

## LOS YACIMIENTOS DE PIRITA DE LA CUENCA DE CAMEROS

ALONSO-AZCÁRATE, J.<sup>1</sup>, RODAS, M.<sup>2</sup>,  
BOTTRELL, S.H.<sup>3</sup> Y MAS, J.R.<sup>4</sup>

## RESUMEN

Las mineralizaciones de pirita de la Cuenca de Cameros son mundialmente conocidas debido a la calidad de sus ejemplares. Estos yacimientos son singulares a nivel mundial por la perfección y tamaño de los cristales de pirita así como por las morfologías tan variadas de sus cristales. Las mineralizaciones se encuentran situadas en el sector oriental de la cuenca. La génesis de estas mineralizaciones esta relacionada con el metamorfismo hidrotermal que afectó a los materiales de este sector. El hierro para la formación de las piritas procede de la desestabilización de las cloritas sedimentarias de los propios sedimentos que albergan las mineralizaciones, las cuales mediante un proceso de sulfurización liberan el hierro necesario para formar los cristales de pirita. El azufre procede de dos fuentes: la rotura térmica de la pirita de los sedimentos de la cuenca y la reducción termoquímica de sulfatos sedimentarios. Las piritas aparecen en niveles lutíticos siempre en contacto con capas de arenisca, las cuales actuaron durante el metamorfismo como acuíferos transportando fluidos calientes con azufre. La interacción de estos fluidos con los niveles lutíticos, vía una serie de fracturas hidrolásticas presentes en los niveles lutíticos, produjo la formación de los cristales de pirita. Las variaciones morfológicas de los cristales de pirita van a estar relacionadas con la disponibilidad de azufre de los sedimentos de la zona. Por un lado, los yacimientos con morfologías de alta sobresaturación se encuentran en sedimentos fluvio-deltaicos con altas concentraciones de pirita sedimentaria y sulfatos. Por otro lado, las morfologías de baja sobresaturación aparecen en facies sedimentarias de tipo meandriforme, donde la disponibilidad de azufre es menor.

Palabras clave: pirita, metamorfismo hidrotermal, isótopos de azufre, flujo de fluidos, morfología cristalina, cuenca de Cameros; España.

---

1. Facultad de Ciencias del Medio Ambiente. Fábrica de Armas. Universidad de Castilla-La Mancha. 45071-Toledo. Spain

2. Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain.

3. Department of Earth Sciences, University of Leeds, Leeds LSJ 9JT, England.

4. Departamento de Estratigrafía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid e Instituto de geología Económica del C.S.I.C., Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain.

*The low-grade metasediments of the Cameros basin, NE Spain, host a number of deposits of spectacular quality pyrite crystals. The deposits were formed at, or close to, the peak of metamorphism and are always related to sandstone units in the mainly lutitic sequence. Iron remained immobile and conservative, pyrite-iron being derived by sulphidation of chlorite in the host metapelites. Reduced sulphur however, was supplied from two external sources: thermochemical reduction of sulphate and release of sulphur during metamorphism of sedimentary sulphides. These sources provided isotopically heavy and light sulphur, respectively, with variation in pyrite isotopic composition between different deposits resulting from differences in their relative importance at each site. During metamorphism the sandstone units acted as aquifers, carrying the sulphidic pore-waters to locations where permeability provided by syndepositional fractures allowed its interaction with the metapelites. Morphological variation on pyrite crystals is related to changes in sedimentary sulphur availability and metamorphic fluids chemistry. High supersaturation morphologies are related to fluvio-deltaic sedimentary facies with high concentrations of sedimentary pyrite and sulphates. Moreover, reactions involving sulphate during metamorphism may have modified fluid chemistry, which would also act to produce higher degrees of pyrite saturation in fluids. Low supersaturation morphologies appears in meandriform sedimentary facies where the availability of sulphur is low.*

*Key words: pyrite, hydrothermal metamorphism, sulphur isotopes, fluid flow, crystal morphology, Cameros Basin; Spain.*

## 0. INTRODUCCIÓN

La Cuenca de Cameros es una zona de interés geológico desde muchos puntos de vista, su sedimentología, tectónica, restos paleontológicos así como el modelo genético de formación de la cuenca, constituyen elementos de interés los cuales han sido objeto de estudio por múltiples investigadores, tanto nacionales como de otros países, en las últimas décadas. Una de las características más espectaculares de la geología de la Cuenca de Cameros es la presencia de múltiples mineralizaciones de pirita en su zona oriental, cuyos ejemplares podemos encontrarlos en los mejores museos y colecciones privadas del mundo. Estas mineralizaciones han sido objeto de estudio por diferentes investigadores pero sólo hace pocos años se conocen los mecanismos de formación de las mismas.

La primera referencia histórica sobre los cristales de pirita de la Cuenca de Cameros es de Torrubia (1754). Este autor relata como los cubos de pirita, algunos muy grandes, procedentes de zonas cercanas a Ágreda, localidad muy próspera en aquella época, se llevaban hasta Madrid para ser vendidos a bajo precio en diferentes puntos de la ciudad. Más tarde, Palacios (1882) señala la presencia de abundantes cristales de pirita en la provincia de Soria y relaciona su génesis con procesos de «desoxidación de sulfatos por materia orgánica». Las diferentes morfologías que aparecen en las distintas mineralizaciones según este autor estarían controladas por el tipo de roca caja que presenta la mineralización. En el pasado siglo, Calderón (1910) menciona la existencia de numerosas mineralizaciones de pirita en los materiales Wealdenses de las provincias de Soria y La Rioja y señala las variedades morfológicas que presentan. Font-Altaba (1963) también estudió una serie de

cristales deformados de pirita procedentes de Fuente Valoria, indicando que esta deformación se debe a irregularidades en su crecimiento y no al efecto de presiones dirigidas. Este autor señala que las piritas presentan un origen sedimentario relacionado con condiciones reductoras en un ambiente de deposición lacustre. Poco después Arnold et al., (1977) indican que estas piritas se encuentran alojadas en materiales volcánicos de tipo basaltos alcalinos y en los niveles carbonáticos encajados en ellos y apuntan que las morfologías que presentan están condicionadas por un *stress* diferencial importante durante su crecimiento. El origen del azufre según estos autores sería biogénico o mantélico. En las memorias de las hojas geológicas escala 1:50.000 de Ágreda y Cervera del Río Alhama, Rey et al., (1981) y Durántez et al., (1982) señalan la existencia de diversos yacimientos de pirita, los cuales se utilizan con fines ornamentales, indicando que estos sulfuros de hierro tienen un claro origen *sinsedimentario*, formados posiblemente a partir de soluciones coloidales en un régimen fuertemente reductor. Por último, Calvo et al., (1989) realizan una breve descripción de las características de los principales yacimientos de la cuenca y relacionan su origen con la descomposición de materia orgánica en ambiente reductor.

Como puede apreciarse, los trabajos sobre los yacimientos de pirita en los últimos tres siglos han sido múltiples, dando a los yacimientos orígenes muy variados, desde sedimentario a volcánico!, aunque en ninguno de ellos se realizó un estudio sistemático integrando datos sedimentológicos, petrográficos, mineralógicos y geoquímicos.

