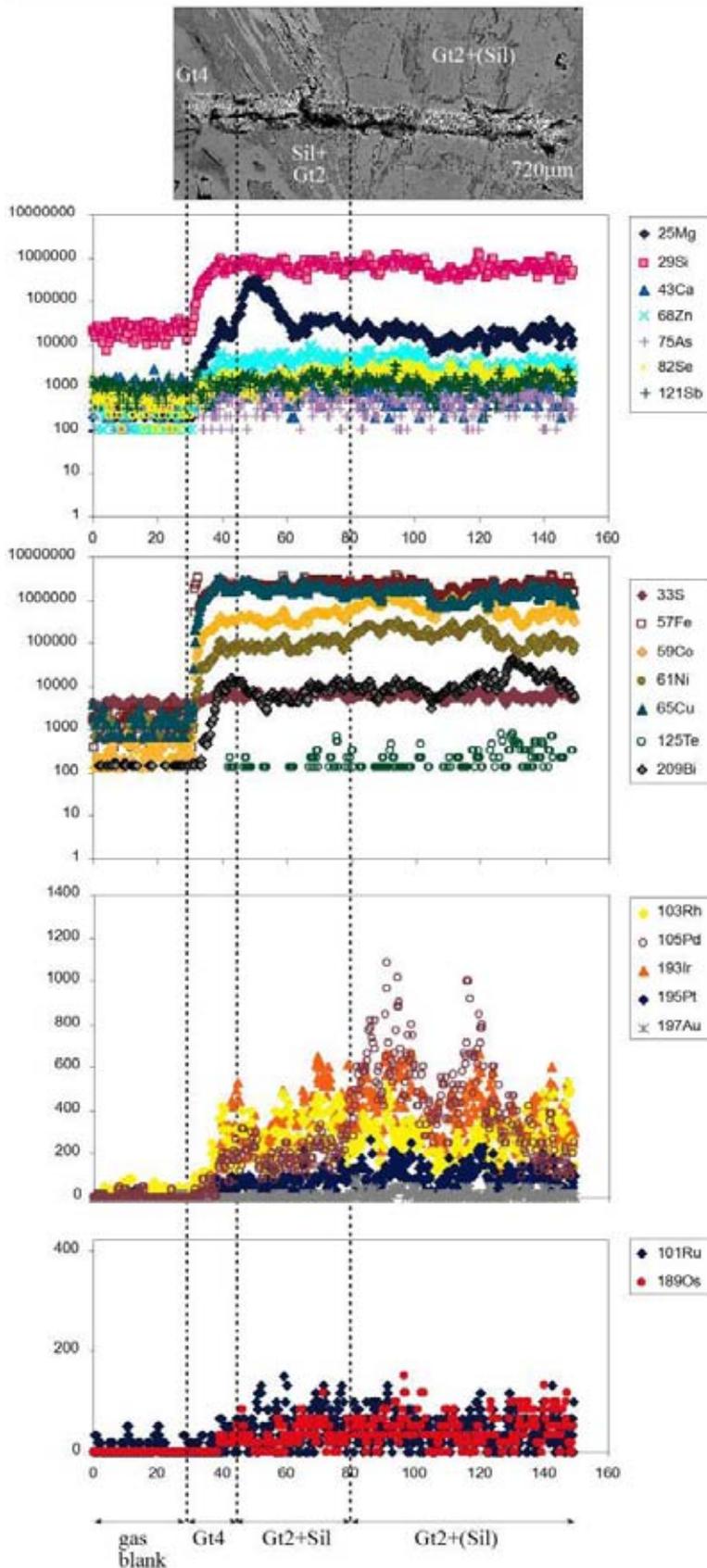


Distribución de PGE:

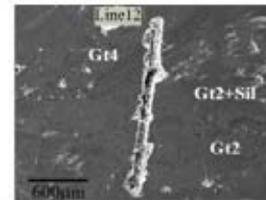
En la Línea 11 el Pd es el PGE más abundante y está distribuido a través de la vena hematítica (en el centro y borde del relleno). Además, hay un pico solitario de Pd en la goethita masiva. Rh, Pt y Au son más abundantes en el relleno en venas que en la goethita masiva. Sin embargo, Ir, Ru y Os muestran picos conjuntos más significativos en la goethita masiva. El contenido en metales base y Bi es ligeramente superior en la goethita masiva. El Te aparece en la goethita masiva pero es despreciable en el resto del análisis.

PGE en vena hematítica, en el contacto con Gt₂.

Line 12
Upper Gossan; Area 2 (Oxides)



SEM image



BSE image

Distribución de PGE:

La Línea 12 atraviesa goethita masiva (Gt2) con abundantes relictos de silicatos oxidados.

Los 6PGE y menos Au están concentrados en aquellos puntos en los que la goethita se vuelve más masiva. El contenido de Pd aquí es importante, con menos Ir y Rh, mientras que los contenidos de Pt y Au son muy bajos.

PGE en Gt₂

APÉNDICE V.7

Balance de masas para el Pt y Pd en las muestras de gossan.
Estimación de la dispersión de Pt y Pd.

Pt and Pd mass balance in gossan samples. Estimation of Pt and Pd dispersion.

1. MÉTODO DE CÁLCULO

La ecuación general usada para estimar la dispersión de Pt y Pd a través de los óxidos de Fe en cada muestra es:

$$\text{masa Pt, Pd en muestra total} - \text{masa Pt, Pd en PGM} = \text{masa Pt, Pd en Fe-óxidos}$$

Para este balance de masas se han seguido los siguientes 4 pasos:

1^{er} Paso) MASA DE LA MUESTRA

Se calcula la masa total de cada muestra (*m muestra*). Esto implica calcular la masa de cada litología presente en la muestra, incluyendo los PGM. La masa total de muestra viene dada por:

$$m_{\text{muestra}} = m_{\Sigma \text{ PGM}} + m_{\text{otras litologías}}$$

Masa de los PGM

Para cada uno de los PGM identificados en una muestras se calcula,

$$m_{\text{PGM}} (\text{g}) = V_{\text{PGM}} (\text{cm}^3) \times d_{\text{PGM}} (\text{g/cm}^3)$$

$$V_{\text{PGM}} = \text{Área} (\mu\text{m}^2) \times \text{espesor} (\mu\text{m}) \quad (\mu\text{m}^3 = 10^{-12} \text{ cm}^3)$$

$$d_{\text{PGM}} = \text{variable, dependiendo del compuesto (PGE-óxido o PGM no alterado)}$$

Para calcular el volumen (*V*) de todos los PGM identificados en una misma muestra, el primer paso es determinar el área que representa cada PGM individualmente. De cada PGM se obtuvieron imágenes en BSE y su área se calculó sobre estas imágenes usando el programa de procesamiento de imágenes Java: *ImageJ* (versión para PC del NIH image). Este programa puede calcular áreas y valores estadísticos de pixel de secciones definidas analizando imágenes de 8, 16 y 32 bits. Incluye además una calibración espacial que permite calcular dimensiones reales en unidades como micras. La escala de las imágenes BSE de los PGM se han utilizado para calcular el tamaño real de los PGM.

Como no se dispone de información de las distribución 3D y morfología de los PGM, se asume que el espesor de cada PGM podría ser similar a la distancia que los rayos X emitidos alcanzan por debajo de la superficie de la muestra cuando se analiza el PGM por EDX = ~ 1.5

micras (0.00015 cm). Este espesor será posteriormente aplicado a las imágenes en 2D para el cálculo del volumen de la muestra total de roca y de las "otras litologías" que la componen además de los PGM.

