

# El Control Microbiológico de las Paragénesis Secundarias del Depósito de Las Cruces

/ FERNANDO TORNOS (1\*), FRANCISCO VELASCO (2), CESAR MENOR -SALVÁN (3), ANTONIO DELGADO (4), JUAN MANUEL ESCOBAR (5)

(1) Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Ctra Ajalvir km 4.5. 28850 Torrejón de Ardoz (España)

(2) Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48080 Bilbao (España)

(3) Geospectra Scientific Solutions. Jadraque 1207, 19174 Torrejón del Rey, Guadalajara (España)

(4) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra IACT (CSIC-UGR). Avda. de las Palmeras, 4. 18100 Armilla, Granada (España)

(5) Cobre Las Cruces S.A. 41860 Gerena, Sevilla (España)

## INTRODUCCIÓN

El depósito de cobre de Las Cruces es la mina más reciente de la Faja Pirítica Ibérica y una de las que tiene una mayor ley en cobre del mundo. Es también un depósito muy inusual con desarrollo de unas asociaciones minerales secundarias con muy pocos equivalentes a escala global.

Hay diversos trabajos que describen distintos aspectos del depósito (Doyle, 1996; Knight, 2000; Doyle et al., 2003; Capitan et al., 2004; Blake, 2008; Conde et al., 2007; Miguez et al., 2010, 2011; Tornos et al., 2013; Yesares et al., 2014). Todos ellos tratan la presencia de unas rocas poco comunes, formadas por siderita y galena y enriquecidas en metales preciosos, que se encuentran encima de la zona de cementación, que es la de mayor interés económico y la que actualmente se explota. Estas rocas, englobadas dentro de los mal denominados gossan rojo y negro, tienen un origen controvertido y casi todos los autores proponen un modelo evolutivo diferente. En este trabajo se discuten las características geológicas y geoquímicas de estas rocas y se propone que su origen es biológico; se han formado por una actividad microbiana sub-actual muy activa y que probablemente son el mayor ejemplo a escala mundial de un bioreactor subterráneo relacionado con un proceso metalogénico.

## ENCUADRE GEOLÓGICO

El depósito de Las Cruces se encuentra

en la prolongación oriental de la Faja Pirítica Ibérica bajo los sedimentos de la Cuenca del Guadalquivir. Estos están formados por una potente secuencia de margas de edad Tortoniense Superior-Messiniense de unos 150 m de potencia. El contacto entre el basamento y la marga está jalonado por un nivel detrítico basal que contiene un acuífero dominado por aguas bicarbonatadas-cálcicas, alcalinas y ricas en sulfatos. El basamento discordante bajo la secuencia terciaria incluye una serie típica del Complejo Volcanosedimentario de la Faja Pirítica Ibérica, con una alternancia de (cripto-) domos riódacíticos y pizarra subóxica (Conde et al., 2007). Los sulfuros masivos se encuentran en el contacto entre una riódacita basal y una secuencia de pizarra con intercalaciones volcanoclásticas. Tienen un stockwork encajado en las rocas volcánicas pero los sulfuros masivos se encuentran reemplazando a estas rocas o como niveles estratiformes en la pizarra.

En detalle, la mineralización tiene un perfil vertical bien definido que incluye: (a) los sulfuros masivos primarios; (b) una potente zona de cementación formada por diversos tipos de calcocita, covellita, enargita y tennantita. La paragénesis de cementación aparece como venas y remplazamientos en la zona central del depósito y rellenando microfisuras en la zona externa; (c) una zona de pirita lavada y estéril; (d) un nivel discontinuo de una roca formada por galena, calcita y monosulfuros de hierro (greigita y smythita) (Roca Negra). Esta roca tiene cantidades menores de acantita, sternbergita, proustita-

xanthoconita, pearceita, jamesonita, cinabrio, y casiterita. El oro aparece como diversos tipos de amalgama intercrecidos con los carbonatos y la galena (Blake, 2008; Yesares et al., 2014); (e) una zona roja característica y situada directamente bajo la discordancia alpina. Esta Roca Roja es muy heterogénea e incluye abundante siderita y sílice con algo de galena. El cuarzo y la barita son minerales siempre presentes en las rocas roja y negra; (f) pequeñas zonas residuales dentro de la Roca Roja de un gossan similar al que se ha desarrollado en otros sulfuros masivos aflorantes de la Faja Pirítica Ibérica y que se interpreta como debido a la alteración subaérea de los sulfuros masivos (Velasco et al., 2013). Esta roca incluye goethita, hematites y cantidades variables de anglesita y jarosita.

