



universidad
de león

TESIS DOCTORAL

**Geología y metalogenia de los Yacimientos de W-Sn y Au
en el noroeste de la Península Ibérica: Peña do Seo (Zona
Asturoccidental-Leonesa) y Sinclinal de Truchas (Zona
Centroibérica)**

Pablo Caldevilla Domínguez

Dirigida por los doctores:

Fernando Gómez Fernández (*Universidad de León*)

Ana María Castañón García (*Universidad de León*)

Luis González Menéndez (*IGME-CSIC*)

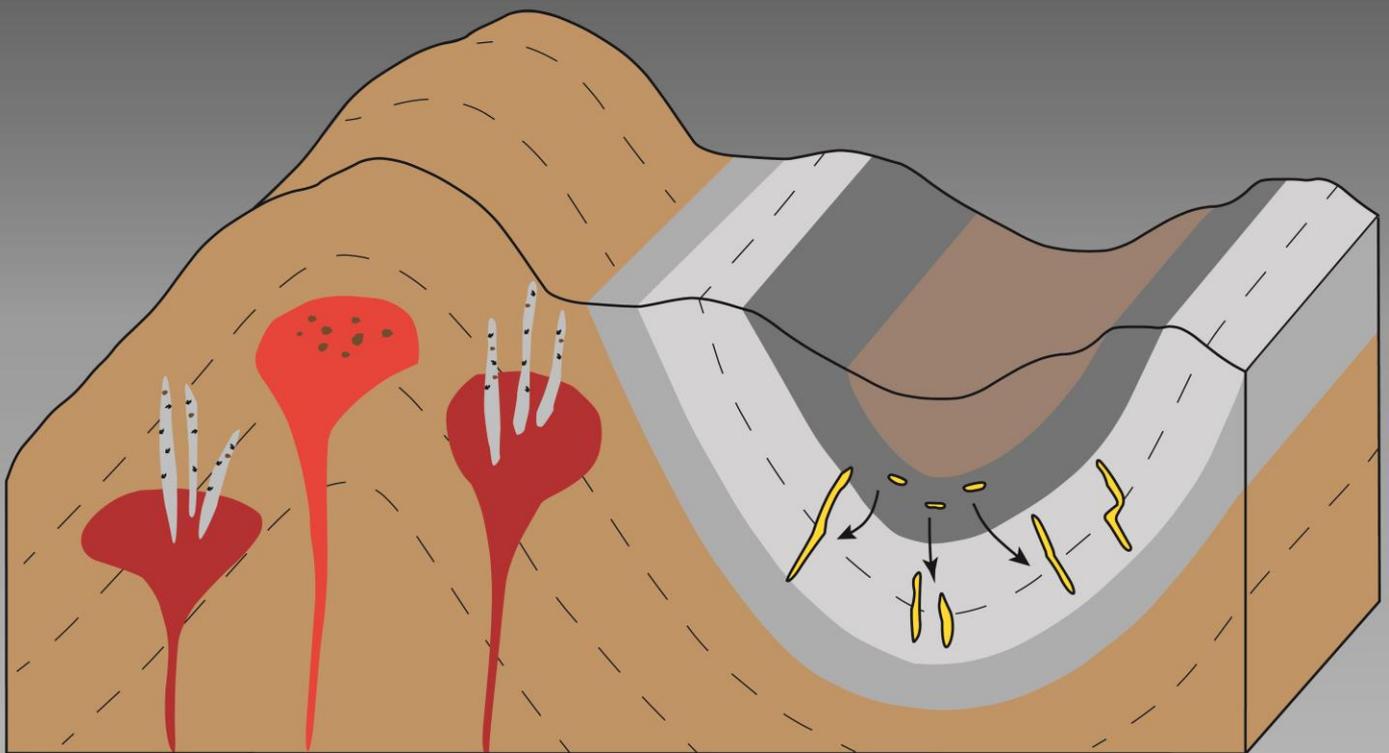
Programa de Doctorado en Ingeniería de Producción y Computación

León. Abril de 2023

**Geología y metalogenia de los yacimientos de
W-Sn y Au en el noroeste de la Península Ibérica:
Peña do Seo (Zona Asturoccidental-Leonesa) y
Sinclinal de Truchas (Zona Centroibérica)**

TESIS DOCTORAL

Pablo Caldevilla Domínguez



**universidad
de león**



**Escuela Superior y Técnica
de Ingenieros de Minas**

A vosotros, Mamá, Papá y Daniel, por vuestro apoyo constante, en la tesis y en la vida.

A Aurora, por ser el mejor referente.

A Elena. Gracias por todo. Siempre.

Agradecimientos

En primer lugar, como no puede ser de otra manera, mi mayor y más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, los doctores Fernando Gómez Fernández, Ana María Castañón García (Universidad de León) y Luis González Menéndez (Instituto Geológico y Minero de España, IGME-CSIC, Unidad de León), por su implicación, su apoyo y sus consejos a lo largo del desarrollo de esta tesis doctoral. Les agradezco especialmente también su confianza en mí para llevar a cabo investigaciones en el marco de varios proyectos de investigación, parte de cuyos resultados se recogen en esta memoria. A Fernando Gómez Fernández le agradezco su implicación adicional como tutor de esta tesis doctoral.

A María José Domínguez Cuesta y Edgar Berrezueta Alvarado, por transmitirme su pasión por la geología, y su ayuda y recomendaciones a lo largo de toda la tesis doctoral.

Agradezco enormemente a Felipe Casillas la información que compartió conmigo sobre la geología y la mina de la Peña do Seo, y su autorización para el acceso a la mina y la recogida de muestras.

A Armando Conejo y Carlos Luis por su destreza y habilidad a la hora de extraer muestras de los yacimientos, especialmente en galerías mineras. Sin ellos la tarea habría sido mucho más ardua y probablemente mucho menos fructífera.

A Silvia Menéndez por acompañarme al campo en varias ocasiones, y por su ayuda y recomendaciones.

A José, por mostrarme rincones casi inaccesibles de Peña do Seo.

Agradezco enormemente a la Sociedad de Investigación y Explotación Minera de Castilla y León (SIEMCALSA) la recogida de algunas de las muestras utilizadas en esta tesis doctoral.

