

El control microbiano en la formación de zonas de cementación: Las Cruces (Faja Pirítica Ibérica)

/FERNANDO TORNOS (1*), MONIKE OGGERIN (1), NURIA RODRIGUEZ (1), ASUNCIÓN DE LOS RIOS (2), RICARDO AMILS (1), JOSE LUIS SANZ (3), FRANCISCO VELASCO (4), JUAN MANUEL ESCOBAR (5), CARMELO GOMEZ (5)

(1) Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra. Ajalvir km 4.5, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid (España)
(2) Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), 28006 Madrid (España)
(3) Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid (España)
(4) Universidad del País Vasco, 48940 Bilbao (España)
(5) Cobre Las Cruces S.A., Gerena, 41860 Sevilla (España)

INTRODUCCIÓN

El depósito de Las Cruces (Faja Pirítica Ibérica) se encuentra situado en la prolongación oriental de la Faja Pirítica Ibérica bajo los sedimentos neógenos de la Cuenca del Guadalquivir. Actualmente se explota para la extracción de cobre por Cobre Las Cruces SA. La mineralización primaria es similar a la de los otros depósitos de sulfuros masivos de la zona meridional de la Faja Pirítica Ibérica. Consiste en un lentejón de sulfuros masivos intercalados en una secuencia de pizarra gris y rocas volcánicas félsicas de la parte basal del Complejo Volcanosedimentario (Devónico Superior - Viseense Inferior). Aunque la mineralización primaria tiene contenidos subeconómicos de Cu, Zn y Pb, lo que es especialmente significativo de este depósito es la zona de alteración secundaria que tiene unas leyes de cobre superiores a las de depósitos equivalentes a escala mundial y, sobre todo, una paragénesis única.

El depósito de Las Cruces ha sido objeto de diversos estudios científicos que incluyen Knight (2000), Doyle et al. (2003), Conde et al. (2007), Blake (2008), Tornos et al. (2014, 2017), Yesares et al. (2015, 2017) y Conde (2017) y que tratado de explicar estas características. Quizás uno de los aspectos más controvertidos es la posible presencia de una actividad biogénica. Inicialmente propuesta por Blake (2008) para la denominada "roca negra" (ver más adelante) en base a los bajos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos, ésta ha sido confirmada para las rocas negra y roja (Tornos et al., 2015, 2017), informalmente denominadas gossan.

Sin embargo, este control biogénico de la mineralización ha sido discutido por Yesares et al. (2015), que han propuesto una génesis sin control microbiano.

Los trabajos microbiológicos realizados en el depósito de Las Cruces muestran que la mineralización secundaria hospeda actualmente una importante actividad microbiana y representa un complejo ecosistema extremófilo. Más importante es que la actividad biológica no solo controla la formación de las rocas negra y roja sino que también precipita sulfuros secundarios de cobre en la zona de cementación.

Sobre esta zona de cementación se dispone, con un contacto neto, unas rocas inusuales (rocas "negra" y "roja") que se han interpretado sistemáticamente (Blake, 2008; Tornos et al., 2014, 2015, 2017; Yesares et al., 2015) como el producto de la reducción bajo la cobertera neógena de un gossan equivalente al que se encuentra en los sulfuros masivos aflorantes en el resto de la Faja Pirítica (Velasco et al., 2013). Este proceso implica la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , la estabilización de sulfuros y un incremento de la $f\text{CO}_2$. Todo ello se traduce en la transformación de la goethita y hematites estables en condiciones subaéreas a una compleja asociación que incluye primero siderita y luego sulfuros de hierro (greigita, smythita y los productos de su maduración como marcasita, piritita e iss), calcita, abundante galena y diversos sulfuros y sulfosales de Sb, As, Hg y Ag acompañados de oro. El cuarzo es omnipresente pero irregularmente distribuido. Todas estas rocas secundarias están cortadas por

abundantes venas epitermales con cuarzo, calcita, barita y sulfuros similares a los de la zona de cementación y rellenos crustiformes zonados con la misma asociación de sulfuros.