La densidad (d) utilizada para el cálculo de los PGM y otros minerales presentes en la roca total se presenta en la **Tabla 1**. La densidad teórica de muchos de los PGE-óxidos formados en condiciones supergénicas es desconocida, por lo que es necesario trabajar con compuestos similares de densidades conocidas. Para ello, se consultaron varias bases de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (e.g. American Mineralogist Crystal Structure Database; NIMS, Natural Institute for Materials Science Database, Japan Science and Technology Corporation; ICDS Inorganic Crystal Structure Database) y se adoptaron las densidades de aquellos compuestos sintéticos con una composición similar a los PGE-óxidos identificados en el gossan de Aguablanca.

Algunos de los PGE-óxidos más abundantes en Aguablanca han sido sintetizados en laboratorio (muchas veces como mezcla de óxidos más que como especies individuales). Así, por ejemplo, el comportamiento estructural y características físico-químicas de compuestos como Pt_2O , PtO y Pd_2O han sido documentadas por [Kumar y Saxena \(1989\)](#). El compuesto ideal PtO_2 fue sintetizado por [Range et al. \(1987\)](#); el óxido PdO ha sido descrito por [Christy y Clark \(1995\)](#); PdO_2 por [Shaplygin et al. \(1978\)](#), y Pt_3O_4 por [Galloni y Roffo \(1941\)](#), [Muller y Roy \(1968\)](#), y [Grande y Müller Buschbaum \(1977\)](#), entre otros. Hay que señalar que, dada la variabilidad en la composición química de los PGE-óxidos analizados en el gossan, el uso de las densidades teóricas que se presentan en la **Tabla 1** representa quizá una de las fuentes de error más importantes del balance de masas que se presenta en este Apéndice.

Finalmente, sumando la masa calculada para cada PGM en una misma muestra, se obtiene la masa total de PGM ($m \Sigma PGM$).

Masa de "otras litologías"

"Otras litologías" hace referencia a los otros minerales presentes en la muestra estudiada y diferentes a los PGM. Así, la masa de "otras litologías" en las muestras del gossan de Aguablanca se obtiene de:

$$m \text{ otras litologías} = m \text{ sulfuros} + m \text{ silicatos} + m \text{ óxidos (goethita, hematite, limonita)}$$

La masa de cada litología (*litho*) viene dada por:

$$m_{\text{litho}} (\text{g}) = V_{\text{litho}} \times d_{\text{litho}} \times [\text{litho}]$$

$$V_{\text{litho}} (\text{cm}^3) = \text{Area}_{\text{litho}} (\text{cm}^2) \times \text{Espesor}_{\text{litho}} (\text{cm})$$

$$A_{\text{litho}} = \text{Area muestra} - \text{A otras litologías} - \text{Area PGM}$$

$$\text{Espesor} = 0.00015 \text{ cm}$$

$$d_{\text{litho}} = \text{variable, dependiendo de la litología}$$

$$[] = \text{concentración}$$

El área de cada "otra litología" (*Area litho*) se obtuvo mediante análisis modal de las muestras microscópico de luz reflejada. Además se tuvieron en cuenta los datos obtenidos por DRX y FRX para cada una de las muestras de estudio, especialmente a la hora de ajustar los porcentajes de sulfuros y óxidos de Fe.

El sumatorio de las áreas (incluyendo el área de los PGM) es normalizado al área total de cada muestra y después recalculada para ajustar los valores. Como el área total que supone la suma de los PGM es tan reducida, estos valores se mantienen prácticamente igual. El área total de cada muestra se asume como el área de cada probeta pulida:

$$A_{\text{muestra}} = \text{largo de probeta} \times \text{ancho de probeta} \quad (\text{cm}^2)$$

El cálculo del total de la masa para cada muestra se calculó además teniendo en cuenta el porcentaje de poros presentes en cada muestra. Este porcentaje varía entre el 3% y el 15% en las muestras más oxidadas.

2º Paso) CONTRIBUCIÓN DE PLATINO Y PALADIO A LOS PGM

Se puede calcular multiplicando el volumen de cada PGM observado en la muestra (V_{PGM}) por su densidad (d_{PGM}) y por las concentraciones de Pt y Pd en cada PGM (determinado mediante los análisis por EDX: $[\text{elemento}]_{\text{PGM}}$; unidades en wt.% del elemento).

$$m_{\text{Pt}} (\text{g}) = V_{\text{PGM}} (\text{cm}^3) \times d_{\text{PGM}} (\text{g/cm}^3) \times [\text{Pt}]_{\text{PGM}} (\text{wt.\% Pt} / 100)$$

$$m_{\text{Pd}} (\text{g}) = V_{\text{PGM}} (\text{cm}^3) \times d_{\text{PGM}} (\text{g/cm}^3) \times [\text{Pd}]_{\text{PGM}} (\text{wt.\% Pd} / 100)$$

y así,

$$m_{\text{Total Pt}} (\text{g}) = \Sigma m_{\text{Pt}_{\text{PGM}}} (\text{g})$$

$$m_{\text{Total Pd}} (\text{g}) = \Sigma m_{\text{Pd}_{\text{PGM}}} (\text{g})$$

3^{er} Paso) CÁLCULO DE LA MASA TOTAL DE PLATINO Y PALADIO EN LA ROCA TOTAL

El contenido de Pt y Pd (ppb) en la roca total es una variable conocida a partir de la analítica multielemental realizada a las muestras de gossan. Estos contenidos en ppb son convertidos en gramos mediante la ecuación:

$$(ppb = 1 \text{ g ideal del elemento} \times 10^{-09} \text{ g de compuesto})$$

La masa total de Pt y Pd presente en la muestra total vendrá dado por:

$$m \text{ Pt (g)} = (m \text{ roca (g)} \times m \text{ Pt en la roca (g)}) / 1 \text{ (g) compuesto ideal}$$

$$m \text{ Pd (g)} = (m \text{ roca total (g)} \times m \text{ Pd roca total (g)}) / 1 \text{ (g) compuesto ideal}$$

4^o Paso) ESTIMACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE PLATINO Y PALADIO A TRAVÉS DE LOS ÓXIDOS DE Fe

Como se veía en el **Capítulo V** de esta memoria, los PGM y óxidos de Fe son los principales encajantes de los PGE, mientras que las otras fases presentes sólo presentan trazas de PGE y de forma variable, muchas veces siendo estériles en PGE (e.g. silicatos y sulfuros).

Así, es posible cuantificar cuánto Pd y Pt han sido distribuidos por los óxidos de Fe mediante la resta de: la masa de Pt y Pd en la muestra total, menos la masa de Pt y Pd en los PGM.

$$Pt, Pd \text{ masa en la roca total} - Pt, Pd \text{ masa en los PGM} = Pt, Pd \text{ masa en los Fe-óxidos}$$

El siguiente apartado muestra en detalle los cálculos realizados para el balance de masas de cada una de las muestras estudiadas.