Agradezco a Fernando Noronha, Alexandra Guedes, Helena Sant'Ovaia y Carlos Marques de Sá por facilitar mis estancias de investigación en la Universidad de Oporto, y permitirme el uso de sus equipos. A Marcela Rodrigues por su ayuda con el equipo de inclusiones fluidas y de espectroscopía Raman. A Alexandra Guedes le agradezco especialmente también sus comentarios y discusiones sobre la metalogénia de los yacimientos. A Iuliu Bobos le agradezco sus recomendaciones. *Muito obrigado.*

Estoy muy agradecido también a Eumenio Ancochea y Elena Vindel, de la Universidad Complutense de Madrid, por permitirme realizar la estancia de investigación en el departamento de Mineralogía y Petrología de dicha Universidad. Además de Elena Vindel, agradezco la inestimable ayuda de Tomás Martín, de la Universidad Rey Juan Carlos, con el manejo de los equipos y la interpretación de los resultados. Agradezco también la gran acogida y los consejos que me dieron los investigadores y profesores de la Facultad de Geología de la UCM (Mario, Xabi, Laura, Sole, Iris, Manuel...).

Agradezco a Félix García, del laboratorio de isótopos estables de la universidad de Salamanca, por su ayuda y sus comentarios sobre los resultados obtenidos.

Agradezco a Emilio Ariño, Esteban Cabal y Dulce López, del servicio de preparación de muestras geológicas de la Facultad de Geología de la Universidad de Oviedo, y a Jesús Montes, del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, la preparación de láminas delgadas y probetas.

A Antonio Sánchez y Paulino de Paz, del servicio de microscopía de la Universidad de León, por permitirme la utilización del SEM, y por su ayuda en la preparación de las muestras y sus recomendaciones para la obtención de los mejores resultados.

A Miguel Ángel Fernández, de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, por su amabilidad y buena disposición para instruirme en el manejo de la microsonda electrónica, y sus apreciaciones sobre los resultados obtenidos.

A Ian A. Franchi y Xuchao Zhao (Planetary and Space Sciences, The Open University, Milton Keynes, UK) por su asistencia en la utilización de NanoSIMS.

A Emilio J. González Clavijo, de la Unidad del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) en Salamanca.

A Will Brownscombe (Natural History Museum, Londres, Reino Unido).

A David García, de la Ciudad de la Energía (CIUDEN), por permitirme la utilización de sus equipos, y su ayuda para manejarlos.

A Emilio, compañero durante los primeros años, y un apoyo importante.

A Carlos, Javier, María, Enrique, Natalia, Almudena, Alba, Indira, Rebeca, Gabriel, Covadonga y Álvaro, compañeros y amigos de la Universidad de León, que recorrieron este

camino antes que yo y que, por tanto, pudieron darme los mejores consejos en base a su experiencia.

Al Dr. Antonio Arribas, por compartir conmigo información relevante sobre el yacimiento de Virgen de la Encina.

A Carlos Tejerizo, por mostrarme el yacimiento de Casaio y transmitirme información relevante desde el punto de vista histórico.

A Antonio Luis Marqués, por enviarme información histórica muy valiosa sobre la mina de Peña do Seo.

A mi familia, por guiarme y acompañarme en cada paso.

A mis amigos.

A Elena, compañera de vida, por entenderme siempre y hacerlo todo más fácil.

Los estudios realizados y presentados en esta tesis doctoral fueron financiados por los proyectos 0284_ESMIMET_3_E (INTERREG V-A Spain-Portugal Cooperation Programme, 2014-20) y LE167G18 (Junta de Castilla y León).

Agradezco especialmente a la Universidad de León la concesión de una beca de doctorado para la realización de esta tesis doctoral.

Índice

Agradecimientos	5
Índice de tablas	14
Listado de abreviaturas de minerales	15
Resumen	18
Abstract.....	23
1. INTRODUCCIÓN.....	27
1.1. W, Sn, Au: relevancia y situación actual	28
1.1.1. Wolframio	28
1.1.2. Estaño	30
1.1.3. Oro	32
1.2. Yacimientos minerales	34
1.2.1. Yacimientos de Au orogénico	34
1.2.2. Yacimientos de W-Sn	35
1.3. El Orógeno Varisco	37
1.3.1. Zona de estudio	40
1.4. Explotaciones históricas de Au en el noroeste de la Península Ibérica	42
1.5. Explotaciones históricas de W-Sn en la Peña do Seo	42
2. OBJETIVOS	46
2.1. Objetivo general.....	47
2.2. Objetivos específicos	47
2.2.1. Yacimientos de W-Sn de Peña do Seo.....	47
2.2.2. Yacimientos de Au del Sinclinal de Truchas.....	47
3. MARCO GEOLÓGICO.....	50
3.1. Sinclinal de Truchas.....	51
3.1.1. Estratigrafía	51
3.1.2. Metamorfismo	54
3.1.3. Deformación varisca.....	54
3.1.4. Mineralizaciones de Au.....	55
3.2. Peña do Seo	57
3.2.1. Estratigrafía	57
3.2.2. Metamorfismo	59
3.2.3. Deformación varisca.....	60
3.2.4. Rocas ígneas	61

3.2.5. Mineralizaciones de W-Sn	61
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	64
4.1. Trabajo de campo y muestreo.....	65
4.2. Microscopía y catodoluminiscencia	65
4.3. Geoquímica de roca total	66
4.4. Microsonda electrónica (EMPA)	66
4.5. Difracción de rayos X (DRX).....	67
4.6. Análisis de inclusiones fluidas	67
4.7. Isótopos estables.....	69
4.7.1. $\delta^{18}\text{O}$	69
4.7.2. $\delta^{34}\text{S}$	69
4.7.3. δD	70
4.8. NanoSIMS.....	70
4.9. Dataciones ^{40}Ar - ^{39}Ar	72
5. RESULTADOS.....	75
PUBLICACIONES CIENTÍFICAS.....	75
5.1. Los yacimientos de Au del Sinclinal de Truchas	76
5.1.1. Posible origen del Au en el Sinclinal de Truchas.....	76
Publicación 1.....	77
5.1.2. Petrología de las rocas volcánicas del Sinclinal de Truchas y su relación con las mineralizaciones de oro	78
Publicación 2.....	79
5.2. El yacimiento de W-Sn de Peña do Seo Peña do Seo	80
5.2.1. Las rocas graníticas de Peña do Seo.....	80
5.2.2. Los fluidos mineralizadores y su relación con los granitos:.....	80
Publicación 3.....	82
5.2.3. Otros resultados	83
6. DISCUSIÓN.....	86
6.1. Sinclinal de Truchas.....	87
6.1.1. Mineralizaciones de oro en el Sinclinal de Truchas	87
6.1.2. Secuencia de procesos geológicos	93
6.2. Peña do Seo	95
6.2.1. Metamorfismo en Peña do Seo.....	96
6.2.2. Origen de las rocas ígneas y su relación con la mineralización	97