En el depósito de Las Cruces hay dos grandes acuíferos que se interpretan como responsables en parte de la mineralización secundaria. El primero (acuífero Niebla-Posadas) se localiza en el contacto entre el basamento y cobertera y por él circulan aguas alcalinas sulfato-bicarbonatadas ricas en Ca y Mg. El segundo se localiza en las fracturas del basamento y por él circulan aguas más calientes ($T_{\text{reservorio}} > 80^\circ\text{C}$), también alcalinas y cloruradas (Schieber et al., 2014; Tornos et al., 2017).

LA ACTIVIDAD MICROBIANA

Se han realizado dos sondeos superficiales que, desde los últimos metros de cobertera, cortan la mineralización secundaria. De estos sondeos se han tomado muestras de la zona de cementación y roca "roja" que han sido estudiadas microbiológicamente. Durante el muestreo se ha seguido un riguroso protocolo para mantener activa la comunidad microbiana y evitar la contaminación por micro-organismos foráneos.

Los estudios en pequeñas muestras aleatorias extraídas de la zona interior de los sondeos siguiendo el protocolo CARD-FISH (Catalysed Reporter Deposition - Fluorescence in situ Hybridization) y secuenciación

palabras clave: Faja Pirítica Ibérica, Zona de Cementación, Geomicrobiología

key words: Iberian Pyrite Belt, Cementation Zone, geomicrobiology

ribosómica NGS 16S en cultivos indican que hay abundante actividad sulfato-reductora por parte de bacterias y arqueas. Esta está acompañada por micro-organismos ligados a metanogénesis y acetogénesis. Hay un predominio de arqueas sobre bacterias pero más del 35% de las secuencias son inclasificables incluso a nivel de *phylum*. Estos resultados son consistentes con la producción en los cultivos de abundante H₂ y CH₄ a la vez que se consumen grandes cantidades de sulfato.

Las imágenes de SEM y CARD-FISH muestran que las superficies de las venas tienen abundantes micro-organismos englobados por EPS (extracellular polymeric substances) que los aglutina y pega a la superficie mineral. Consisten en abundantes y grandes colonias formadas por agregados de microorganismos procariotas de forma bacilar o cocoidal con tamaños individuales de aproximadamente 1 µm. El EPS engloba abundantes cristales euédricos, entre 0.5 y 1 µm, de sulfuros de cobre. Las morfologías observadas y su localización son muy similares a las determinadas con diversas sondas de CARD - FISH e indican que estos micro-organismos están vivos y metabólicamente activos.

DISCUSIÓN

A bajas temperaturas los procesos redox, especialmente los que involucran el ciclo del azufre (Ohmoto y Lasaga, 1982), son especialmente lentos pues en ausencia de vida el equilibrio entre especies acuosas reducidas y oxidadas es inhibido cinéticamente. Por ello, procesos tales como la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺, la oxidación de metano a CO₂ o la reducción de H₂S_{aq} a SO₄⁼ son, en principio, fruto del metabolismo. Aparte de estas consideraciones básicas, la composición isotópica del δ¹³C y δ³⁴S de la mineralización secundaria de Las Cruces y la presencia de organismos fosilizados por galena (Tornos et al., 2014) dejan poco lugar a dudas sobre el papel determinante de la actividad biológica en la formación de la mineralización secundaria de Las Cruces.

Hay un consenso general en que la oxidación supergénica de la piritita está controlada por procesos microbianos (e.g., Nordstrom and Southam, 1997). Sin embargo, esta relación entre actividad biológica y la precipitación de sulfuros en la zona de cementación no

es tan unánime y la mayor parte de los estudios apoyan que la precipitación de los sulfuros es abiogénica. Esta hipótesis se basa en el hecho de que los sulfuros secundarios parecen heredar el azufre de la piritita remplazada (Field y Gustafson, 1976) y que Enders et al. (2006) no han encontrado evidencias de actividad microbiana en la zona de cementación de Morenci (Arizona). Sin embargo, algunos otros estudios sugieren, en base a evidencias indirectas, que la formación de depósitos de cementación tiene que tener una influencia biogénica importante (Sillitoe et al., 1996).