Hay relaciones de corte claras entre estas rocas. La Roca Negra reemplaza a los sulfuros infrayacentes y la zona de cementación pero también a la Roca Roja suprayacente. Esta última también reemplaza al gossan.

## RESULTADOS

La geoquímica isotópica de las rocas Roja y Negra es muy característica. Los sulfuros están enriquecidos en  $^{34}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}$  de +11.9 a +25.9‰ en la galena y +16.3 a +19.5‰ para la greigita-smythita) si se comparan con los de la zona de cementación y sulfuros masivos primarios ( $\approx -7$  a +8‰). Son incluso algunas veces superiores a los de las aguas circulando a favor del acuífero (+6.3 a +15.2‰).

**palabras clave:** sulfuros masivos, alteración secundaria, geomicrobiología, Faja Pirítica Ibérica

**key words:** massive sulphides, secondary alteration, geomicrobiology, Iberian Pyrite Belt

resumen SEM 2014

\* corresponding author: [f.tornos@csic.es](mailto:f.tornos@csic.es)

Los carbonatos tienen valores de  $\delta^{13}\text{C}$  muy variables que reflejan la mezcla entre el carbono inorgánico de las aguas del acuífero ( $\delta^{13}\text{C} > -9\text{‰}$ ) y una fuente empobrecida en  $^{13}\text{C}$  con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  inferiores a  $-42\text{‰}$ .

El estudio mediante SEM de la Roca Negra revela la abundancia de microfósiles de procariontes en galena formados por agregados de unos 5-10  $\mu\text{m}$  de longitud y menos de 1  $\mu\text{m}$  de radio. Forman estructuras filiformes retorcidas y no fragmentadas situadas sobre los carbonatos. Estos agregados son morfológicamente muy similares a estructuras microbianas obtenidas en el laboratorio (Sanchez Andrea et al., 2012) o descritas en sistemas fósiles (Rasmussen 2000; Green & Slack, 2003). La ausencia de estructuras morfológicas externas sugiere que el sulfuro de plomo pudo precipitar en la sustancia exopolimérica, recubriendo externamente la célula procarionte en un proceso de biomineralización activa.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La geología y la geoquímica de las rocas Negra y Roja de Las Cruces indican que estas rocas solo pueden tener un origen biogénico, tal como ha sido propuesto por Blake (2008). Estas rocas se han formado con posterioridad al enterramiento bajo la secuencia terciaria, como lo evidencian la presencia de fragmentos de gossan en los sedimentos más groseros y la presencia de venas de galena en la marga (Yesares et al., 2014). Estas rocas ocupan la misma posición estratigráfica que el gossan, encima de los sulfuros masivos y de la zona de cementación, y tienen la misma asociación geoquímica, con un enriquecimiento en Pb, Ba, Hg, As, Sb, Ag y Au.

La formación de estas rocas a partir del gossan implica la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , un incremento de la  $f\text{S}_2$  con la estabilización de la galena y otros sulfuros y un incremento de la  $p\text{CO}_2$  para hacer la siderita estable. Estos procesos acoplados son difícilmente explicables por procesos abiogénicos. A las temperaturas estimadas es poco probable que los procesos de termoreducción abiótica del sulfato (TSR) tengan una importancia relevante (Machel, 2001). Por otro lado, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son típicamente de procesos de oxidación biogénica de un

donante de electrones. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  tan bajos sugieren que éste fue o bien metano o bien hidrocarburos ligeros. El receptor de electrones sería el sulfato y su fuente más posible, el agua del acuífero confinado y espacialmente relacionado con esta mineralización. En este contexto, los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  tan elevados solo pueden explicarse como fruto de la reducción biogénica en un sistema cerrado al sulfato o debido a la actividad de procariontes que fraccionan poco el azufre (Rudnicki et al., 2000).