6.2.3. Fluidos mineralizadores y su relación con los granitos.....	101
6.2.4. Isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$, δH , $\delta^{34}\text{S}$).....	102
6.2.5. Geocronología de la mineralización y los granitos asociados	106
6.2.6. Modelo metalogénico del yacimiento de W-Sn de Peña do Seo	108
7. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	111
Conclusiones.....	112
Conclusions.....	115
Futuras líneas de investigación.....	118
REFERENCIAS.....	120

Índice de Figuras

Fig. 1. Evolución del precio del wolframio desde julio de 2017.	30
Fig. 2. Evolución del precio del estaño desde diciembre del 2016.....	32
Fig. 3. Evolución del precio del oro desde 2018.....	33
Fig. 4. Principales contextos geológicos en los que se generan yacimientos de interés económico.....	37
Fig. 5. Principales macizos Variscos europeos y yacimientos de W-Sn y Au-W-As asociados	39
Fig. 6. Mapa con las zonas geológicas del Macizo Ibérico Varisco y las zonas de estudio....	41
Fig. 7. Área de la Mina de Peña do Seo (abandonada), con restos de las antiguas instalaciones.....	44
Fig. 8. Mapa geológico del Sinclinal de Truchas	52
Fig. 9. Columna estratigráfica simplificada de la región del Sinclinal de Truchas.	53
Fig. 10. Mapa de las distintas zonas del Macizo Varisco Ibérico.	58
Fig. 11. Columna estratigráfica simplificada de la zona de Peña do Seo.....	59
Fig. 12. Equipo utilizado para el estudio de las inclusiones fluidas.....	68
Fig. 13. NanoSIMS en la Open University, Milton Keynes, UK.....	72
Fig. 14. Microfotografías e imágenes de electrones de los diferentes tipos de piritas.	88
Fig. 15. Principales procesos relacionados con la génesis de los diferentes tipos de pirita y la concentración de oro	91
Fig. 16. Modelo conceptual en tres etapas para el metamorfismo varisco e hidrotermalismo tardío	95
Fig. 17. Diagramas de clasificación de rocas ígneas.....	98
Fig. 18. Diagrama de protolitos de las rocas ígneas.....	99
Fig. 19. Resultados de los modelos de fusión (batch en equilibrio no modal) para Ba, W y Sn.....	100

Fig. 20. Composiciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ - δD de los fluidos en Peña do Seo y la evolución propuesta de los fluidos.	103
Fig. 21. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros de Peña do Seo.	104
Fig. 22. Modelo de Relación espacial entre las rocas ígneas, fluidos y principales fases de mineralización en Peña do Seo.	108

Índice de tablas

Tabla 1. Ránking de producción y reservas de wolframio, en toneladas (2022).....	29
Tabla 2. Ránking de producción y reservas de estaño, en toneladas (2022).....	31
Tabla 3. Ránking de producción y reservas de oro, en toneladas (2022).....	33

Listado de abreviaturas de minerales

Ab Albita

And Andalucita

Bt Biotita

Chl Clorita

Cld Cloritoide

Crd Cordierita

Ep Epidota

Ms Moscovita

Py Pirita

Sill Silimanita

St Estaurolita

Ttn Titanita

Tur Turmalina

Zo Zoisita

RESUMEN

Resumen

Esta Tesis Doctoral pretende contribuir al conocimiento de la geología regional del NW de Iberia, con especial énfasis en los yacimientos minerales variscos (W-Sn, Au), mediante un estudio detallado de la petrología, mineralogía, geoquímica de las rocas y procesos de formación de minerales que conducen a concentraciones económicas de metales. Se ha trabajado en dos áreas: Peña do Seo (Zona Asturoccidental Leonesa, WALZ) y El Sinclinal de Truchas (Zona Centroibérica, CIZ).

La región del Sinclinal de Truchas cuenta con un registro muy completo y representativo de rocas sedimentarias del Ordovícico (lutitas, areniscas, cuarcitas, \pm calizas) que incluyen abundantes rocas volcánicas y volcanoclásticas, las cuales fueron deformadas y plegadas durante la Orogenia Varisca. Este trabajo se centra en rocas volcánicas y afines dentro de esta zona, a través del estudio de relaciones de campo, petrografía, mineralogía, geoquímica y la modelización termodinámica.

Estas rocas volcánicas registran, en su alteración, la percolación de fluidos H₂O-CO₂ que pudieron provenir de la deshidratación de Chl (\pm Ms) por metamorfismo regional, posteriormente enfriados a temperaturas <350-360 °C y con XCO₂ entre 0.10 y 0.45. Este proceso podría ser contemporáneo a la desestabilización de las piritas, con pirita rica en As reemplazando a las piritas anteriores y liberando Au al sistema, que luego sería transportado en los fluidos antes mencionados, y posteriormente depositado en venas de cuarzo, dando lugar a los yacimientos de oro primario orogénicos (OGDs) en el Sinclinal de Truchas.

Estos OGD están alojados principalmente en la Cuarcita Armoricana. Con el fin de buscar la fuente de oro en estos yacimientos, se estudiaron los sulfuros precinemáticos presentes en las pizarras negras de la Fm Luarca suprayacente utilizando microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), así como espectrometría de masas de iones secundarios a nanoescala (NanoSIMS). Las imágenes de NanoSIMS permitieron la observación de estructuras relevantes ocultas al SEM.

Los análisis microscópicos e isotópicos permitieron caracterizar cuatro tipos de pirita: (1) núcleos framboides (FmPy), con $\delta^{34}\text{S}$ entre +4,1‰ y +57,5‰; (2) sobrecrecimientos (OgPy), con presencia de Au, As y $\delta^{34}\text{S}$ de aproximadamente +20,5‰; (3) pirita con alto contenido de As (AsPy), reemplazando a las piritas anteriores, con $\delta^{34}\text{S}$ de

aproximadamente +23‰, formas nodulares; (4) pirita subhedral (ShPy), con $\delta^{34}\text{S}$ de aproximadamente +19.7‰ y con Au y As.