Más recientemente Alonso-Azcárate (1997) y Alonso-Azcarate et al. (1995, 1999a, 1999b, 2001) realizan un estudio sistemático de las mineralizaciones de la cuenca interpretando su génesis dentro del modelo de generación y evolución de la cuenca, relacionando la formación de los cristales de pirita con el metamorfismo hidrotermal que afectó a ésta. Es sobre este modelo sobre el que vamos a realizar la descripción e interpretación de los yacimientos de pirita de la Cuenca de Cameros.

## 1. ENCUADRE GEOLÓGICO

La Cuenca de Cameros está situada en el extremo noroccidental de la Cordillera Ibérica (Fig. 1), estando limitada por las cuencas terciarias del Ebro al N y E y del Duero al W y S. La cuenca puede ser dividida en dos subcuencas de morfología romboidal, Cameros W y Cameros E, siendo en esta última en la que se centra este estudio.

Según el modelo de Mas et al., (1993) y Guimerà et al., (1995) las características geológicas de la cuenca corresponden a las de una cuenca de rampa extensional (Mas et al., 1993; Guimerà et al., 1995). Este tipo de cuencas fue propuesto por primera vez como modelo teórico por McClay (1990) y Roure et al. (1992).

La Cuenca de Cameros es atípica con respecto a las otras cuencas del rifting Ibérico desarrollado a lo largo del Jurásico superior-Cretácico inferior. Durante su formación y relleno, la cuenca presentó una elevada velocidad de subsidencia y tasa de sedimentación, lo que dió lugar a una serie sedimentaria muy potente, acu-

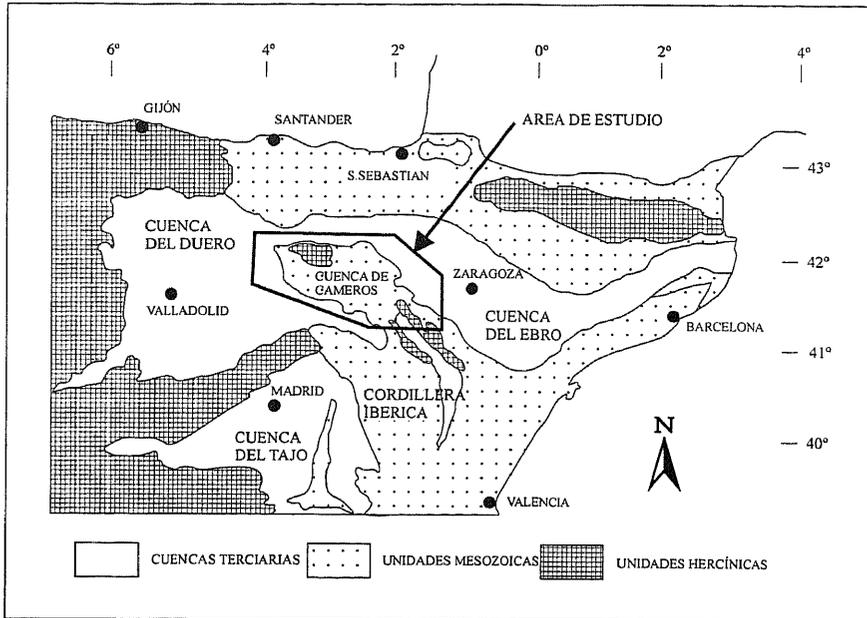


Figura 1. Localización de la cuenca de Cameros.

mulándose un espesor vertical de sedimentos de aproximadamente 5000 m. Estos representan hasta 9000 m de registro estratigráfico en el sentido de desplazamiento de los depocentros de las sucesivas secuencias de depósito entre el Titónico y el Albiense inferior (Mas et al., 1993). La cuenca estaba configurada con una paleotopografía con pendiente inclinada hacia el NE, de modo que los aportes procedían fundamentalmente del SW (Macizo Ibérico), como indican las paleocorrientes generales de la cuenca (Mas et al., 1997).

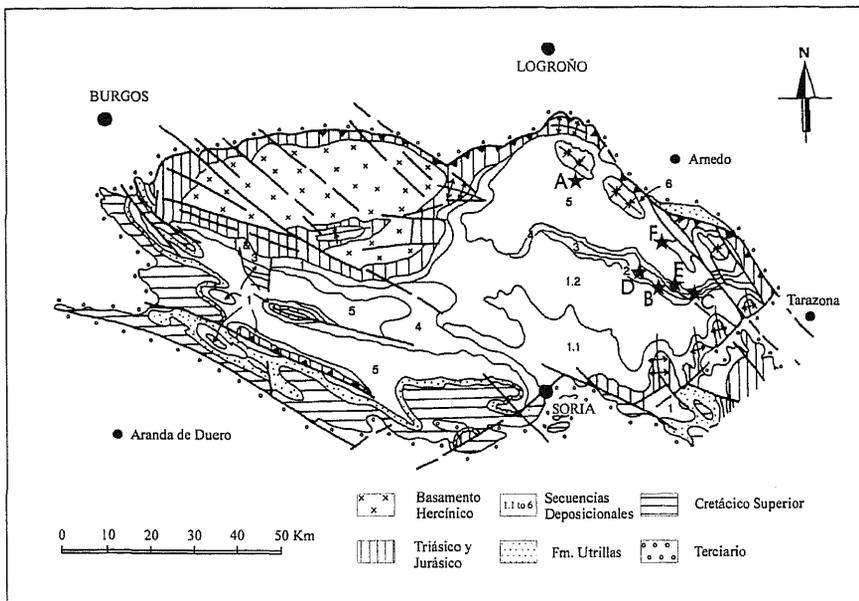
Por otro lado, la Cuenca de Cameros es la única de la Cadena Ibérica en la que parte de sus materiales estuvieron afectados por un metamorfismo de bajo grado que alcanzó la zona del cloritoide en las áreas depocentrales. Casquet et al., (1992), Barrenechea (1994), Barrenechea et al., (1995) y Alonso-Azcárate et al., (1995) consideran este metamorfismo de carácter hidrotermal. Se obtienen edades que oscilan entre los 108 a 86 Ma para el metamorfismo, basándose en dataciones de ilitas autígenicas, siendo estas edades claramente posteriores al relleno de la cuenca. Anteriormente, Goldberg et al., (1988) obtuvieron edades para el metamorfismo coincidentes con las anteriores de  $99.5 \pm 2.2$  M.a.

La megasecuencia de relleno de la Cuenca de Cameros puede ser subdividida en seis secuencias deposicionales (SD) (Fig. 2): SD1: Titónico-Berriasiense; SD2: Berriasiense terminal; SD3: Hauteriviense superior- Barremiense; SD4: Barremiense; SD5: Barremiense superior-Aptiense inferior y SD6: Aptiense superior-Albiense inferior. Todas estas megasecuencias están compuestas fundamentalmente por materia-

les continentales de carácter fluvio-lacustre con sólo muy esporádicas incursiones marinas (Mas et al., 1993).