Los resultados obtenidos en Las Cruces demuestran que las zonas de cementación engloban una importante y variada actividad microbiana que es típica de ambientes anóxicos y euxínicos. Ésta, mediante procesos predominantemente de sulfato-reducción, es capaz de precipitar sulfuros de cobre y contribuir de una manera significativa a la formación de estas mineralizaciones de gran importancia económica.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por los proyectos CGL2011-23207 y ERC 250350 (IPBSL). Agradecemos a Cobre Las Cruces SA por permitir el acceso a las labores y facilitar el muestreo. Agradecemos a Antonio Delgado, John Slack y César Menor su colaboración en el estudio de Las Cruces.

REFERENCIAS

- Blake, C., 2008, *The mineralogical characterisation and interpretation of a precious metal-bearing fossil gossan, Las Cruces, Spain: Unpub. PhD thesis, Cardiff University*, 207 p.
- Conde, C., Tornos, F., Doyle, M., 2007, *Geology and lithogeochemistry of the unique Las Cruces VMS deposit, Iberian Pyrite Belt*, in Andrew, C. J. et al. (eds.), *Digging Deeper. Proc. 9th SGA Meeting 2: Dublin, IAGG*, 1101-1104.
- Doyle, M., Morrissey, C., Sharp, G., 2003, *The Las Cruces Orebody, Seville province, Andalucía, Spain*, in Kelly, C. G., Andrew, C. J., Ashton, J. H., Boland, M. B., Earls, G., Fusciardi, L., Stanley, G. (eds.), *The Geology and genesis of Europe's major base metal deposits: Dublin, Irish Association for Economic Geology*, 381-390.
- Enders, M. S., Knickerbocker, C., Tittley, S. R., Southam, G., 2006, *The role of bacteria in the supergene environment of the Morenci Porphyry Copper Deposit, Greenlee County, Arizona. Econ. Geol.*, 101, p. 59-70.
- Field, C. & Gustafson, L., 1976, *Sulfur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. Econ. Geol.*, 71, 1533-1548.
- Knight, F. C., 2000, *The mineralogy, geochemistry and genesis of the secondary sulphide mineralisation of the Las Cruces, Spain: Unpub. Ph. D. thesis, University of Cardiff*, 434 p.
- Nordstrom, D. K. & Southam, G., 1997, *Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation: Rev. Mineralogy*, 35, 361-390.
- Ohmoto, H. & Lasaga, A., 1982, *Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1727-1745.
- Scheiber, L., Ayora, C., Vázquez-Suñé, E., Soler, A., Yesares, L., Nieto, J. M., 2014, *Groundwater-Gossan Interaction at the Las Cruces Ore Deposit (SW Spain) Macla*, 19.
- Sillitoe, R. H., Folk, R. L., Saric, N., 1996, *Bacteria as mediators of copper sulfide enrichment during weathering: Science*, 272, 1153-1155.
- Tornos, F., Velasco, F., Menor-Salvan, C., Delgado, A., Slack, J. F., Escobar, J. M., 2014, *Formation of recent Pb-Ag-Au mineralization by potential sub-surface microbial activity: Nature Com.* 5, 4600.
- Tornos, F., Velasco, F., Slack, J., Delgado, A., Miguelez, N. G., Escobar, J. M., and Gomez, C., 2017, *The high-grade Las Cruces copper deposit, Spain: a product of secondary enrichment in an evolving basin: Mineralium Deposita*, 52, 1-34.
- Velasco, F., Herrero, J. M., Suarez, S., Yusta, I., Alvaro, A., Tornos, F., 2013, *Supergene Features and Evolution of the Gossans Capping the Massive Sulphide Deposits of the Iberian Pyrite Belt. Ore Geol. Rev.*, 53, 181-203.
- Yesares, L., Sáez, R., Nieto, J. M., De Almodovar, G. R., Gómez, C., Escobar, J. M., 2015, *The Las Cruces deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. Ore Geol. Rev.* 66, 25-46.
- Yesares, L., Sáez, R., Ruiz De Almodóvar, G., Nieto, J. M., Gómez, C., Ovejero, G., 2017, *Mineralogical evolution of the Las Cruces gossan cap (Iberian Pyrite Belt): From subaerial to underground conditions: Ore Geol. Rev.* 80, 377-405.