Los valores isotópicos del azufre de los cuatro tipos de pirita concuerdan con una fuente de sulfato marino del Ordovícico. En primer lugar, una fuente de Au en los OGD del Sinclinal de Truchas podría haber sido el reemplazo de piritas anteriores por AsPy y la liberación de Au al sistema, en lugar del proceso de recristalización de pirita framboidal a euhedral observado en otros yacimientos de oro. Estos resultados, en todo caso, no descartan otras posibles fuentes.

Con posterioridad al metamorfismo regional varisco, que dio lugar a los yacimientos de Au descritos en el Sinclinal de Truchas, se produjo la intrusión de rocas ígneas y la circulación de fluidos magmáticos, relacionados con la génesis de otro tipo de yacimientos: W-Sn.

Uno de estos episodios magmáticos tuvo lugar en Peña do Seo (Zona Asturoccidental Leonesa, ZAOL, León, España), con la intrusión de los granitos y brechas graníticas de Cadafresnas. Se trata de pequeños stocks de edad varisca, postectónicos y relacionados con las mineralizaciones de W±Sn. De acuerdo a sus características mineralógico-geoquímicas, se clasifican en granitos-sienogranitos, granodioritas y granitoides ricos en cuarzo, de composición peralúmica/metaluminosa. Las relaciones Rb-Ba-Sr permiten asignar una fuente metapelítica para los granitos y una fuente metagrauváquica para las brechas graníticas. La modelización de fusión parcial con estas litologías explica solo una parte de los contenidos de Sn-W-Ba en las rocas graníticas estudiadas, requiriendo procesos adicionales de cristalización fraccionada y/o inyecciones hidrotermales para alcanzar los contenidos más altos observados en algunos casos.

El yacimiento de W-Sn de Peña do Seo, relacionado con las rocas ígneas descritas, consiste principalmente en venas de cuarzo intruidas en cuarzoesquistos neoproterozoicos. La mineralogía de estas venas comprende wolframita, casiterita y, ocasionalmente, molibdenita. La geoquímica de roca total, la caracterización mineral, las inclusiones fluidas, la geoquímica de isótopos estables y la geocronología se han combinado para inferir las condiciones de mineralización hidrotermal, la edad y el contexto geológico del yacimiento.

En Peña do Seo se han identificado diferentes etapas de alteración hidrotermal, posiblemente relacionadas con los granitos: una etapa pre-mineral (0) que implica la alteración de las rocas encajantes, tres etapas de mineralización (I, II y III) y una etapa de alteración supergénica (IV). La etapa I (etapa de óxidos-haluros-sulfuros) consistió en una

mineralización de casiterita-pirita-fluorita en brechas graníticas. En la etapa II (etapa de óxidos principal), la mineralización se desarrolló en forma de salbandas ricas en wolframita y venas de cuarzo de wolframita-casiterita-(molibdenita). La etapa III (etapa principal de sulfuros) consistió en una mineralización de sulfuros en venas de cuarzo que comprende pirita y arsenopirita, calcopirita en menores proporciones.

En las venas de cuarzo se encontraron tres tipos de inclusiones fluidas: (1) inclusiones bifásicas acuosas, con temperaturas de homogeneización (T_h) entre 445 °C y 280 °C y salinidades moderadas (9-14 % en peso de NaCl eq.), (2) inclusiones fluidas trifásicas acuoso-carbónicas, con T_h de 340 °C a 260 °C y bajas salinidades (2-7 % en peso de NaCl eq.), y (3) inclusiones fluidas bifásicas acuosas, con T_h de 270 °C a 155 °C y bajas salinidades (0-6 % en peso de NaCl eq.). Los valores de $\delta^{18}O$ en cuarzo de las venas mineralizadas oscilan entre +11,2‰ y +13,4‰, y entre +15,0‰ y +15,4‰ en cuarzo de brechas graníticas mineralizadas. Los valores de $\delta^{34}S$ en sulfuros (pirita, arsenopirita y calcopirita) oscilan entre +13,0 ‰ y +38,0 ‰, lo que sugiere una fuente marina de sulfato y un posible equilibrio con sulfuros de roca huésped. Los valores de δD en moscovita y clorita de las venas de cuarzo oscilan entre -105,7 ‰ y -71,5 ‰ y entre -69,4 ‰ y -67,1 ‰, respectivamente, indicando una transición de condiciones magmáticas a magmático-metamórficas.

Un fluido magmático-hidrotermal acuoso ($H_2O-NaCl$) condujo a la mineralización W-Sn, como se deduce de las inclusiones fluidas estudiadas y los valores isotópicos. Los altos contenidos de W y Sn en los granitos peraluminosos indican que la mineralización de W-Sn en Peña do Seo podría estar parcialmente relacionada con los granitos y las brechas graníticas. Mientras que el Sn ($\pm W$) probablemente fue aportado por los fluidos hidrotermales derivados de los magmas en cristalización, los esquistos de cuarzo encajantes habrían suministrado otros elementos necesarios para la deposición de wolframita, como Fe y Mn. La mineralización de sulfuros en la etapa III probablemente fue originada por la dilución de fluidos.

Las salbandas adyacentes a las venas de cuarzo con W-Sn son probablemente el resultado de la interacción del fluido de la vena (H_2O) con las rocas encajantes (cuarzoesquistos). Se desarrolló un modelo termodinámico para reproducir la formación de estas salbandas, requiriendo una alteración inicial de los esquistos y una segunda etapa en la que el H_2O de las venas interactúa con los esquistos, enriquecidos con Al_2O_3 .

Para datar estas salbandas, se utilizó la técnica $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mediante fusión de granos individuales de moscovita. Este método se utilizó también para datar la moscovita de los granitos asociados a las venas. Los resultados indican que la intrusión de granitos posttectónicos (Cadafresnas, ~297-293 Ma) y la generación de las venas de cuarzo mineralizadas (~294 Ma) fueron contemporáneas.

ABSTRACT

Abstract

This PhD Thesis aims at improving the knowledge of the regional geology in NW Iberia, with particular emphasis placed on Variscan mineral deposits (W-Sn, Au), through a detailed study of the petrology, mineralogy, geochemistry of the rocks and ore-forming processes leading to economic concentrations of metals. The work has been performed in two areas: Peña do Seo (West Asturian-Leonese Zone, WALZ) and The Truchas Syncline (Central Iberian Zone, CIZ).