Posteriormente la compresión terciaria produjo la inversión total de la cuenca (Guimerà et al., 1995; Casas-Sainz et al., 1998; Gil Imaz, 2001). Esta tectónica alpina afectó de diferente manera a las distintas partes de la cuenca, de manera que las zonas interiores de la cobertera mesozoica se comportaron como un bloque rígido, sufriendo poca deformación. Por el contrario, en los bordes la deformación fue más intensa resolviéndose como importantes cabalgamientos con despegues a favor del Keuper (Guimerà et al., 1990; Mas et al., 1991; Casas et al., 1992; Alonso et al., 1993). La Cuenca de Cameros forma parte actualmente de una lámina de cabalgamiento junto con los materiales de la Sierra de la Demanda y otras áreas cercanas como los alrededores del Moncayo. La lámina se encuentra desplazada hacia el N hasta un máximo de unos 30 km (Guimerà et al., 1990; Mas et al., 1993; Guimerà et al., 1995) sobre los materiales terciarios de las cuencas del Ebro y del Duero, presentando una longitud de unos 150 km y una orientación E-O. Al sur de la cuenca, el contacto con la Cuenca de Almazán se resuelve con un sistema imbricado de cabalgamientos y pliegues de propagación (Platt, 1989; Mas et al., 1993; Guimerà et al., 1995) con una extensión similar a la del sector norte.

Los sedimentos que contienen las mineralizaciones fueron depositados en dos ambientes sedimentarios diferentes. Los sedimentos donde encajan las mineralizaciones de Ambasaguas y Arroyo Canadillas (Fig.2) fueron depositados en llanuras



**Figura 2.** Mapa geológico detallado de la cuenca de Cameros con la localización de los yacimientos de pirita. A: Munilla; B: Valdenegrillos; C: Navajún; D: Valoria; E: Valdeperillos; F: Ambasaguas-A. Canadillas. (Modificada de Alonso-Azcárate, 1997).

deltaicas con frecuentes episodios lacustres, los cuales se caracterizan por la presencia de contenidos relativamente altos de materia orgánica y minerales de hierro reactivos. En estos sedimentos lacustres encontramos cantidades variables de pirita sedimentaria, así como la de sulfatos sedimentarios (yeso). Por otro lado, las mineralizaciones de Navajún, Valdeperillos, Valdenegrillos, Valoria y Munilla (Fig. 2) encajan en sedimentos depositados en sistemas fluviales de tipo meandriforme, caracterizados por presentar contenidos bajos en pirita sedimentaria y sulfatos.

## 2. DESCRIPCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES

Existen numerosas mineralizaciones de pirita en todo el sector oriental de la cuenca de Cameros, de las que se seleccionaron ocho para su estudio (Fig 2). Se han elegido los depósitos más importantes en cuanto al volumen de mineralización, o que presentaran alguna característica particular que los diferenciase del resto.

Las mineralizaciones de pirita aparecen exclusivamente en el sector oriental de la cuenca dentro de lutitas afectadas por metamorfismo hidrotermal de bajo grado. Aunque todas las secuencias deposicionales presentan pequeñas mineralizaciones de pirita, los depósitos mayores están localizados en las secuencias deposicionales 4 y 5 (Fig 2).

Las mineralizaciones se localizan en niveles lutíticos los cuales presentan siempre a techo potentes niveles de areniscas. Los niveles de arenisca raramente contienen cristales de pirita. Ocasionalmente es posible encontrar pequeñas mineralizaciones asociadas a margas o calizas, pero de nuevo siempre asociadas con niveles de arenisca.

Los niveles lutíticos mineralizados presentan una serie de fracturas hidrolásticas, probablemente de origen edáfico, que suelen formarse muy tempranamente durante la compactación. Presentan superficies de fractura alabeadas, de aspecto satinado y son muy frecuentes en toda la cuenca (Guiraud, 1983). Estas fracturas controlan el estilo de la mineralización, cambiando la densidad de ésta e incluso el hábito de los cristales entre fracturas contiguas.

Otra característica importante común a todos los yacimientos, es la presencia de fuertes decoloraciones en las lutitas relacionadas con las mineralizaciones. Consisten en la aparición de colores blanquecinos que destacan frente a las tonalidades verdosas que presentan generalmente los sedimentos lutíticos en la cuenca. Estas decoloraciones están relacionadas con la ausencia de clorita en estos sedimentos.

Los cristales de pirita aparecen generalmente rodeados de una envuelta isópaca formada fundamentalmente por cuarzo y cookeita (clorita rica en litio) (Mata et al., 1991, Alonso-Azcárate, 1997) y en menor proporción por calcita y caolinita. El yacimiento de Valoria es el único cuya roca encajante aparece deformada (Alonso-Azcárate 1997), formando las envueltas sombras de presión alrededor de los cristales de pirita.

A pesar de las superficies limpias de los cristales, éstos presentan una gran cantidad de inclusiones en su interior. Las mineralizaciones en las que sus sedimentos

alcanzaron condiciones de epizona presentan como inclusiones cristales de cloritoide y en general en todos los depósitos vamos a encontrar inclusiones de diversos minerales (ilita, clorita, cuarzo, calcopirita, blenda) entre los cuales cabe destacar la presencia de anhidrita, debido a su importancia para la realización de cálculos geotermométricos.

Otro aspecto importante de estos yacimientos es la variación en la morfología de los cristales de pirita en los diferentes yacimientos de la cuenca. Por un lado, los yacimientos de Ambasaguas y Arroyo Canadillas, presentan cristales de pirita con morfologías de piritoedro y cubo-piritoedro con las caras fuertemente estriadas, así como cristales con morfologías de crecimiento cuarteado y agregados de cristales de pirita de grano fino. Por otro lado, en los yacimientos de Navajún, Valdeperillos, Valdenegrillos, Valoria y Munilla encontramos cristales cúbicos de caras lisas y más raramente cristales con morfología aplanadas y alargadas y cubo-octaédricos.

### 3. GÉNESIS DE LOS YACIMIENTOS DE PIRITA

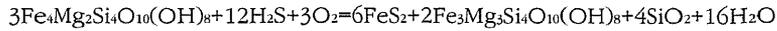
Al estudiar la génesis de una mineralización una de las primeras cuestiones a resolver es determinar la fuente de los elementos que constituyen el depósito, en nuestro caso el hierro y el azufre. De esta forma en este capítulo se establecerán las posibles fuentes de estos dos elementos. A continuación se determinarán las causas de las variaciones morfológicas de los cristales de pirita para finalmente plantear un modelo genético que integre todos estos datos.