2. CÁLCULOS PARA EL BALANCE DE MASAS DE PLATINO Y PALADIO EN LAS MUESTRAS DE GOSSAN

MUESTRAS EN EL LOWER GOSSAN

SAMPLE: J2A (LOWER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1	A2	A3	A4.1	A4.2	A5	A6	B1.1-B1.3
Type	Pt-Pd-Fe-O	Pt-Pd-O	Pd-(Te-Pt)-Pt-O	Pt-O	Pt-O	Sp	Sp	Pt-Pd-Fe-O
Host	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt, Sil	Gt	Gt	Gt
Area (μm^2)	3.59	18.06	10.60	4.74	36.70	31.68	34.02	11.38
Area (cm^2)	3.59E-08	1.81E-07	1.06E-07	4.74E-08	3.67E-07	3.17E-07	3.40E-07	1.14E-07
Thickness (cm)	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04
Volume (cm^3)	5.39E-12	2.71E-11	1.59E-11	7.11E-12	5.50E-11	4.75E-11	5.10E-11	1.71E-11
n analysis	1	1	1	4	4	2	1	2
%Pt	21.70	20.2	7.05	24.04	31.39	50.89	50.8	13.05
%Pd	7.30	24.9	41.71	6.63	13.94	0.00	40.34	9.585
%O	27.80	20.7	18.14	30.13	11.45	0.00	0	33.1
density (g/cm^3)	11.82	9.6*	8.21	11.82	11.82	10.78	10.78	4.3
	PtO ₂	(Pt/Pd)O ₂	PdO	PtO ₂	PtO ₂	Sp	Sp	Gt
Mass Pt (gr)	1.38E-11	5.25E-11	9.20E-12	2.02E-11	2.04E-10	2.61E-10	2.79E-10	9.58E-12
Mass Pd (gr)	4.65E-12	6.47E-11	5.44E-11	5.57E-12	9.07E-11	0.00E+00	2.22E-10	7.04E-12
Total	1.85E-11	1.17E-10	6.37E-11	2.58E-11	2.95E-10	2.61E-10	5.01E-10	1.66E-11
Mass PGM (gr)	6.37E-11	2.6E-10	1.31E-10	8.41E-11	6.51E-10	5.122E-10	5.5E-10	7.34E-11

PGM Grain	B2	B3	B4.1-B4.2	B5	C1	C2	Total
Type	Pt-Pd-O	Pt-(Pd)-O	Pt-(Pd)-O	Sp	Pt-Pd-O	Pt-Pd-Cu-O	
Host	Gt	Gt	Gt	Gt, Sil	Gt, Sil	Gt, Sil	
Area (μm^2)	21.37	10.85	216.67	12.00	20.22	9.97	441.85
Area (cm^2)	2.14E-07	1.09E-07	2.17E-06	1.20E-07	2.02E-07	9.97E-08	4.42E-06
Thickness (cm)	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	
Volume (cm^3)	3.21E-11	1.63E-11	3.25E-10	1.80E-11	3.03E-11	1.50E-11	6.63E-10
n analysis	2	1	2	1	1	1	
%Pt	37.61	33.45	79.40	52.98	29.39	42.09	
%Pd	24.65	16.53	8.12	39.95	20.65	20.63	
%O	12.11	17.81	4.01	0.00	17.17	10.81	
density (g/cm^3)	9.24*	9.6*	10.27	10.78	9.24*	10.27	(*Average value)
	(Pt/Pd)O	(Pt/Pd)O ₂	PtO	Sp	(Pt/Pd)O	PtO	
Mass Pt (gr)	1.11E-10	5.23E-11	2.65E-09	1.03E-10	8.23E-11	6.464E-11	3.91E-09 (1)
Mass Pd (gr)	7.3E-11	2.58E-11	2.71E-10	7.75E-11	5.79E-11	3.168E-11	9.86E-10 (1)
Total	1.84E-10	7.81E-11	2.92E-09	1.8E-10	1.4E-10	9.633E-11	
Mass PGM (gr)	2.96E-10	1.56E-10	3.34E-09	1.94E-10	2.8E-10	1.536E-10	6.74E-09 (2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA	Thick.	Volume	d	Mass Others	
	% Area	% Area						cm^2
Pores	5	Pores	5	0.348	1.5E-04	5.22E-05	X	
Sulfides	12	Fy	8	0.5568	1.5E-04	8.35E-05	5.01	4.2E-04
		Ccp	2	0.1392	1.5E-04	2.09E-05	4.19	8.7E-05
		Po	2	0.1392	1.5E-04	2.09E-05	4.61	9.6E-05
Silicates	33	Amph	23	1.6008	1.5E-04	2.40E-04	3.11	7.5E-04
		Phyll	10	0.696	1.5E-04	1.04E-04	2.7	2.8E-04
PGM	6.35E-05	PGM	6.35E-05	4.42E-06	1.5E-04	6.63E-10		
Fe-Oxides	50	Goeth	25	1.74	1.5E-04	2.61E-04	3.8	9.9E-04
		Hem	10	0.696	1.5E-04	1.04E-04	5.3	5.5E-04
		Limon	15	1.044	1.5E-04	1.57E-04	3.6175	5.7E-04
	100			6.96				3.74E-03 (3)

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 3.74E-03**(4)**

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm^2)	Vol (cm^3)	Mass (gr)
2.9	2.4	1.50E-04	6.96	1.0E-03	3.7E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
1068.5	754	1.1E-06	7.5E-07		
Mass Pt (gr)	4.00E-09 (5)				
Mass Pd (gr)	2.82E-09 (5)				

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

Fe-Ox	Pt	gr	ppb	%
	Pd	8.47E-11	23	2.1
	Pd	1.84E-09	490	65.1
			(6)	

SAMPLE: J5A (LOWER GOSSAN)**(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample**

PGM Grain	A1	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	Total
Type	Pt-Pd-O	Pt-Pd-O	Pt-Pd-O	PtTe2	Pd-Pt-O	Pt-Pd-Fe-O	Pt-Pd-O	Fe-O-Pt	
Host	Gt	Gt	Gt	Py	Gt	Gt	Gt	Gt	
Area (μm^2)	3.19	4.52	1.82	51.83	7.00	205.59	35.63	70.97	380.53
Area (cm^2)	3.19E-08	4.52E-08	1.82E-08	5.18E-07	7.00E-08	2.06E-06	3.56E-07	7.10E-07	3.81E-06
Thickness (cm)	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	
Volume (cm^3)	4.78E-12	6.77E-12	2.73E-12	7.77E-11	1.05E-11	3.08E-10	5.34E-11	1.06E-10	5.71E-10
n analysis	1	1	1	4	1	3	1	3	
%Pt	27.19	27.74	28.62	35.5475	55.62	53.43	50.93	25.57333	
%Pd	17.09	16.29	10.7	0	44.37	19.06	10.08	3.275	
%O	30.06	29.79	27.04	0	0.00	20.19	15.91	27.24333	
density (g/cm3)	9.6*	9.6*	9.6*	10.4	10.4	11.82	10.27	11.82	(*Average value)
	(Pt/Pd)O2	(Pt/Pd)O2	(Pt/Pd)O2	PtTe ₂	PtTe ₂	PtO ₂	PtO	PtO ₂	
Mass Pt (gr)	1.25E-11	1.80E-11	7.49E-12	2.87E-10	6.07E-11	1.95E-09	2.80E-10	3.22E-10	2.9E-09 (1)
Mass Pd (gr)	7.84E-12	1.06E-11	2.80E-12	0.00E+00	4.85E-11	6.95E-10	5.53E-11	4.12E-11	8.6E-10 (1)
Total	2.03E-11	2.86E-11	1.03E-11	2.87E-10	1.09E-10	2.64E-09	3.35E-10	3.63E-10	
Mass PGM (gr)	4.59E-11	6.5E-11	2.62E-11	8.09E-10	1.09E-10	3.645E-09	5.49E-10	1.26E-09	6.5E-09 (2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm ²	Thick. cm	Volume cm ³	d g/cm ³	Mass Others	
	% Area	% Area					g	
Pores	10	Pores	5	0.351	1.5E-04	5.27E-05	X	
Sulfides	20	Py	10	0.702	1.5E-04	1.05E-04	5.01	5.3E-04
		Ccp	5	0.351	1.5E-04	5.27E-05	4.19	2.2E-04
		Po	5	0.351	1.5E-04	5.27E-05	4.61	2.4E-04
Silicates	20	Amph	15	1.053	1.5E-04	1.58E-04	3.11	4.9E-04
		Phyll	5	0.351	1.5E-04	5.27E-05	2.7	1.4E-04
PGM	5.42E-05	PGM	5.42E-05	3.81E-06	1.5E-04	5.71E-10		
Fe-Oxides	50	Goeth	25	1.755	1.5E-04	2.63E-04	3.8	1.0E-03
		Hem	15	1.053	1.5E-04	1.58E-04	5.3	8.4E-04
		Limon	10	0.702	1.5E-04	1.05E-04	3.6175	3.8E-04
	100			6.67			3.84E-03 (3)	