The Truchas Syncline region has a very complete and representative record of Ordovician sedimentary rocks (shales, sandstones, quartzites, ± limestones) including volcanic and volcanoclastic rocks, which were deformed and folded during the Variscan Orogeny. This work focuses on the volcanic and related rocks within this area, through the study of field relations, petrography, mineralogy, geochemistry and thermodynamic modelling.

These volcanic rocks record, in their alteration, the percolation of H₂O-CO₂ fluids that could have come from the dehydration of Chl (±Ms) due to regional metamorphism and cooled to temperatures <350-360 °C having XCO₂ between 0.10 and 0.45. This process could be contemporaneous with the destabilization of the pyrites, with As-rich pyrite replacing previous pyrites and releasing Au to the system, which would later be transported in the aforementioned fluids, and subsequently deposited giving rise to the orogenic gold deposits (OGDs) in the Truchas Syncline.

These OGDs are hosted mainly by the Armorican Quartzite Fm. In order to look for the source of gold in these deposits, pre-kinematic sulfides from black shales from the overlying Luarca Fm. were studied using both optical and scanning electron microscopy (SEM), as well as nanoscale secondary ion mass spectrometry (NanoSIMS). NanoSIMS images allowed the observation of relevant structures hidden to SEM. Microscopy and isotopic analyses allowed four types of pyrite to be characterized: (1) framboid nuclei (FmPy), with $\delta^{34}\text{S}$ between +4.1‰ and +57.5‰; (2) overgrowths (OgPy), with presence of Au, As and $\delta^{34}\text{S}$ of approximately +20.5‰; (3) pyrite with high As content (AsPy), replacing previous pyrites, with $\delta^{34}\text{S}$ of approximately +23‰ and nodular shapes; (4) subhedral pyrite (ShPy), with $\delta^{34}\text{S}$ of approximately +19.7‰ and Au and As.

The sulfur isotopic signature of the four types of pyrite is in good agreement with a source from Ordovician marine sulfate. Firstly, a source of Au in the OGDs of the Truchas Syncline could have been the replacement of previous pyrites by AsPy and the release of Au to the

system, instead of the framboidal to euhedral pyrite recrystallization process observed in other gold deposits. Nevertheless, these results do not rule out other possible sources.

After the regional Variscan regional metamorphism, which gave rise to the Au deposits described in the Truchas Syncline, the intrusion of igneous rocks occurred, generating heat input and circulation of magmatic/metamorphic fluids, related to the genesis of another type of deposits: W-Sn.

One of these episodes occurred in Peña do Seo (West Astur-Leonese Zone, WALZ, León, Spain), with the intrusion of the Cadafresnas granites and granitoid breccias. These are small stocks of Variscan age, post-tectonic and related to W-Sn mineralizations in the area. According to their mineralogical-geochemical characteristics, they are classified as granites-syenogranites, granodiorites and granitoids rich in quartz, of peraluminous/metaluminous composition. The Rb-Ba-Sr relationships allow assigning a metapelitic source for the granites and a metagreywacke source for the granitoid breccias.

High W and Sn contents are found in the peraluminous granites, indicating that the W-Sn mineralization in Peña do Seo could be related to the granites and granitoid breccias. However, partial melting modeling performed with these lithologies explains only part of the Sn-W-Ba contents in the studied granitic rocks, requiring additional processes of fractional crystallization and/or hydrothermal injections to reach the highest contents observed in some of the rocks.

The Peña do Seo W-Sn ore deposit, spatially related to the igneous rocks described above, consists mainly of quartz veins intruded in host quartz schists. Vein mineralogy comprises wolframite, cassiterite and minor molybdenite. Whole rock geochemistry, mineral characterization, fluid inclusions, stable isotope geochemistry and geochronology have been combined to infer the hydrothermal mineralization conditions, age and geological context of the deposit.

Different stages of hydrothermal alterations were recognized, possibly related to the granites. A pre-ore stage (0) involving the alteration of host rocks, three stages of mineralization (I, II and III), and a supergene stage (IV) have been identified in Peña do Seo. Stage I (oxide-halide-sulfide stage) consisted of a cassiterite-pyrite-fluorite mineralization in granitoid breccias. Stage II (main oxide stage) involved wolframite-rich selvages and wolframite-cassiterite-(molybdenite) quartz veins. Stage III (main sulfide stage) consisted of a sulfide mineralization in quartz veins comprising pyrite and minor arsenopyrite and chalcopyrite.

Three types of fluid inclusions were found in quartz veins: (1) aqueous two-phase inclusions, with homogenization temperatures (T_h) between 445 °C and 280 °C and moderate salinities (9-14 wt.% NaCl eq.), (2) aqueous-carbonic three-phase fluid inclusions, with T_h from 340 °C to 260 °C and low salinities (2-7 wt.% NaCl eq.), and (3) aqueous two-phase fluid inclusions, with T_h from 270°C to 155 °C and low salinities (0-6 wt.% NaCl eq.). $\delta^{18}\text{O}$ values in quartz from mineralized veins range from +11.2‰ to +13.4‰, and between +15.0‰ and +15.4‰ in quartz from mineralized granitoid breccias. $\delta^{34}\text{S}$ values in sulfides (pyrite, arsenopyrite and chalcopyrite) range between +13.0 ‰ and +37.1 ‰, suggesting a marine source of sulfate and equilibration with host-rock sulfides. δD values in muscovite and chlorite from quartz veins range between -105.7 ‰ and -71.5 ‰ and between -69.4 ‰ and -67.1 ‰, respectively, indicating a transition from magmatic to magmatic-metamorphic conditions.

An aqueous (H_2O -NaCl) magmatic-hydrothermal fluid led to the W ($\pm\text{Sn}$) mineralization, as deduced from the studied fluid inclusions and isotopic signatures. Part of the W could have been supplied by muscovite destabilization in the contact aureole during the metamorphism. On the other hand, the Sn ($\pm\text{W}$) likely derived from hydrothermal fluids exsolved from the crystallizing magmas; host quartz schists would have supplied other elements required for wolframite deposition such as Fe and Mn. Sulfide mineralization in stage III was probably driven by fluid dilution.