#### 3.1 ORIGEN DEL HIERRO

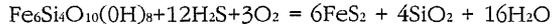
La fuente del Fe necesaria para formar las mineralizaciones está relacionada con la composición mineralógica de la matriz de los cristales de pirita. El contenido medio en Fe de una lutita estándar es de 2.80 % (Carmichael, 1989). Este Fe va a encontrarse principalmente en forma de óxidos de Fe, o contenido en la estructura de los filosilicatos como las cloritas. Las lutitas no mineralizadas van a presentar un contenido en Fe, similar al valor medio para las lutitas, de 3.84% (Alonso-Azcárate et al., 1999a). Por otro lado, los sedimentos que constituyen la matriz de las mineralizaciones van a presentar un contenido en Fe sensiblemente menor al de los valores señalados, siendo inferior al 1%, pudiendo estar incluso ausente como componente mayoritario. Esta disminución en el contenido en Fe, está en relación con las fuertes decoloraciones que presentan estos materiales, provocadas por la alteración metamórfica-hidrotermal durante en el proceso de mineralización. Esta alteración hidrotermal produjo la desestabilización de las cloritas, las cuales están prácticamente ausentes de la composición mineralógica de la matriz de las rocas con pirita en todas las mineralizaciones estudiadas. Por el contrario, las cloritas son muy abundantes en todos los sedimentos lutíticos de la cuenca.

De esta forma el Fe procedente de la desestabilización de las cloritas de los sedimentos, debido a la acción de los fluidos del metamorfismo hidrotermal, estaría disponible para la formación de los cristales de pirita en las diferentes mineralizaciones.

La sulfurización de cloritas ricas en Fe ha sido descrita por Phillips et al. (1984) según las dos reacciones siguientes :



Fe-Clorita                                  Pirita                  Mg-Clorita                  Cuarzo



Clorita                                  Pirita          Cuarzo

Estas dos reacciones metamórficas producen, además de pirita, clorita magnésica y cuarzo. Además, en las mineralizaciones estudiadas, los cristales de pirita presentan envueltas generadas coetáneamente a la generación de los cristales, formadas fundamentalmente por cuarzo, cookeita y en menor proporción moscovita, calcita y caolinita.

El cuarzo y la cookeita serían un subproducto de la reacción de sulfurización de las clorita ferrosas. En este caso, las cloritas que se forman presentan un importante contenido en Li, procedente de los fluidos generados en el metamorfismo hidrotermal. El Li en las cookeitas puede proceder de lixiviación de rocas ígneas (González-López et al., 1993), de rocas evaporíticas (Goffé, 1977), o estar asociado a los sedimentos cercanos (Jullien et al., 1993). En nuestro caso, podemos estimar dos posibles orígenes para la fuente de Li en estas cloritas.

En primer lugar, este elemento podría estar asociado a las frecuentes evaporitas que encontramos en la cuenca. Las evaporitas suelen presentar importantes contenidos en Li (Land et al., 1995, Holser, 1979) generalmente asociado geoquímicamente al Mg (Jarousse et al., 1981). Particularmente, las grandes masas de evaporitas Triásicas, que son la fuente de sulfatos para las formaciones evaporíticas de la cuenca, son un buen reservorio de Li (Goffé, 1977). Por otro lado, el Li podría estar asociado a los sedimentos normales de la cuenca, ya que las metapelitas aluminicas pueden presentar importantes anomalías en Li relacionadas con el contenido en este elemento cuando se formaron originalmente (Nagaytsev et al., 1995).

### 3.2 ORIGEN DEL AZUFRE

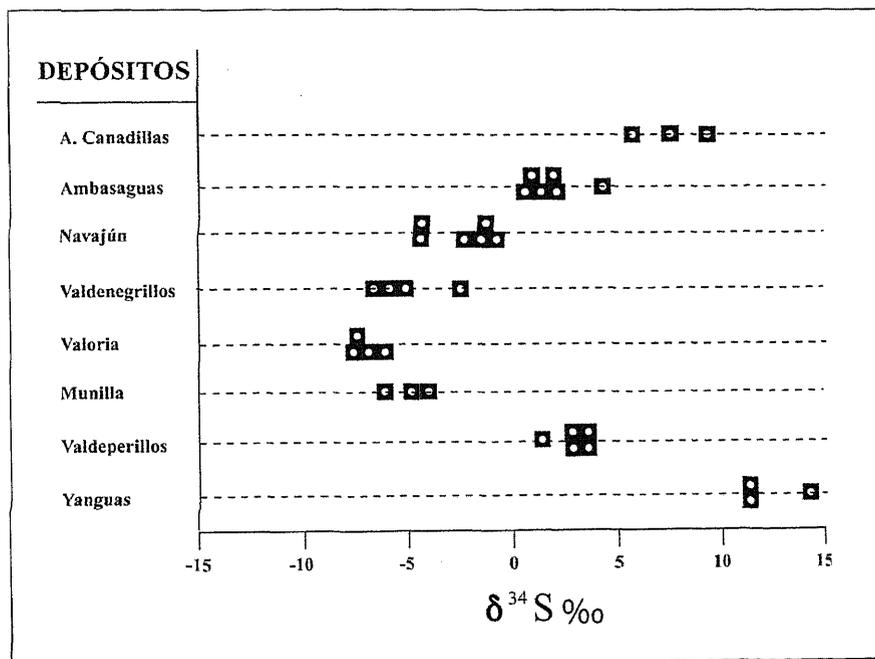
Si realizamos un simple balance de masas del contenido de azufre de los depósitos y lo comparamos con el contenido de azufre en los sedimentos, vemos que la matriz de las mineralizaciones solo podría suministrar una muy pequeña parte del azufre necesario para formar los depósitos. De esta forma, el azufre tuvo que ser movilizado e introducido en las lutitas que forman la matriz de las mineralizaciones desde un foco externo, durante el proceso de formación de los depósitos.

El amplio rango de composiciones isotópicas que muestran las diferentes mineralizaciones (Alonso-Azcárate et al., 1999a) (Fig 3) parece indicar que deben existir diferentes fuentes de azufre con distintas signaturas isotópicas. Las condiciones metamórficas alcanzadas por los sedimentos encajantes de estas mineralizaciones

fueron muy similares (Alonso-Azcárate et al., 1999a), así las diferencias en temperatura y química de los fluidos sólo podrían producir pequeñas variaciones en la composición isotópica entre mineralizaciones con una única fuente de azufre (Ohomoto et al., 1979). El rango de composiciones isotópicas encontrado parece indicar la mezcla de varias fuentes de azufre con diferente composición isotópica. Debido a que los yacimientos de pirita no están asociados con ningún accidente tectónico importante que pudiera introducir azufre del exterior del sistema, las fuentes de azufre deben de encontrarse en los sedimentos de la cuenca. En este sentido, las dos fuentes más probables son los sulfatos y sulfuros presentes en los sedimentos de la cuenca.

La primera fuente sería la reducción termoquímica (RTS) de los sulfatos Triásicos reciclados. Los sulfatos que presentan las diferentes formaciones de la cuenca (Gómez-Fernández, 1992) tienen su origen primario en los sulfatos Triásicos, los cuales ya afloraban durante la sedimentación de los materiales de la cuenca de Cameros, proporcionando materiales a los sistemas de depósito (Mas et al., 1993).