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 3.84E-03 (4)**(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)****Whole-rock data**

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
2.7	2.6	1.50E-04	7.02	1.1E-03	3.8E-03
Pt	Pd	Pt	Pd		
(ppb)	(ppb)	(gr)	(gr)		
1075	1585	1.1E-06	1.6E-06		
Mass Pt (gr)	4.13E-09 (5)				
Mass Pd (gr)	6.09E-09 (5)				

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

Fe-Ox	Pt	gr	ppb	%
		1.2E-09	311	28.9
	Pd	5.23E-09	1361	85.9

(6)

SAMPLE: J5B (LOWER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1.1-A1.3	A2.1-A2.5	A3	A4	A5 (5 frg)	A6	A7	A8	A9	Total
Type	Pt-Pd-O	Fe-O-Pt-Pd	Pt-Pd-Fe-O	Pd-Pt-(Fe-O)	Sp	Pt-Pd-O	Pd-Te-(Bi,Pt)-O	Pt-Fe-O	Fe-O-Pt-Pd	
Host	Gt (Qtz)	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt	Qtz	Gt	Gt	
Area (μm^2)	144.01	19.01	29.58	23.67	41.86	8.82	26.91	30.03	26.964	350.85
Area (cm^2)	1.44E-06	1.90E-07	2.96E-07	2.37E-07	4.19E-07	8.82E-08	2.69E-07	3.00E-07	2.70E-07	3.51E-06
Thickness (cm)	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	
Volume (cm^3)	2.16E-10	2.85E-11	4.44E-11	3.55E-11	6.28E-11	1.32E-11	4.04E-11	4.50E-11	4.04E-11	5.26E-10
n analysis	1	1	1	2	1	1	1	2	2	
%Pt	12.40	10.68	31.82	21.04	52.76	24.00	5.98	22.58	9.01	
%Pd	11.98	3.36	16.44	30.83	0.00	17.15	25.74	1.87	2.06	
%O	37.14	35.30	22.08	17.64	0.00	28.50	18.47	31.33	24.07	
density (g/cm ³)	9.6*	4.30	9.6*	9.6*	10.78	9.6*	9.5	11.82	4.3	(*Average value)
	(Pt/Pd) ₂ O ₂	Gt	(Pd/Pt) ₂ O ₂	(Pt/Pd) ₂ O ₂	Sp	(Pt/Pd) ₂ O ₂	PdBiTe-(O)	PtO ₂	Gt	
Mass Pt (gr)	2.57E-10	1.31E-11	1.36E-10	7.17E-11	3.57E-10	3.05E-11	2.29E-11	1.20E-10	1.57E-11	1.02E-09 (1)
Mass Pd (gr)	2.48E-10	4.12E-12	7.00E-11	1.05E-10	0.00E+00	2.18E-11	9.87E-11	9.96E-12	3.58E-12	5.62E-10 (1)
Total	5.06E-10	1.72E-11	2.06E-10	1.77E-10	3.57E-10	5.23E-11	1.22E-10	1.30E-10	1.93E-11	
Mass PGM (gr)	2.07E-09	1.23E-10	4.26E-10	3.408E-10	6.8E-10	1.27E-10	3.83416E-10	5.32E-10	1.74E-10	4.9E-09 (2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm ²	Thick. cm	Volume cm ³	d g/cm ³	Mass Others g
	% Area	% Area					
Pores	9	Pores	9	0.7308	1.5E-04	1.10E-04	X
Sulfides	22	Py	15	1.218	1.5E-04	1.83E-04	5.01
		Ccp	5	0.406	1.5E-04	6.09E-05	4.19
		Po	2	0.1624	1.5E-04	2.44E-05	4.61
Silicates	24	Amph	15	1.218	1.5E-04	1.83E-04	3.11
		Phyll	4	0.3248	1.5E-04	4.87E-05	2.7
PGM	4.32E-05	PGM	4.32E-05	3.508E-06	1.5E-04	5.26E-10	
Fe-Oxides	45	Goeth	30	2.436	1.5E-04	3.65E-04	3.8
		Hem	10	0.812	1.5E-04	1.22E-04	5.3
		Limon	5	0.406	1.5E-04	6.09E-05	3.6175
	100			7.71			4.24E-03 (3)

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 4.24E-03 (4)

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
2.9	2.8	1.50E-04	8.12	1.2E-03	4.2E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
1075	1585	1.1E-06	1.6E-06		

Mass Pt (gr) 4.55E-09 (5)**Mass Pd (gr) 6.71E-09 (5)**

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

Fe-Ox	gr		ppb	%
	Pt	Pd		
	3.53E-09	6.15E-09	833	77.5
			1452	91.6
			(6)	

SAMPLE: J7B (LOWER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1.1	A1.2	A2	A3	A4.1-A4.4	A5	A6
Type	Pt-(Pd)-O	Pt-(Pd)-Ni-O	Pt-Pd-Cu-O	Pt-Pd-Cu-(O)	Pt-Pd-Cu-O	Pt-Pd-(O)	(Pt,Pd)Te ₂
Host	Gt	BM-ox	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt
Area (µm ²)	48.09	8.39	66.64	135.78	55.73	206.15	73.98
Area (cm ²)	4.81E-07	8.39E-08	6.66E-07	1.36E-06	5.57E-07	2.06E-06	7.40E-07
Thickness (cm)	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04
Volume (cm ³)	7.21E-11	1.26E-11	1.00E-10	2.04E-10	8.36E-11	3.09E-10	1.11E-10
n analysis	2	1	2	2	4	2	3
%Pt	38.81	9.13	16.60	26.19	41.81	27.11	13.44
%Pd	3.99	1.65	33.59	26.80	3.81	26.30	13.00
%O	23.95	42.80	16.65	13.22	24.20	11.88	0.00
density (g/cm ³)	11.82	6.70	8.21*	9.24*	11.82	9.24*	9.77
	PT ₂	NI ₂	(Pd, Pt)O	(Pd,Pt)O	PT ₂	(Pt,Pd)O	(Pt,Pd) (Bi,Te) ₂
Mass Pt (gr)	3.31E-10	7.70E-12	1.36E-10	4.93E-10	4.13E-10	7.74E-10	1.46E-10
Mass Pd (gr)	3.40E-11	1.39E-12	2.76E-10	5.04E-10	3.77E-11	7.51E-10	1.41E-10
Total	3.65E-10	9.09E-12	4.12E-10	9.97E-10	4.51E-10	1.53E-09	2.87E-10
Mass PGM (gr)	8.52689E-10	8.42994E-11	8.20672E-10	1.88186E-09	9.8806E-10	2.86E-09	1.08419E-09