Muscovite rims or selvages adjacent to W-Sn mineralized Qtz veins are thought to be the result of vein fluid (H_2O) interaction with altered country rocks (Qtz-schists). A thermodynamic model was developed to reproduce the formation of these rims, requiring an initial alteration of the schists and second stage in which H_2O from the veins interacts with Al_2O_3 enriched schists.

In order to date these Ms rims, multiple single-grain fusion $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age was applied. This method was also used to date the Ms from the granites associated. The results indicate that intrusion of posttectonic granites (Cadafresnas, ~297-293 Ma) and Qtz-vein generation (~294 Ma) were contemporaneous.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. W, Sn, Au: relevancia y situación actual

El wolframio (W) y el estaño (Sn) son metales estratégicos, actualmente de gran importancia para usos industriales y técnicos. El wolframio ha sido considerado Materia Prima Crítica por la Unión Europea (Comisión Europea, 2011, 2020a). Teniendo en cuenta su gran importancia económica, así como un riesgo medio de suministro, la investigación sobre los yacimientos de wolframio es actualmente una prioridad en Europa (Comisión Europea, 2010, 2011, 2020b).

1.1.1. Wolframio

El wolframio, o tungsteno, fue descubierto por los hermanos Fausto D'Elhuyar y Juan José D'Elhuyar el 28 de septiembre de 1783, en el Real Seminario de Bergara, España (Schufle, 1975). El wolframio es un elemento de gran relevancia económica, debido a sus propiedades físicas: es el elemento con mayor punto de fusión de todos los metales sin alear, 3422 °C, menor presión de vapor (>1650 °C) y también el punto de ebullición más alto, 5930 °C (Zhang *et al.*, 2011) y su dureza alcanza 7,5 en la escala de Mohs. Con 19,25 g/cm³, también se encuentra entre los elementos más densos (Emsley, 2011; Haynes, 2014).

Las propiedades antes mencionadas han determinado sus principales aplicaciones en la industria: armamento (ha sido muy utilizado para endurecer balas y misiles, así como para reforzar el blindaje de tanques, herramientas de corte, filamentos para lámparas incandescentes para lámparas eléctricas, tubos de electrones y de televisión, los compuestos se utilizan en pinturas o lubricantes de alta temperatura (Hammond, 2004).

Los países con mayor producción de wolframio en 2020 son China, Vietnam, Rusia, Mongolia, Bolivia, Ruanda, Austria, España, Portugal y Corea del Norte. En términos de reservas, China también lidera el ranking, seguida de Rusia, Vietnam, España y Corea del Norte. No se dispone de información sobre reservas de otros grandes productores, mientras que otros países no incluidos en la lista cuentan con 3700000 toneladas métricas de wolframio (Tabla I).

Tabla 1 Ránking de producción y reservas de wolframio, en toneladas. Fuente: USGS (2022).

País	Producción		Reservas
	2020	2021	
China	66000	66000	1900000
Vietnam	4500	4500	100000
Rusia	2400	2400	400000
Mongolia	1900	1900	4300
Bolivia	1350	1400	NA
Rwanda	860	950	NA
Austria	890	900	10000
España	500	900	52000
Portugal	550	620	5100
Corea del Norte	410	400	29000
Otros países	960	1200	1200000
Total mundial (aproximado)	83800	79000	3700000

El precio del wolframio sufre fluctuaciones, principalmente ligadas a la producción de China (Fig. 1). La Unión Europea declaró en 2010 al wolframio como una Materia Prima Crítica debido a que:

1. El suministro de la materia prima está dominado por China, que también tiene las mayores reservas de mineral de todo el mundo.
2. Existe un alto riesgo de interrupción del suministro y/o ruptura del mercado de precios.
3. Los riesgos crecientes derivados de la posición dominante de China en el mercado de la chatarra de wolframio.
4. Las posibilidades de sustitución son limitadas por el alto coste de las materias alternativas y/o de sus tecnologías de tratamiento, con menor rendimiento y menos respetuosas con el medio ambiente.
5. La pérdida de conocimiento tecnológico que se produciría si se destruye la “cadena de valor” del wolframio de la Unión Europea, ya que esta es líder en el desarrollo de numerosos productos y procesos para el desarrollo de las industrias de automoción, aeroespacial, medicina, iluminación, etc. Esto implicaría la desaparición de la industria del

wolframio en la Unión Europea y se traduciría en la dependencia completa de varias industrias clave en nuestras exportaciones.

Por todo ello, es importante llevar a cabo nuevas exploraciones prospectivas en España, donde contamos con recursos muy importantes.

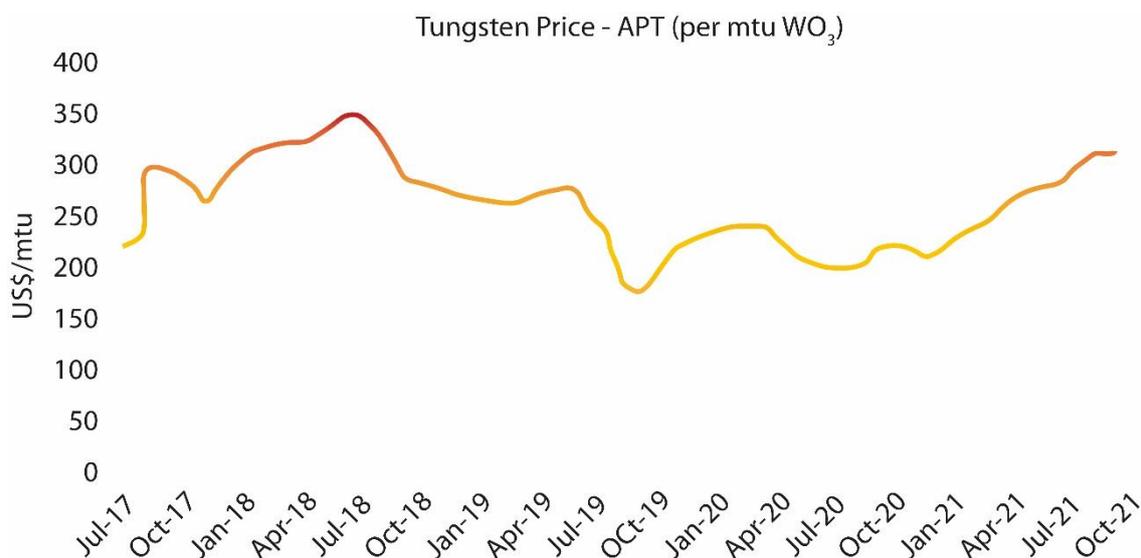


Fig. 1. Evolución del precio del wolframio desde julio de 2017. Mtu: toneladas métricas. APT: paratungstato de amonio.