El proceso de termoreducción (RTS) en ambientes metamórficos como el aquí considerado es un proceso muy rápido, en el que independientemente del fraccionamiento cinético, que puede ser variable, al reducirse todo el sulfato de un reser-

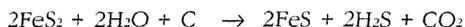


**Figura 3.** Composición isotópica de las piritas de los diferentes depósitos. (Modificada de Alonso-Azcárate et al., 1999a). ■ = determinaciones analíticas.

torio determinado, la composición isotópica del sulfato inicial y del sulfuro final va a ser idéntica (Krouse, 1977; Machel et al., 1995). Así teniendo en cuenta el valor medio de los sulfatos Triásicos de la zona ( $\delta^{34}\text{S} = +13.4 \pm 1.6\%$ , Utrilla et al., 1992), este proceso de termoreducción generaría un azufre isotópicamente pesado con una composición media de 12-13 ‰.

La temperatura mínima a la que se produce este proceso es aproximadamente 100-140 °C (Heydariy et al., 1988; Worden et al., 1995). Para tasas geológicamente significativas el proceso se produciría a temperaturas superiores a 250° C, las cuales fueron alcanzadas por este sector de la cuenca donde se localizan las mineralizaciones de pirita (Alonso-Azcárate et al., 1999a).

La segunda fuente de S debe encontrarse en las piritas sedimentarias que aparecen en los sedimentos normales de la cuenca. La rotura térmica de la pirita sedimentaria para formar pirrotita en presencia de carbono orgánico, produce un fluido muy rico en  $\text{H}_2\text{S}$  isotópicamente ligero, mediante reacciones del tipo:



(Ferry, 1981; Oliver et al., 1992). La generación de fluidos ricos en azufre es más probable que se produzca mediante reacciones similares a la anterior que mediante la simple disolución de los sulfuros sedimentarios, ya que la solubilidad de los sulfuros en fluidos metamórfico-hidrotermales es baja (Barnes, 1979; Holland et al., 1979). Muchas de las lutitas analizadas en la cuenca presentan pirita y pirrotita lo que puede tomarse como evidencia de que la reacción anterior ha tenido lugar, ya que la pirrotita aparece muy raramente como sulfuro diagenético.

Durante el proceso de rotura térmica de la pirita existe un efecto isotópico cinético que produce un enriquecimiento en  $^{34}\text{S}$  en la pirrotita resultante y, por lo tanto, para que se conserve el balance isotópico se genera azufre reducido isotópicamente ligero (Kajiwara et al., 1981; Yamamoto, 1984). De hecho en las muestras de la cuenca se observa un mayor contenido en  $^{34}\text{S}$  de la pirrotita con respecto a la pirita.

La composición isotópica en cada depósito es bastante homogénea, pero entre los diferentes depósitos el rango de variación es muy grande (Alonso-Azcárate et al. 1999a). Esto implica la existencia de fuentes locales de azufre para cada mineralización. De hecho las distancias de transporte para el azufre han sido calculadas por Alonso-Azcárate et al., (1999a) teniendo en cuenta el contenido de pirita de las mineralizaciones y la cantidad media de azufre en los sedimentos, deduciendo unas distancias de transporte para el azufre de aproximadamente un kilómetro. La composición isotópica concreta en cada mineralización estará determinada por la proporción de azufre procedente de cada fuente.

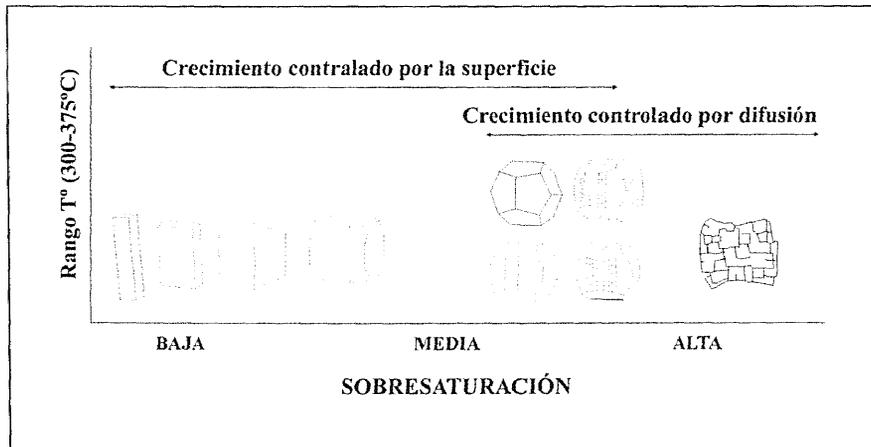
### 3.3 CAUSAS DE LAS VARIACIONES MORFOLÓGICAS EN LOS CRISTALES DE PIRITA

Otro aspecto importante a destacar son las variaciones morfológicas que se producen en los cristales de pirita en los diferentes yacimientos. Por un lado, Ambasaguas y A. Canadillas presentan morfologías de piritoedros, cristales estriados y cristales con morfologías de crecimientos cuarteados, mientras que el resto

de los depósitos presentan fundamentalmente cristales cúbicos de caras lisas y más raramente cristales aplanados o alargados y cristales cubo-octaédricos.

Estas morfologías van a estar relacionadas con el tipo de mecanismo de crecimiento que las ha generado. La temperatura y la sobresaturación son los factores principales que determinan el tipo de crecimiento (Murowchick et al., 1987). En el caso de las piritas las variaciones de temperatura necesarias para que se produzcan los cambios morfológicos observados son muy grandes y no es probable que se dieran estas diferencias entre estos yacimientos, ya que las condiciones metamórficas alcanzadas por ambos grupos fueron similares (Alonso-Azcárate et al., 1999a). Es más, las áreas donde aparecen los yacimientos de Ambasaguas y A. Canadillas alcanzaron condiciones de anquizona, las más bajas dentro de todos los yacimientos estudiados (Alonso-Azcárate et al., 1999a). Si la temperatura fuera el factor que controlase las variaciones morfológicas, estos yacimientos deberían presentar morfologías cúbicas de caras lisas, que son las que aparecen en el otro grupo de yacimientos. Por lo tanto, las variaciones en la sobresaturación de los fluidos es la causa de estos cambios morfológicos.

En la Figura 4 se muestran los diferentes tipos de morfologías generadas en función de la sobresaturación. Cuando las sobresaturaciones son muy altas la interfase de crecimiento en este caso es rugosa y las unidades de cristalización que llegan son incorporadas rápidamente al cristal, aquí se generan los cristales con morfologías de crecimientos cuarteados (Prieto, 1994). Cuando la sobresaturación es algo menor, tenemos un mecanismo de crecimiento capa a capa, por nucleación bidimensional (Kossel, 1930) donde se generan los cristales con morfologías de piritoedro. En condiciones de sobresaturación algo mas bajas, el crecimiento se produce por la aparición de dislocaciones helicoidales en las caras (Burton et al., 1951). Así por ejemplo, los cristales con formas alargadas se producen por la presencia de un par de dislocaciones helicoidales activas en sus caras más pequeñas (Sunagawa, 1987).