PGM Grain	A7	B1	B2	B3	B4-B9	Total
Type	(Pt,Pd)Te ₂	(Pt,Pd)Te ₂	(Pt,Pd)Te ₂	(Pt,Pd)Te ₂	Sp	
Host	Gt	Ccp	Gt,Sil	Ccp-Cc	Fy	
Area (µm ²)	25.02	19.389	55.705	17.602	19.7041152	732.18
Area (cm ²)	2.50E-07	1.94E-07	5.5705E-07	1.7602E-07	1.9704E-07	7.32E-06
Thickness (cm)	1.50E-04	1.50E-04	0.00015	0.00015	0.00015	
Volume (cm ³)	3.75E-11	2.91E-11	8.35575E-11	2.6403E-11	2.9556E-11	1.10E-09
n analysis	2	2	4	1	1	
%Pt	15.79	9.66	11.1825	10.61	54.57	
%Pd	13.28	11.29	11.4375	12.76	44	
%O	0.00	0.00	0	0	0	
density (g/cm ³)	9.77	9.77	9.77	9.77	10.78	
	(Pt,Pd) (Bi,Te) ₂	(Pt,Pd) (Bi,Te) ₂	(Pt,Pd) (Bi,Te) ₂	(Pt,Pd) (Bi,Te) ₂	Sp	
Mass Pt (gr)	5.79E-11	2.74E-11	9.13E-11	2.74E-11	1.74E-10	2.68E-09 (1)
Mass Pd (gr)	4.87E-11	3.21E-11	9.34E-11	3.29E-11	1.40E-10	2.09E-09 (1)
Total	1.07E-10	5.95E-11	1.85E-10	6.03E-11	3.14E-10	
Mass PGM (gr)	3.66668E-10	2.84146E-10	8.16357E-10	2.57957E-10	3.1862E-10	1.06E-08 (2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA	Thick.	Volume	d	Mass Others	
	% Area	% Area	cm ²	cm	cm ³	g/cm ³	g	
Pores	5	Pores	5	0.3125	1.5E-04	4.69E-05	X	
Sulfides	20	Py	15	0.9375	1.5E-04	1.41E-04	5.01	7.0E-04
		Ccp	2	0.125	1.5E-04	1.88E-05	4.19	7.9E-05
		Po	3	0.1875	1.5E-04	2.81E-05	4.61	1.3E-04
Silicates	30	Amph	15	0.9375	1.5E-04	1.41E-04	3.11	4.4E-04
		Phyll	10	0.625	1.5E-04	9.38E-05	2.7	2.5E-04
PGM	0.000117148	PGM	0.000117148	7.32177E-06	1.5E-04	1.10E-09		
Fe-Oxides	45	BM-Ox	10	0.625	1.5E-04	9.38E-05	3.8	3.6E-04
		Goeth	20	1.25	1.5E-04	1.88E-04	3.8	7.1E-04
		Hem	5	0.3125	1.5E-04	4.69E-05	5.3	2.5E-04
		Limon	5	0.31	0.00015	4.69E-05	3.6175	1.70E-04
	100		6				3.09E-03	

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 3.09E-03 (4)

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
2.5	2.5	1.50E-04	6.25	9.4E-04	3.1E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
1442.5	2057.5	1.4E-06	2.1E-06		
Mass Pt (gr)	4.46E-09 (5)				
Mass Pd (gr)	6.36E-09 (5)				

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

Fe-Ox	Pt	Pd	gr	ppb	%
			1.77777E-09	575	39.9
			4.26411E-09	1380	67.1
				(6)	

SAMPLE: J9A (LOWER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1	A2	A3	A4	A5 Relicts	A5 2 Ox	A6	B1	Total
Type	Sp	Sp	(Pt,Fe,Cu)	(O,Te)	Pt-O-(Pd)	Pt-Pd-(O)	Pt-Pd-O-Fe	Pd-Pt-O	Fe-O-Pt-Pd
Host	Gt±Sil	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt	Gt	
Area (µm ²)	89.72	183.64	21.59	31.60	83.20	167.74	276.06	53.09	906.63
Area (cm ²)	8.97E-07	1.84E-06	2.16E-07	3.16E-07	8.32E-07	1.68E-06	2.76E-06	5.31E-07	9.07E-06
Thickness (cm)	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04
Volume (cm ³)	1.35E-10	2.75E-10	3.24E-11	4.74E-11	1.25E-10	2.52E-10	4.14E-10	7.96E-11	1.28E-09
n analysis	2	2	1	2	6	6	6	2	
%Pt	56.65	56.09	70.43	35.93	49.65	23.75	23.47	21.995	
%Pd	0.00	0.00	0.00	14.45	23.41	23.22	26.23	19.52	
%O	0.00	0.00	7.76	20.89	9.17	21.73	22.13	24.31	
density (g/cm ³)	10.78	10.78	10.27	11.82	10.27*	9.6*	9.6*	9.6*	(*Average value)
	Sp	Sp	PtO	(Pt,Pd)O2	(Pt/Pd)O	(Pt/Pd)O2	(Pt/Pd)O2	(Pt/Pd)O2	
Mass Pt (gr)	8.22E-10	1.67E-09	2.34E-10	2.01E-10	6.36E-10	5.74E-10	9.33E-10	1.68E-10	5.23E-09 (1)
Mass Pd (gr)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.09E-11	3.00E-10	5.61E-10	1.04E-09	1.49E-10	2.13E-09 (1)
Total	8.22E-10	1.67E-09	2.34E-10	2.82E-10	9.36E-10	1.13E-09	1.98E-09	3.17E-10	
Mass PGM (gr)	1.45E-09	2.97E-09	3.33E-10	5.60E-10	1.28E-09	2.42E-09	3.98E-09	7.64E-10	1.37E-08 (2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA	Thick.	Volume	d	Mass Others	
	% Area	% Area	cm ²	cm	cm ³	g/cm ³	g	
Pores	5	Pores	5	0.3	1.5E-04	4.50E-05	X	
Sulfides	20	Py	15	0.9	1.5E-04	1.35E-04	5.01	6.8E-04
		Ccp	3	0.18	1.5E-04	2.70E-05	4.19	1.1E-04
		Po	2	0.12	1.5E-04	1.80E-05	4.61	8.3E-05
Silicates	25	Amph	15	0.9	1.5E-04	1.35E-04	3.11	4.2E-04
		Phyll	10	0.6	1.5E-04	9.00E-05	2.7	2.4E-04
PGM	1.51E-04	PGM	1.51E-04	9.07E-06	1.5E-04	1.36E-09		
Fe-Oxides	50	Goeth	30	1.8	1.5E-04	2.70E-04	3.8	1.0E-03
		Hem	15	0.9	1.5E-04	1.35E-04	5.3	7.2E-04
		Limon	5	0.3	1.5E-04	4.50E-05	3.6175	1.6E-04
	100			6.00			3.44E-03	