1.1.2. Estaño

El estaño (Sn) se descubrió alrededor del año 3000 a.C. Se cree que fue descubierto en Turquía, aunque existen diferentes hipótesis (Harms, 1994). Los humanos prehistóricos usaban bronce (una aleación de estaño y cobre) mucho antes de que fueran capaces de aislar el estaño (Britannica). Su punto de fusión es de 231,97 °C, mientras que su punto de ebullición es de 2270 °C. En cuanto a sus aplicaciones, el estaño se usa comúnmente como recubrimiento anticorrosión para hierro, en tuberías y válvulas, como parte de aleaciones metálicas, etc.

El estaño es un caso similar al del wolframio, ya que recientemente ha sido incluido por China en la lista de minerales estratégicos (The State Council of the People's Republic of China, 2016) y por Estados Unidos en la lista de materiales críticos (Department of the Interior, 2018). Su oferta global es deficitaria desde 2018 (Comisión Europea, 2020c), y su precio se ha disparado desde el inicio del año 2021 (Fig. 2). Los principales productores

son China, Indonesia, Perú, Birmania, Brasil, Bolivia, la República Democrática del Congo, Australia, Vietnam y Rusia (Tabla 2).

Tabla 2. Ránking de producción y reservas de estaño, en toneladas. Fuente: USGS (2022).

País	Producción		Reservas	
	Año	2020		2021
China		90000	85000	1100000
Indonesia		53000	71000	800000
Perú		20600	30000	150000
Birmania		29000	28000	700000
Brasil		16900	22000	420000
Bolivia		14700	18000	400000
Congo		17300	16000	130000
Australia		8120	8300	560000
Vietnam		5400	6100	11000
Rusia		2500	3500	200000
Otros países		310	1400	350000
Total mundial (aproximado)		264000	300000	4900000



Fig. 2. Evolución del precio del estaño desde diciembre del 2016. Mtu: toneladas métricas. LME: London Metal Exchange. Fuente: Bloomberg, Fitch Solutions.

1.1.3. Oro

El oro (elemento de número atómico: 79, peso atómico: 197) presenta una densidad de 19.3 g/cm^3 , un punto de fusión de $1064.18 \text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $2856 \text{ }^\circ\text{C}$. Es uno de los metales más apreciados, y ha sido utilizado desde hace al menos 6000 años, ya que ha estado presente desde la época de la cultura egipcia. Entre sus usos principales destaca la joyería, aunque también se utiliza en electrónica y en la acuñación de monedas. Además de su atractivo, es considerado un valor refugio (mantiene su valor en tiempos de incertidumbre e incluso lo aumenta). Esto puede observarse en la Fig. 3, con importantes subidas del precio del oro en febrero de 2020 (inicio de la pandemia de Covid-19) y febrero de 2022 (inicio del ataque de Rusia a Ucrania), pasando de 2000 dólares por onza.



Fig. 3. Evolución del precio del oro desde 2018. Fuente: Gold Price.

En cuanto a la producción, los países que lideran el ránking son China, Australia, Rusia, Estados Unidos, Canadá, Ghana, Sudáfrica, Uzbekistán, Indonesia y Perú. El país con mayores reservas es Australia, Seguido de Rusia y Sudáfrica (Tabla 3).

Tabla 3. Ránking de producción y reservas de oro, en toneladas. Fuente: USGS (2022).

País	Producción		Reservas
	2020	2021	
China	365	370	2000
Australia	328	330	11000
Rusia	305	300	6800
Estados Unidos	193	180	3000
Canadá	170	170	2200
Ghana	125	130	1000
Sudáfrica	96	100	5000
Uzbekistán	101	100	1800
Indonesia	86	90	2600
Perú	87	90	2000
Otros países	572	570	9200
Total mundial (aproximado)	3030	3000	54000

1.2. Yacimientos minerales

Los yacimientos minerales son volúmenes de roca que contienen determinados elementos en concentraciones lo suficientemente altas como para que sean extraídos generando un beneficio económico (Heinrich y Candela, 2014). Para que se forme un yacimiento mineral, se deben cumplir cuatro factores: (1) presencia de la fuente de los elementos que componen el mineral (metales y ligandos tales como S, H, C, Cl, S, o la combinación de ambos), (2) un mecanismo de transporte del mineral a un lugar apropiado (fluido, como H₂O, un elemento biológico y/o medios mecánicos), (3) mecanismo de depósito que facilite la concentración y precipitación de los elementos para formar un mineral con interés económico (mena), y (4) entorno geológico apropiado para que se conserve el yacimiento (p. ej., Guilbert y Park, 1986).

Los yacimientos se pueden clasificar de acuerdo a múltiples factores: i) en función de los procesos que dieron lugar al yacimiento, como magmáticos o hidrotermales, por ejemplo (p. ej., Cox y Singer, 1986); ii) de acuerdo a las rocas encajantes de la mineralización, como por ejemplo skarns o *breccia pipes*, (Misra, 2000; Robb, 2004; Moon *et al.*, 2006); ii) o en función de los minerales contenidos dentro del yacimiento, tales como pórfidos cupríferos, o a la forma o el tamaño del mismo, como los yacimientos estratificados (Evans y Moon, 2006).

Los procesos genéticos básicos que conducen a la concentración de minerales incluyen (1) procesos magmáticos (diferenciación/cristalización, inmiscibilidad) que provocan la concentración de la mineralización en rocas ígneas; (2) fluidos hidrotermales exsueles a partir de magmas y/o rocas metamórficas; (3) concentración y precipitación de elementos a partir de una solución, típicamente agua de mar, dando lugar a yacimientos sedimentarios; (4) yacimientos de tipo placer clasificados y distribuidos por flujo de agua (o hielo); y (5) reacciones de meteorización en la superficie terrestre que generan yacimientos minerales residuales (p. ej., Moon *et al.*, 2006). Los yacimientos estudiados en este trabajo son de tipo hidrotermal, relacionados con fluidos magmáticos y metamórficos.