**Figura 4.** Relación entre el hábito de las piritas, el grado de sobresaturación y el mecanismo de crecimiento cristalino. (modificada de Alonso-Azcarate et al., 2001).

Si consideramos el tipo de facies en el que encajan estas mineralizaciones se puede explicar las variaciones en la sobresaturación de las soluciones que generan los depósitos. Los yacimientos de Ambasaguas y A.Canadillas se encuentran en medios de depósito de llanura deltaica los cuales son ricos en materia orgánica en las que existe abundante pirita sedimentaria y sulfatos. De esta manera se dispone de un importante reservorio de S para formar las mineralizaciones.

Sin embargo el resto de los yacimientos se sitúan en materiales depositados en sistemas meandriformes en los que la formación de piritas sedimentarias es menor y no presentan concentraciones de sulfatos importantes.

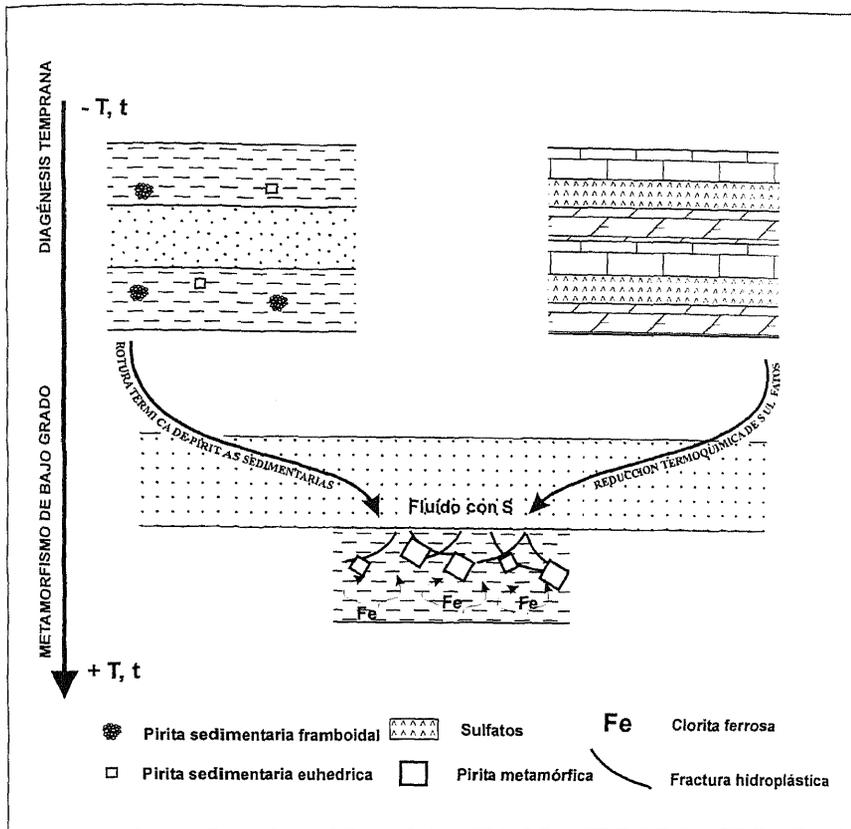
### 3.4 MODELO GENÉTICO

Estas mineralizaciones pueden ser clasificadas como depósitos metamorfogénicos (formados como consecuencia directa del metamorfismo regional), generados como resultado de un proceso de movilización. Este proceso de movilización representa un caso especial ya que no se movilizan metales (la fuente del Fe se encuentra en los materiales que contienen la mineralización) sino que es el S el que es movilizado a partir de la rotura térmica de las piritas sedimentarias y la reducción termoquímica de los sulfatos de las diferentes formaciones de la cuenca.

En la formación de un depósito metamorfogénico de movilización, los factores más importantes para su generación son la combinación adecuada de grandes volúmenes de fluidos focalizados, junto con un aumento mecánico y/o químico de la permeabilidad y porosidad en el lugar de la acumulación (Hobbs, 1987).

El flujo de los fluidos debe estar focalizado de tal manera que grandes volúmenes de fluido rico en S pasen a través del lugar de depósito, lo que implica altas relaciones fluido/roca. En general, la focalización de los fluidos se realiza mediante diferentes elementos estructurales: zonas de cizalla, fallas, diques, etc (Hobbs, 1987). Aunque en otros casos, como el de las mineralizaciones estudiadas, la geometría de focalización puede ser más sutil y resultar de la disposición de niveles de alta porosidad (areniscas) dentro de una secuencia de materiales de baja permeabilidad (lutitas). De esta forma, las facies sedimentarias ejercen un control total sobre los lugares de depósito de los cristales de pirita. Todas las mineralizaciones se encuentran en sistemas de depósito caracterizados por una alternancia de materiales lutíticos (baja permeabilidad), con abundantes cuerpos de arenisca interconectados (alta permeabilidad), situándose las mineralizaciones en cuerpos lutíticos siempre en contacto con niveles de arenisca que transportarían los fluidos ricos en S. Así, la presencia de cuerpos de arenisca interconectados confinados en materiales de baja permeabilidad (lutitas) determina la localización de las diferentes mineralizaciones debido a sus características focalizadoras.

La razón última para el depósito de estas mineralizaciones en un lugar concreto, son la combinación de una alta porosidad y permeabilidad en ese punto y factores asociados con las reacciones químicas entre el fluido y la roca de caja. El aumento de la porosidad y permeabilidad puede ser mecánico y/o químico. En nuestro caso, este aumento es de carácter mecánico, debido a las microfracturas hidropásticas producidas durante los primeros estadios de la compactación de los sedimentos (Guiraud, 1983). Al ser la vía de distribución de los fluidos con S en las



**Figura 5.** Diagrama esquemático del proceso de formación de las mineralizaciones de pirita. (modificada de Alonso-Azcarate et al., 1999a).

lutitas, estas fracturas controlan la geometría de la mineralización, cambiando la densidad, tamaño y hábito de los cristales de pirita entre ellas.

Cuando el fluido rico en S alcanza las lutitas a través de la microfisuras hidroplásticas, reacciona con ellas y se produce un proceso de sulfurización de las cloritas de los sedimentos. La tasa de crecimiento de la pirita estaría probablemente controlada por la tasa de sulfurización de la clorita.

En la Figura 5 aparece representado esquemáticamente el modelo propuesto para la formación de estas mineralizaciones (Alonso-Azcárate et al., 1999a): durante el metamorfismo hidrotermal que afectó a estos materiales del sector oriental de la cuenca, se generó un fluido rico en S procedente de la rotura térmica de piritas sedimentarias y la reducción termoquímica de sulfatos Triásicos reciclados. Estos fluidos circularon a través de los materiales más permeables (areniscas), confinadas entre lutitas de baja permeabilidad, hasta encontrar un punto con alta porosidad y

permeabilidad (aumentada mecánicamente) con minerales de Fe reactivos (clorita) y reaccionaron con ellos formando las mineralizaciones de pirita.