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 3.44E-03 (4)

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length	Width	High	Area	Vol	Mass
(cm)	(cm)	(cm)	(cm ²)	(cm ³)	(gr)
3	2	1.50E-04	6	9.0E-04	3.4E-03
Pt	Pd	Pt	Pd		
(ppb)	(ppb)	(gr)	(gr)		
1715	1138	1.7E-06	1.1E-06		
Mass Pt (gr)	5.90E-09	(5)			
Mass Pd (gr)	3.91E-09	(5)			

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

		gr	ppb	%
Fe-Ox	Pt	6.64E-10	193	11.3
	Pd	1.78E-09	518	45.5
			(6)	

MUESTRAS EN EL UPPER GOSSAN**SAMPLE: S02 (UPPER GOSSAN)**

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2)

Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A4	A3	Total	
Type	Pt-O	Pt-(Pd)-O		
Host	Gt	Gt		
Area (μm^2)	0.63	7.065	7.695	
Area (cm^2)	6.3E-09	7.1E-08	8E-08	
Thickness (cm)	1.5E-04	1.5E-04		
Volume (cm^3)	9.5E-13	1.1E-11	1E-11	
n analysis	1	1		
%Pt	30.81	27.72		
%Pd	0.00	3.86		
%O	35.93	31.43		
density (g/cm ³)	11.82	11.82		
	PtO ₂	PtO ₂		
Mass Pt (gr)	3.4E-12	3.5E-11	4E-11	(1)
Mass Pd (gr)	0	4.8E-12	5E-12	(1)
Total	3.8E-11	4.8E-12		
Mass PGM (gr)	1.1E-11	1.3E-10	1E-10	(2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm ²	Thick. cm	Volume cm ³	d g/cm ³	Mass Others g	
	% Area	% Area						
Pores	3	Pores	3	0.2349	1.5E-04	3.52E-05	X	
Sulfides	10	Py	3	0.2349	1.5E-04	3.52E-05	5.01	1.8E-04
		Ccp	5	0.3915	1.5E-04	5.87E-05	4.19	2.5E-04
		Po	2	0.1566	1.5E-04	2.35E-05	4.61	1.1E-04
Silicates	7	Amph	0	0	1.5E-04	0	3.11	0.0E+00
		Phyll	7	0.5481	1.5E-04	8.22E-05	2.75	2.3E-04
PGM	9.8E-07	PGM	1E-06	8E-08	1.5E-04	1.15E-11		
Fe-Oxides	80	Goeth	50	3.915	1.5E-04	5.9E-04	3.8	2.2E-03
		Hem	25	1.9575	1.5E-04	2.9E-04	5.3	1.6E-03
		Limon	5	0.3915	1.5E-04	5.87E-05	3.6175	2.1E-04
	100			7.83			4.76E-03	(3)

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 4.76E-03 (4)

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
2.9	2.7	1.50E-04	7.83	1.2E-03	4.8E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
382	742.5	3.8E-07	7.4E-07		
Mass Pt (gr)	1.8E-09	(5)			
Mass Pd (gr)	3.5E-09	(5)			

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

Fe-Ox	Pt	gr	ppb	%
	Pt	1.8E-09	373.98	97.9
	Pd	3.5E-09	741.48	99.9
			(6)	

SAMPLE: S03 (UPPER GOSSAN)**(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample**

PGM Grain	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Total	
Type	Pt-Pd-O	Pt-Pd-O	Pt-Pd-O	Pt-Pd-O	Pt-O(Pd)	Pt-O(Pd)		
Host	Gt	Gt, Sil	Gt	Gt, Sil	Gt, Hem	Gt		
Area (μm^2)	20.92	21.192	52.148	62.755	49.409	23.959	230.383	
Area (cm^2)	2.1E-07	2.1E-07	5.2E-07	6.3E-07	4.9E-07	2.4E-07	2.3E-06	
Thickness (cm)	1.5E-04	1.5E-04	1.5E-04	1.5E-04	1.5E-04	1.5E-04		
Volume (cm^3)	3.1E-11	3.2E-11	7.8E-11	9.4E-11	7.4E-11	3.6E-11	3.5E-10	
n analysis	2	1	3	2	4	3		
%Pt	26.36	16.21	14.40	24.25	23.03	20.63		
%Pd	26.42	17.30	15.10	26.21	9.47	3.37		
%O	17.77	26.78	26.77	18.98	25.41	31.43		
density (g/cm^3)	9.6*	9.6*	9.6*	9.6*	11.82	11.82		(* Average value)
	(Pt/Pd) O_2	(Pt/Pd) O_2	(Pt/Pd) O_2	(Pt/Pd) O_2	Pt O_2	Pt O_2		
Mass Pt (gr)	7.9E-11	4.9E-11	1.1E-10	2.2E-10	2E-10	8.8E-11	7.5E-10	(1)
Mass Pd (gr)	8E-11	5.3E-11	1.1E-10	2.4E-10	8.3E-11	1.4E-11	5.8E-10	(1)
Total	1.6E-10	1.0E-10	2.2E-10	4.6E-10	2.8E-10	1.0E-10		
Mass PGM (gr)	3E-10	3.1E-10	7.5E-10	9E-10	8.8E-10	4.2E-10	3.6E-09	(2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm^2	Thick. cm	Volume cm^3	d g/cm^3	Mass	
	% Area	% Area					Others g	
Pores	5	Pores	5	0.32	1.5E-04	4.8E-05	X	
Sulfides	15	Py	10	0.64	1.5E-04	9.6E-05	5.01	4.8E-04
		Ccp	5	0.32	1.5E-04	4.8E-05	4.19	2.0E-04
		Po	5	0.32	1.5E-04	4.8E-05	4.61	2.2E-04
Silicates	5	Amph	3	0.192	1.5E-04	2.9E-05	3.11	8.9E-05
		Phyll	2	0.128	1.5E-04	1.9E-05	2.8	5.4E-05
PGM	3.6E-05	PGM	3.6E-05	2.3E-06	1.5E-04	3.5E-10		
Fe-Oxides	75	Goeth	50	3.2	1.5E-04	4.8E-04	3.8	1.8E-03
		Hem	12	0.768	1.5E-04	1.2E-04	5.3	6.1E-04
		Limon	3	0.192	1.5E-04	2.9E-05	3.6175	1.0E-04
	100			6.08			3.59E-03	(3)

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 3.59E-03 (4)**(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)****Whole-rock data**

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm^2)	Vol (cm^3)	Mass (gr)
3.2	2	1.50E-04	6.4	9.6E-04	3.6E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
784	868	7.8E-07	8.7E-07		
Mass Pt (gr)		2.81E-09	(5)		
Mass Pd (gr)		3.11E-09	(5)		

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

		gr	ppb	%
Fe-Ox	Pt	2.07E-09	576	73.5
	Pd	2.5E-09	706	81.4
			(6)	