El modelo que se propone implica la formación de un bioreactor actuando sobre el gossan; éste se formaría debido a la entrada de aguas ricas en sulfato por el acuífero y la acumulación de metano u otros hidrocarburos ligeros bajo la marga. El origen de estos hidrocarburos es desconocido pero podría ser la maduración de la serie paleozoica infrayacente. La actividad microbiana sería responsable de la reducción del sulfato/oxidación del azufre y reducción del sistema, dando lugar a la paragénesis observada. Según el modelo propuesto, el sistema de Las Cruces constituye un caso único en el que la actividad biológica es responsable de la modificación secundaria de una mineralización supergénica de varios millones de toneladas, formando un sistema único.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el contexto del proyecto SEDI CGL2011-23207. Agradecemos a Cobre las Cruces su ayuda y apoyo en la realización de este trabajo, especialmente a C. Dominguez, J.C. Baquero, I. Carrasco y G. Obejero. Igualmente, agradecemos la colaboración y sugerencias de J. Slack, N.G. Miguelez, C. Conde, J.C. Videira e I. Sánchez-Andrea.

## REFERENCIAS

- Blake, C., (2008): *The mineralogical characterisation and interpretation of a precious metal-bearing fossil gossan, Las Cruces, Spain*: Tesis Doctoral, Cardiff University, 207 p.
- Capitan, M. A., Nieto, J. M., Saez, R., Almodovar, G. R. (2004): *Mineralogía del gossan del yacimiento de Las Cruces (Sevilla)*: Macla, 2, 21-22.
- Conde, C., Tornos, F., Doyle, M. (2007): *Geology and litho-geochemistry of the unique Las Cruces VMS deposit, Iberian Pyrite Belt*, in: *Digging Deeper. Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting*. Andrew,

- C. J. et al., eds.: *Dublin, IAEG*, 2, 1101-1104.
- Doyle, M. (1996): *Las Cruces copper project, Pyrite Belt, Spain*: Boletín Geológico Minero, 107, 681-683.
- Doyle, M., Morrissey, C., Sharp, G. (2003): *The Las Cruces Orebody, Seville province, Andalucía, Spain, in The Geology and genesis of Europe's major base metal deposits*, Kelly, C. G. et al. eds., *Dublin, Irish Association for Economic Geology*, 381-390.
- Grenne, T., Slack, J. F. (2003): *Bedded jaspers of the Ordovician Løkken ophiolite, Norway: seafloor deposition and diagenetic maturation of hydrothermal plume-derived silica-iron gels*: *Mineralium Deposita*, 38, 625-639.
- Knight, F. C. (2000): *The mineralogy, geochemistry and genesis of the secondary sulphide mineralisation of the Las Cruces, Spain*: Tesis Doctoral, University of Cardiff, 434 p.
- Machel, H. G. (2001): *Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings — old and new insights*: *Sedimentary Geology*, 140, 143-175.
- Miguelez, N. G., Tornos, F., Velasco, F., Videira, J. C. (2010): *The Las Cruces deposit: an unusual Cu-rich supergene deposit sharing features with high sulphidation hydrothermal style*: SEG Conference Keystone, Colorado.
- Miguelez, N. G., Tornos, F., Velasco, F., Videira, J. C. (2011): *The Unusual Supergene Las Cruces Copper Ore Deposit*: SGA Biennial Meeting Proceedings: Let's talk Ore Deposits, Antofagasta, 832-834.
- Rasmussen, B., (2000): *Filamentous microfossils in a 3,235-million-year-old volcanogenic massive sulphide deposit*. *Nature*, 405, 676-679.
- Rudnicki, M. D., Elderfield, H., Spiro, B. (2000): *Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures*: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 777-789.
- Sanchez-Andrea, I., Triana, D., Sanz, J. L. (2012): *Bioremediation of acid mine drainage coupled with domestic wastewater treatment*. *Water Science and Technology*, 66, 2425-2431.
- Tornos, F., Velasco, F., Miguelez, N. G., Escobar, J. M. (2013): *Polyphase secondary alteration and the formation of complex Cu and Pb-Ag-Au-rich assemblages, Las Cruces copper deposit, SW Spain*. In: *Mineral deposit research for a high Tech World - 12th SGA Biennial Meeting* 2, 587-589.
- 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 Geology Reviews*, 53, 181-203.
- Yesares, L., Sáez, R., Nieto, J. M., Almodovar, G. R., Cooper, S. (2014): *Supergene enrichment of precious metals by natural amalgamation in the Las Cruces weathering profile (Iberian Pyrite Belt, SW Spain)*. *Ore Geology Reviews*, 58, 14-26.