La presencia de inclusiones de cloritoide en los cristales de pirita, evidencian que la pirita se formó coetánea o posteriormente a los cristales de cloritoide. El cloritoide representa en estos materiales el pico del metamorfismo (Barrenechea, 1994). Así, las piritas se formaron durante el pico del metamorfismo o con posterioridad a éste.

Las estimaciones geotermométricas realizadas mediante el par sulfato-sulfuro, proporcionan temperaturas de formación de  $367 \pm 6^\circ\text{C}$  (Alonso-Azcárate et al., 1999c). Esta temperatura es similar a la temperatura máxima alcanzada durante el metamorfismo estimada por Casquet et al., (1992) y Barrenechea (1994) en base al estudio de la composición de las cloritas y Mata et al., (2001) mediante el estudio de inclusiones fluidas. Por lo tanto, la formación de estas mineralizaciones debió ser contemporánea con el pico del metamorfismo en el cual se formaron los cristales de cloritoide.

#### 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso, A., Mas, J. R., 1993. Control tectónico e influencia del eustatismo en la sedimentación del Cretácico inferior de la Cuenca de Los Cameros. España. *Cuadernos de Geología Ibérica*. (17), 285-310.
- Alonso-Azcárate, J., 1997. *Evolucion de los filosilicatos y genesis de los yacimientos de pirita en la Cuenca de Cameros: su relacion con las facies sedimentarias y el metamorfismo*. Cretacico Inferior. La Rioja-Soria. Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid.
- Alonso-Azcárate, J., Barrenechea, J.F., Rodas, M., Mas, R., 1995. Comparative study of the transition between very low grade and low grade metamorphism in siliciclastic and carbonate sediments, Early Cretaceous, Cameros Basin (North Spain). *Clay Minerals*. (30), 409-422.
- Alonso-Azcárate J., Rodas M., Bottrell S.H., Raiswell R., Velasco F., Mas J.R., 1999a. Pathways and distances of fluid flow during low-grade metamorphism: evidence from pyrite deposits of the Cameros Basin, Spain. *Journal of Metamorphic Geology*. (17), 339-348.
- Alonso-Azcárate J., Boyce A.J., Bottrell S.H., MacAulay C., Rodas M., Fallick A.E., Mas, J.R., 1999b. Development and use of in situ laser sulfur isotope analyses for pyrite anhydrite geothermometry: an example from the pyrite deposits of the Cameros Basin, NE Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (63), 509-513.
- Alonso-Azcárate, J., Rodas, M., Bottrell, S.H., Mas, J.R., Raiswell, R., 1999c. Estudio textural e isotópico de los sulfuros diseminados en los sedimentos de la cuenca de Cameros (La Rioja, España). *Rev. Soc. Geol. España*. (12), 241-249.
- Alonso-Azcárate, J., Rodas, M., Fernández-Díaz, L., Bottrell, S.H., Mas, J.R., López-Andrés, S., 2001. Causes of variation in crystal morphology in metamorphogenic

- pyrite deposits of the Cameros Basin (N Spain). *Geological Journal*. (36), 159-170.
- Arnold, M., Guillou, J.J., Michel, B., Servajean, G., 1977, La pyrite du Wealdien de la Sierra de Los Cameros (Logroño, Espagne), se liaison avec un environnement volcano-sedimentaire metamorphise de type rift. *Reun. Ann. Sci. Terr. (Paris)*, (18).
- Barnes, H. L., 1979. *Solubilities of ore minerals*. (H. L. Barnes ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Wiley, New York, N. Y, 2nd ed., 404-460.
- Barrenechea, J.F., 1994. *Evolución de la mineralogía de arcillas en el transito diagenesis-metamorfismo de bajo grado en el Grupo Urbión (Cretácico Inferior) de la cuenca de los Cameros (Soria-La Rioja)*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 297 p. Inédita.
- Barrenechea, J.F., Rodas, M., Mas, J.R., 1995. Clay mineral variation associated to diagenesis and low grade metamorphism of early Cretaceous sediments in the Cameros basin, Spain. *Clay Minerals*. (30), 89-103.
- Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F.C. 1951. The growth of crystals and equilibrium structures of their surfaces. *Philosophical Transactions* (243), 299-358.
- Calderón, S., 1910. *Los minerales de España*. Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas, Madrid. (1), 126-145.
- Calvo, M., Sevillano, E., 1989. Pyrite crystals from Soria and La Rioja Provinces Spain. *The Mineralogical Record*. (20), 451-456.
- Carmichael, R. S., 1989. *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*. CSC Press, 741 p.
- Casas Sáinz, A. M., Simón Gómez, J. L., 1992. Stress field and thrust kinematics: a model for the tectonic inversion of the Cameros Massif (Spain). *Journal of Structural Geology*. (14), 521-530.
- Casas Saínz, A.M., Gil Imaz, A., 1998. Extensional subsidence, contractional folding and thrust inversion of the eastern Cameros basin, northern Spain. *Geol. Rundsch.* (86), 802-818.
- Casquet, C., Galindo, C., González Casado, J. M., Alonso, A., Mas, R., Rodas, M., García, E., Barrenechea, J. F., 1992. El metamorfismo en la Cuenca de los Cameros. Geocronología e implicaciones tectónicas. *Geogaceta*. (11), 22-25.
- Durántez, O., Sole, J., Castiella, J., Villalobos, L., 1982. *Hoja geológica núm. 281. Cervera del Río Alhama*. Mapa geológico de España a e. 1:50.000. Serie MAGNA. I.G.M.E.
- Ferry, J.M., 1981. Petrology of graphitic sulfide-rich schists from south-central Maine: an example of desulphidation during prograde regional metamorphism. *American Mineralogist*. (65), 720-732.
- Font-Altaba, M., 1963. A study of distorted pyrite crystals from Spain. *Mineralogical Society of America. Special Paper*. (1), 186-189.