SAMPLE: K1A (UPPER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1	Total	
Type	Pd-Pt-Fe-O		
Host	Gt		
Area (μm^2)	63.135	63.135	
Area (cm^2)	6.31E-07	6.3E-07	
Thickness (cm)	1.5E-04		
Volume (cm^3)	9.47E-11	9.5E-11	
n analysis	4		
%Pt	15.75		
%Pd	41.32		
%O	18.63		
density (g/cm ³)	7.38		
	Pd O ₂		
Mass Pt (gr)	1.1E-10	1.1E-10	(1)
Mass Pd (gr)	2.89E-10	2.9E-10	(1)
Total	4.0E-10		
Mass PGM (gr)	6.99E-10	7E-10	(2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm ²	Thick. cm	Volume cm ³	d g/cm ³	Mass Others g	
	% Area	% Area						
Pores	5	Pores	5	0.35	1.5E-04	5.3E-05	X	
Sulfides	10	Py	6	0.42	1.5E-04	6.3E-05	5.01	3.2E-04
		Ccp	2	0.14	1.5E-04	2.1E-05	4.19	8.8E-05
		Po	2	0.14	1.5E-04	2.1E-05	4.61	9.7E-05
Silicates	20	Amph	15	1.05	1.5E-04	0.00016	3.11	4.9E-04
		Phyll	5	0.35	1.5E-04	5.3E-05	2.7	1.4E-04
PGM	9.02E-06	PGM	9E-06	6.3E-07	1.5E-04	9.5E-11		
Fe-Oxides	65	Goeth	40	2.8	1.5E-04	4.2E-04	3.8	1.6E-03
		Hem	20	1.4	1.5E-04	2.1E-04	5.3	1.1E-03
		Limon	5	0.35	1.5E-04	5.3E-05	3.6175	1.9E-04
	100		7					4.03E-03
								(3)

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 4.03E-03 (4)

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
3.5	2	1.50E-04	7	1.1E-03	4.0E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
1762.5	823.5	1.8E-06	8.2E-07		
Mass Pt (gr)		7.1E-09	(5)		
Mass Pd (gr)		3.3E-09	(5)		

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

		gr	ppb	%
Fe-Ox	Pt	7E-09	1735	98.5
	Pd	3E-09	752	91.3
			(6)	

SAMPLE: K1B (UPPER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1-A4	A5	A6	Total	
Type	Pd-O-Fe	Pd-O-Fe	Pd-Fe-O		
Host	Gt	Gt	Gt		
Area (μm^2)	86.7456	15.7664	6.8145	109.327	
Area (cm^2)	8.7E-07	1.6E-07	6.8E-08	1.1E-06	
Thickness (cm)		1.5E-04	1.5E-04		
Volume (cm^3)	1.3E-10	2.4E-11	1E-11	1.6E-10	
n analysis	1	1	1		
%Pt	7.62	4.79	4.31		
%Pd	23.07	31.09	37.02		
%O	26.36	20.08	19.81		
density (g/cm^3)	7.38	7.38	7.38		
	PdO ₂	PdO ₂	PdO ₂		
Mass Pt (gr)	7.3E-11	8.4E-12	3.3E-12	8.5E-11	(1)
Mass Pd (gr)	2.2E-10	5.4E-11	2.8E-11	3.04E-10	(1)
Total	2.9E-10	6.3E-11	3.1E-11		
Mass PGM (gr)	9.6E-10	1.7E-10	7.5E-11	1.21E-09	(2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm ²	Thick. cm	Volume cm ³	d g/cm ³	Mass Others g	
	% Area	% Area						
Pores	5	Pores	5	0.3	1.5E-04	4.5E-05	X	
Sulfides	10	Py	6	0.36	1.5E-04	5.4E-05	5.01	2.7E-04
		Ccp	2	0.12	1.5E-04	1.8E-05	4.19	7.5E-05
		Po	2	0.12	1.5E-04	1.8E-05	4.61	8.3E-05
Silicates	20	Amph	15	0.9	1.5E-04	0.00014	3.11	4.2E-04
		Phyll	5	0.3	1.5E-04	4.5E-05	2.7	1.2E-04
PGM	1.8E-05	PGM	1.8E-05	1.1E-06	1.5E-04	1.6E-10		
Fe-Oxides	65	Goeth	40	2.4	1.5E-04	3.6E-04	3.8	1.4E-03
		Hem	20	1.2	1.5E-04	1.8E-04	5.3	9.5E-04
		Limon	5	0.3	1.5E-04	4.5E-05	3.6175	1.6E-04
	100		6				3.45E-03	
							(3)	

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 3.45E-03**(4)**

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
3	2	1.50E-04	6	9.0E-04	3.5E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
1762.5	823.5	1.8E-06	8.2E-07		
Mass Pt (gr)		6.1E-09	(5)		
Mass Pd (gr)		2.8E-09	(5)		

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

		gr	ppb	%
Fe-Ox	Pt	6.00E-09	1738	98.6
	Pd	2.54E-09	736	89.3

(6)

SAMPLE: K5 (UPPER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1	A2	Total	
Type	Pd-(Te-Bi)- Sp			
Host	Gt	Gt, Sil		
Area (μm^2)	7.5	20.7	28.2	
Area (cm^2)	7.5E-08	2.1E-07	2.8E-07	
Thickness (cm)	1.5E-04	0.00015		
Volume (cm^3)	1.13E-11	3.1E-11	4.2E-11	
n analysis	1	1		
%Pt	0.00	52.62		
%Pd	50.19	0		
%O	15.78	0		
density (g/cm3)	8.21	10.78		
	PdO	Sp		
Mass Pt (gr)	0	1.8E-10	1.8E-10	(1)
Mass Pd (gr)	4.64E-11	0	4.6E-11	(1)
Total	4.6E-11	1.8E-10		
Mass PGM (gr)	9.24E-11	3.3E-10	4.3E-10	(2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm ²	Thick. cm	Volume cm ³	d g/cm ³	Mass	
	% Area	% Area					Others g	
Pores	1	Pores	1	0.064	1.5E-04	9.6E-06	X	
Sulfides	5	Py	1	0.064	1.5E-04	9.6E-06	5.01	4.8E-05
		Ccp	2	0.128	1.5E-04	1.9E-05	4.19	8.0E-05
		Po	2	0.128	1.5E-04	1.9E-05	4.61	8.9E-05
Silicates	20	Amph	15	0.96	1.5E-04	0.00014	2.99	4.3E-04
		Phyll	5	0.32	1.5E-04	4.8E-05	2.75	1.3E-04
PGM	4.41E-06	PGM	4.4E-06	2.8E-07	1.5E-04	4.2E-11		
Fe-Oxides	74	Goeth	54	3.456	1.5E-04	5.2E-04	3.8	2.0E-03
		Hem	10	0.64	1.5E-04	9.6E-05	5.3	5.1E-04
		Limon	10	0.64	1.5E-04	9.6E-05	3.6175	3.5E-04
	100			6.4				3.60E-03
								(3)

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 3.60E-03 (4)

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
3.2	2	1.50E-04	6.4	9.6E-04	3.6E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
227.5	1302.5	2.3E-07	1.3E-06		
Mass Pt (gr)		8.2E-10	(5)		
Mass Pd (gr)		4.7E-09	(5)		

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

		gr	ppb	%
Fe-Ox	Pt	6.4E-10	179	78.5
	Pd	4.6E-09	1290	99.0
			(6)	