- Gil Imaz, A., 2001. *La estructura de la sierra de Cameros: deformación dúctil y su significado a escala cortical*. Instituto de Estudios Riojanos (IER). Ciencias de la Tierra 23. 301 p.
- Goffe, B., 1977. Présence de cookéite dans les bauxites métamorphiques du Dogger de la Vanoise (Savoie). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* (100), 254-257.
- Golberg, J. M., Guiraud, M., Maluski, H., Seguret, M., 1988. Caractères pétrologiques et âge du métamorphisme en contexte distensif du bassin sur décrochement de Soria (Crétacé inférieur, Nord Espagne). *C. R. Acad. Sci. Paris.* (307), 521-527.
- Gómez Fernández, J.C., 1992. *Análisis de la Cuenca sedimentaria de los Cameros durante sus etapas iniciales de relleno en relación con su evolución paleogeográfica*. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid, 343 p. Inédita.
- González López, J.M., Subias Pérez, I., Fernández-Nieto, C., Fanlo González, I., 1993. Lithium-bearing hydrothermal alteration phyllosilicates related to Portales fluorite ore (Pyrenees, Huesca, Spain). *Clay Minerals.* (28), 275-283.
- Guimerà, J., Alvaro, M., 1990. Structure et evolution de la compression alpine dans le Chaîne Ibérique et la Chaîne Cotière Catalane (Espagne). *Bull. Soc. Geol. France.* (2), 339-340.
- Guimerà, J., Alonso, A., Mas, J. R., 1995. *Inversion of an extensional-ramp basin by a newly formed thrust: the Cameros basin (N. Spain)*. (Buchanan, J.G. & Buchanan P. G. ed.) Basin Inversion, Geological Society Special Publication. (88), 433-453.
- Guiraud, M., 1983. *Evolution tectono-sédimentaire du basin Wealdien (Crétacé inférieur) en relais de décrochements de Logroño-Soria (NW Espagne)*. [unpubl. 3<sup>eme</sup> cycle Thesis] Montpellier, Université des Sciences et Techniques de Languedoc, 183 pp.
- Heydari, E., Moore, C.H., 1988. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin. *Geology.* (12), 1080-1084.
- Hobbs, B. E., 1987. Principles involved in mobilization and remobilization. *Ore Geology Reviews.* (3), 37-45.
- Holland, H. D., Malinin, S. D., 1979. *The solubility and occurrences of non-ores minerals*. (H. L. Barnes ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Wiley, New York, N. Y., 461-508.
- Holser, W.T., 1979. *Trace Elements and Isotopes in Evaporites*, Cap. 9. Marine Minerals (ed. R.G. Burns), Short Course 6, Min. Soc. Am., 295-346.
- Jarousse, J., Moine, B., Sauvan, P., 1981. Étude pétrographique et géochimique des métasédiments évaporitiques du Trias pyrénéen. Comparaison avec la Trias du Bassin d'Aquitaine. *Bull. Soc. géol. France.* (23), 377-386.
- Jullien, M., Goffe, B., 1993. Occurrences de cookéite et de pyrophyllite dans les schistes du Dauphinois (Isère, France): Conséquences sur la répartition du méta-

- morphisme dans les zones externes alpines. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* (73), 357-363.
- Kajiwara, Y., Sasaki, A., Matsubaya, O., 1981. Kinetic sulfur isotope effects in the thermal decomposition of pyrite. *Geochemical Journal*, (15), 193-197.
- Kossel, W., 1930. Über Kristallwachstum. *Naturwiss.* (18), 901-910.
- Krouse, H.R., 1977. Sulfur isotope studies and their role in petroleum exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. (7), 189-211.
- Land, L.S., Eustice, R.A., Mack, L.E., Horita, J., 1995. Reactivity of evaporites during burial: An example from the Jurassic of Alabama. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (59), 3765-3778.
- Machel, H. G., Krouse, H. R., Sassen, R., 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*. (10), 373-389.
- Mas, J.R., Alonso, A., 1991. Sistemas lacustres/costeros del Cretácico inferior de la Cuenca de los Cameros. Controles tectónico y eustático. *III Coloquio del Cretácico de España*. (47), Morella.
- Mas, J.R., Alonso, A., Guimerà, J., 1993. Evolución tectonosedimentaria de una cuenca extensional intraplaca: la cuenca finijurásica-eocretácica de Los Cameros (La Rioja-Soria). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, (6), 129-144.
- Mas, J.R., Guimerà, J., Alonso, A., 1997. Evolution of a mesozoic intraplate extensional basin: the Cameros Basin (North Spain)", *Annual Meeting of IGCP Project No. 369 Comparative Evolution of Peri-Tethyan Rift Basins*, 36-39.
- Mata, M.P., Prieto, A.C., Rull, F., Alia, J.M., López-Aguayo, F., 1991. Cloritas dioctaédricas asociadas a piritas en metapelitas de la Sierra de Los Cameros. *Estudios geológicos*. (47), 129-135.
- Mata, M.P., Casas, A.M., Canals, A., Gil, A., Pocovi, A., 2001. Thermal history during Mesozoic extension and Tertiary uplift in the Cameros Basin, northern Spain. *Basin Research*, (13), 91-111.
- McClay, K.R. 1990. Extensional fault systems in sedimentary basins: a review of analogue model studies. *Marine and Petroleum Geology*. (7), 205-233.
- Murrowchick, J.B., Barnes, H.L., 1987. Effects of temperature and degree of supersaturation on pyrite morphology. *American Mineralogist*. (72), 1241-1250.
- Nagaytsev, Y.V., Belyayev, A.M., 1995. Mineralogical, Geochemical, and Other Features of a New Genetic Type of Lithium-Cesium Anomaly. *Geochemistry International*. (32), 38-47.
- Ohmoto, H., Rye, R. O., 1979. *Isotopes of sulfur and carbon*. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, (H. L. Barnes ed.) John Wiley & Sons. 509-567.
- Oliver, N.H.S., Hoering, T.C., Johnson, T.W., Rumble, D., Shanks, W.C., 1992. Sulfur isotopic disequilibrium and fluid-rock interaction during metamorphism of sulfi-

- dic black shales from the Waterville-Augusta area, Maine, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (56), 4257-4265.
- Palacios, P., 1882. Cristales de pirita de hierro en las capas jurásicas de la provincia de Soria. *Bol. Comisión Mapa Geol. Nacional*. (9), 223-226.
- Phillips, G. N., Groves, D. I., 1984. *Fluid access and fluid-wall rock interaction in the genesis of the Archaean gold-quartz vein deposit at Hunt Mine, Kambalda, Western Australia*. Gold'82: The geology, geochemistry and genesis of gold deposits (R.P. Foster ed.), 390-416.
- Platt, N.H., 1989. Climatic and tectonic controls on sedimentation of a Mesozoic lacustrine sequence: The Purbeck of the Western Cameros Basin, Northern Spain. *Palaeogeogr. Palaeoclimat. palaeoecol.* (70), 187-197.
- Prieto, M., 1994. *Fundamentos de ontogenia mineral*. Yacimientos Minerales. (ed. Lunar, R.; Oyarzun, R.), 3-31.
- Rey, J., Rivera, S., 1981. *Hoja geológica núm. 319. Agreda*. Mapa geológico de España a e. 1:50.000. Serie MAGNA. I.G.M.E.
- Roure, F., Brun, J.P., Coletta, B., Driessche, J., 1992. Geometry and kinematics of extensional structures in the Alpine Foreland Basin of southeastern France. *Journal of Structural Geology*. (14), 503-519.
- Sunagawa, I., 1987. *Morphology of Minerals*. Morphology of Crystals, Sunagawa I (ed), Terrapub, 509-587.
- Torrubia, F., 1754. *Aparato para la Historia Natural Española*. Reproducción en Facsímil del original. 81-85.
- Utrilla, R., Pierre, C., Orti, F., Pueyo, J. J., 1992. Oxigen and sulphur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. *Chemical Geology (isotope geoscience section)*. (102), 229-244.
- Yamamoto, M., 1984. Sulfur isotope effects in the thermal breakdown of pyrite. *Earth and Planetary Science Letters*. (69), 335-340.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., Oxtoby, N.H., 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.* (79), 854-863.