SAMPLE: K8B (UPPER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1	Total	
Type	Pt-Pd-(O)		
Host	Gt		
Area (μm^2)	200.632	200.632	
Area (cm^2)	2.01E-06	2.01E-06	
Thickness (cm)	1.5E-04		
Volume (cm^3)	3.01E-10	3.01E-10	
n analysis	2		
%Pt	39.39		
%Pd	28.07		
%O	4.40		
density (g/cm3)	9.24*	(*Average value)	
	Pt/PdO		
Mass Pt (gr)	1.1E-09	1.1E-09	(1)
Mass Pd (gr)	7.8E-10	7.8E-10	(1)
Total	1.9E-09		
Mass PGM (gr)	2.78E-09	2.8E-09	(2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm ²	Thick. cm	Volume cm ³	d g/cm ³	Mass Others g	
	% Area	% Area						
Pores	5	Pores	5	0.3	1.5E-04	4.5E-05	X	
Sulfides	15	Py	15	0.9	1.5E-04	0.00014	5.01	6.8E-04
		Ccp	3	0.18	1.5E-04	2.7E-05	4.19	1.1E-04
		Pb	2	0.12	1.5E-04	1.8E-05	4.61	8.3E-05
Silicates	20	Amph	15	0.9	1.5E-04	1.35E-04	3.11	4.2E-04
		Phyll	10	0.6	1.5E-04	9.00E-05	2.75	2.5E-04
PGM	3.34E-05	PGM	3.3E-05	2E-06	1.5E-04	3E-10		
Fe-Oxides	60	Goeth	30	1.8	1.5E-04	2.7E-04	3.8	1.0E-03
		Hem	15	0.9	1.5E-04	1.4E-04	5.3	7.2E-04
		Limon	5	0.3	1.5E-04	4.5E-05	3.6175	1.6E-04
	100		6					3.44E-03
								(3)

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 3.44E-03 (4)

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
2.4	2.5	1.50E-04	6	9.0E-04	3.4E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
714.5	994	7.1E-07	9.9E-07		
Mass Pt (gr)		2.5E-09	(5)		
Mass Pd (gr)		3.4E-09	(5)		

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

		gr	ppb	%
Fe-Ox	Pt	1.4E-09	396	55.5
	Pd	2.6E-09	767	77.2
			(6)	

SAMPLE: K9B (UPPER GOSSAN)

(1) Mass of Pt and Pd from PGM and (2) Mass of all PGM in the sample

PGM Grain	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Total	
Type	Pt-Pd-Fe-O	Pt-Pd-Fe-O	Pt-Pd-Fe-O	Pt-Pd-Fe-O	Pt-Bi-Te-Pd-O	Sp		
Host	Gt	Hem	Gt	Gt	Gt	Gt		
Area (μm^2)	101.15	53.8652	46.786	22.1464	116.64	7.3	347.8876	
Area (cm^2)	1.01E-06	5.39E-07	4.68E-07	2.21E-07	1.17E-06	7.30E-08	3.48E-06	
Thickness (cm)	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04		
Volume (cm^3)	1.52E-10	8.08E-11	7.02E-11	3.32E-11	1.75E-10	1.10E-11	5.22E-10	
n analysis	1	1	1	1	1	1		
%Pt	21.00	21.24	22.86	18.52	24.97	50.07		
%Pd	11.53	6.14	20.48	6.57	7.48	49.93		
%O	20.32	22.28	19.88	20.53	16.37	0.00		
density (g/cm ³)	11.81	11.81	9.6	11.81	9.5	10.78		
	PtO ₂	PtO ₂	(Pt,Pd)O ₂	PtO ₂	PdBiTe	Sp		
Mass Pt (gr)	1.10E-09	3.76E-10	2.03E-10	1.54E-10	7.27E-11	4.15E-10	1.28E-09	(1)
Mass Pd (gr)	7.80E-10	2.07E-10	5.86E-11	1.38E-10	2.58E-11	1.24E-10	6.12E-10	(1)
Total	1.88E-09	5.83E-10	2.61E-10	2.92E-10	9.84E-11	5.39E-10		
Mass PGM (gr)	1.79E-09	9.54E-10	6.74E-10	3.92E-10	1.66E-09	1.18E-10	5.59E-09	(2)

(3) Mass of "other lithologies" and (4) Total mass of the whole-sample

	Area of the components		AREA cm ²	Thick. cm	Volume cm ³	d g/cm ³	Mass Others	
	% Area	% Area					g	
Pores	7	Pores	7	0.6216	1.5E-04	9.32E-05	X	
Sulfides	15	Py	13	1.1544	1.5E-04	1.73E-04	5.01	8.7E-04
		Ccp	1	0.0888	1.5E-04	1.33E-05	4.19	5.6E-05
		Pb	1	0.0888	1.5E-04	1.33E-05	4.61	6.1E-05
Silicates	13	Amph	7	0.6216	1.5E-04	9.32E-05	2.94	2.7E-04
		Phyll	6	0.5328	1.5E-04	7.99E-05	2.75	2.2E-04
PGM	3.92E-05	PGM	3.92E-05	3.48E-06	1.5E-04	5.22E-10		
Fe-Oxides	65	Goeth	48	4.2624	1.5E-04	6.39E-04	3.8	2.4E-03
		Hem	12	1.0656	1.5E-04	1.60E-04	5.3	8.5E-04
		Limon	5	0.444	1.5E-04	6.66E-05	3.6175	2.4E-04
	100			8.880003			5.00E-03	(3)

Mass sample=Mass PGM+ Mass others

Mass sample= 5.00E-03**(4)**

(5) Pt and Pd content in the whole-rock (geochemical analysis)

Whole-rock data

Length (cm)	Width (cm)	High (cm)	Area (cm ²)	Vol (cm ³)	Mass (gr)
3.7	2.4	1.50E-04	8.88	1.3E-03	5.0E-03
Pt (ppb)	Pd (ppb)	Pt (gr)	Pd (gr)		
384	639	3.8E-07	6.4E-07		
Mass Pt (gr)	1.92E-09	(5)			
Mass Pd (gr)	3.19E-09	(5)			

(6) Pt and Pd dispersal through Fe-oxides

		gr	ppb	%
Fe-Ox	Pt	6.4E-10	128	33.3
	Pd	2.6E-09	516	80.8

(6)

REFERENCIAS

- CHRISTY AG, CLARK SM (1995) Structural behavior of palladium (II) oxide and a palladium suboxide at high pressure: An energy-dispersive x-ray-diffraction study. *Physical Review, Section B: Condensed Matter* **52**: 9259-9265.
- GALLONI EE, ROFFO AE Jr (1941) The Crystalline Structure of Pt₃O₄. *Journal of Chemical Physics*, New York, **9**: 875-877.
- GRANDE B, MÜLLER BUSCHBAUM HK (1977) Ein Beitrag zu Verbindungen vom Typ Me x Pt₃O₄. *J Inorganic and Nuclear Chem* **39**: 1084-1085.
- KUMAR J, SAXENA R (1989) Formation of NaCl- and Cu₂O- type oxides of platinum and palladium on carbon and alumina support films. *Journal of the Less-Common Metals* **147**: 59-71.
- MULLER O, ROY R (1968) Formation and Stability of the Platinum and Rhodium Oxides at High Oxygen Pressures and the Structures of Pt₃O₄, b-PtO₂ and RhO₂. *Journal of the Less-Common Metals* **16**: 129-146.
- RANGE KJ, RAU F, KLEMENT U, HEYNS AM (1987) β-PtO₂: High pressure synthesis of single crystals and structure refinement. *Materials Research Bulletin* **22**: 1541-1547.
- SHAPLYGIN IS, APARNIKOV GL, LAZAREV VB (1978) Preparation of Palladium Dioxide at High Pressure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, translated from Zhurnal Neorganicheskoi Khimii **23**:488-490.

When all the parts of the puzzle start to look like they fit

Then I must remember, there'll be days like this...

V. M. (1995)