1.2.1. Yacimientos de Au orogénico

Los yacimientos de oro orogénicos (*Orogenic Gold Deposits, OGDs*), definidos por Groves *et al.* (1998) comprenden tanto los yacimientos de origen sinorogénico como postorogénico. Frecuentemente, estos yacimientos se relacionan con fluidos mineralizadores originados en profundidad, en un contexto sinorogénico (Stüwe *et al.*, 1993; Stüwe, 1998). En cuanto

a estos fluidos vectores de la mineralización, la hipótesis más aceptada indica que son de tipo metamórfico y de baja salinidad (Goldfarb y Groves, 2015; Groves *et al.*, 2020). Este tipo de yacimientos se encuentra principalmente en cinturones orogénicos de subducción y colisión (Fig. 4), en los que las fallas y zonas de cizalla pueden ser importantes para concentrar grandes volúmenes de fluido aurífero. Los OGDs pueden encontrarse también en los márgenes cratónicos (Fig. 4).

En cuanto al origen del Au, existen diferentes teorías, destacando actualmente la que propone la devolatilización de la clorita en condiciones de metamorfismo de bajo grado (Phillips y Powell, 2010; Goldfarb y Groves, 2015; Zhong *et al.*, 2015), relacionada con la desestabilización de la pirita como fuente de Au (Finch y Tomkims, 2017; Gómez-Fernández *et al.*, 2019, 2021).

1.2.2. Yacimientos de W-Sn

Los yacimientos de W-Sn y su frecuente relación con granitos adyacentes constituyen un campo de investigación de considerable interés. Algunas de las preguntas más comunes se relacionan con las fuentes de donde estos elementos fueron exsueles, la naturaleza de los fluidos que los transportaron y los procesos y condiciones que llevaron a la precipitación mineral (p. ej., Audétat *et al.*, 1998; Lehmann, 2021). La asociación espacial con intrusiones graníticas (Fig. 4) sugiere una relación directa en la que la diferenciación de magmas graníticos pre-enriquece los fundidos residuales en estos elementos, y posteriormente la exsolución de fluidos hidrotermales/residuales puede dar lugar a concentraciones económicas (Hannah y Stein, 1990).

El papel de los fluidos magmático-hidrotermales en la precipitación de W y Sn ha sido muy debatido. Entre los principales procesos propuestos como desencadenantes de la precipitación de estos elementos destacan los siguientes: mezcla de fluidos magmáticos y meteóricos (Audétat *et al.*, 1998; Heinrich, 2007; Wei *et al.*, 2012; Legros *et al.*, 2019; Harlaux *et al.*, 2021a, 2021b), interacción fluido-roca (Lecumberri-Sánchez *et al.*, 2017b), despresurización-ebullición (Korges *et al.*, 2017) y fracturación hidráulica (Liu *et al.*, 2018). Sin embargo, a menudo es difícil determinar cuál es el proceso determinante, o si es una combinación de varios de ellos.

En yacimientos como el de la zona de estudio (venas relacionadas con intrusiones) los eventos de mineralización pueden ser de corta duración y están relacionados con los pulsos magmáticos (Moura *et al.*, 2014; Chicharro *et al.*, 2016). En la Península Ibérica, la

intrusión de granitos variscos postectónicos favoreció la concentración económica de elementos, como W, Sn, Au, Pb, Zn, Ta o Li. Algunos modelos defienden que los granitos aportan fluidos derivados de la cristalización del magma que dan lugar a la mineralización (p.ej. Audétat *et al.*, 2000; Kamenetsky *et al.*, 2004; Thomas *et al.*, 2005; Korges *et al.*, 2017; Lecumberri-Sánchez *et al.*, 2017; Caldevilla *et al.*, 2023) y otros defienden que los fluidos relacionados con la mineralización son de origen metamórfico, y los granitos únicamente aportarían el calor necesario para la movilización de fluidos mineralizadores en los materiales encajantes (p.ej. Wilkinson, 1990; Blamart, 1991; Noronha *et al.*, 1992; Smith *et al.*, 1996; Bebout *et al.*, 1999; Polya *et al.*, 2000; Burnard and Polya, 2004; Cai *et al.*, 2007). Las dataciones de las mineralizaciones y de los eventos magmáticos y metamórficos son muy relevantes en la investigación de los procesos metalogenéticos.

La geocronología ha sido ampliamente utilizada para datar yacimientos minerales, contribuyendo a confirmar/descartar hipótesis sobre mecanismos y episodios de mineralización. La mejor opción es siempre datar los propios minerales económicos, pero no siempre es posible, a veces porque no hay métodos disponibles y otras veces porque el mineral no garantiza un análisis geocronológico fiable. Cuando ocurren esos problemas, el mejor enfoque sería datar los minerales contemporáneos y espacialmente relacionados con la mineralización, y que contienen pares radiogénicos.

Se han realizado numerosas dataciones en granitos del NW de España (Valverde-Vaquero, 1992; Fernández-Suárez, 1994; Valverde-Vaquero *et al.*, 2000; Fernández-Suárez *et al.*, 2000), pero casi ninguna en mineralizaciones relacionadas con estas intrusiones. No se habían realizado antes dataciones de venas de W-Sn en la Zona Asturoccidental Leonesa (WALZ), aunque sí en la Zona Centroibérica (ZCI) (Panasqueira: Snee *et al.*, 1988; Carris: Moura *et al.*, 2014 Logrosán: Chicharro *et al.*, 2016; Los Santos: Timón-Sánchez *et al.*, 2019). Se han obtenido datos geocronológicos en yacimientos auríferos, principalmente por U-Pb, ^{40}Ar - ^{39}Ar y Re-Os en Molibdenita (p.ej. Salave, 307 Ma, Mortensen *et al.*, 2014).

Resultados preliminares de geocronología (Caldevilla *et al.* in prep.) permiten establecer una edad para la mineralización Sn-W de Peña do Seo y los granitos adyacentes. Para ello, se realizaron análisis de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en las moscovitas que componen la salbanda (capa rica en moscovita entre los esquistos encajantes y las venas de cuarzo), ya que estas cristalizaron a partir del fluido portador de W y Sn, y por lo tanto se les puede asignar la edad de mineralización. También se han realizado análisis de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en muestras de moscovita de los dos tipos principales de granitos que afloran en la zona (Cadafresnas y Ponferrada). El método utilizado fue “*single grain fusion*”, uno de los métodos más

novedosos y precisos en contextos geológicos complejos en los que diferentes procesos pueden haber influido en los contenidos de argón de las muestras (Uunk *et al.*, 2017, 2018).

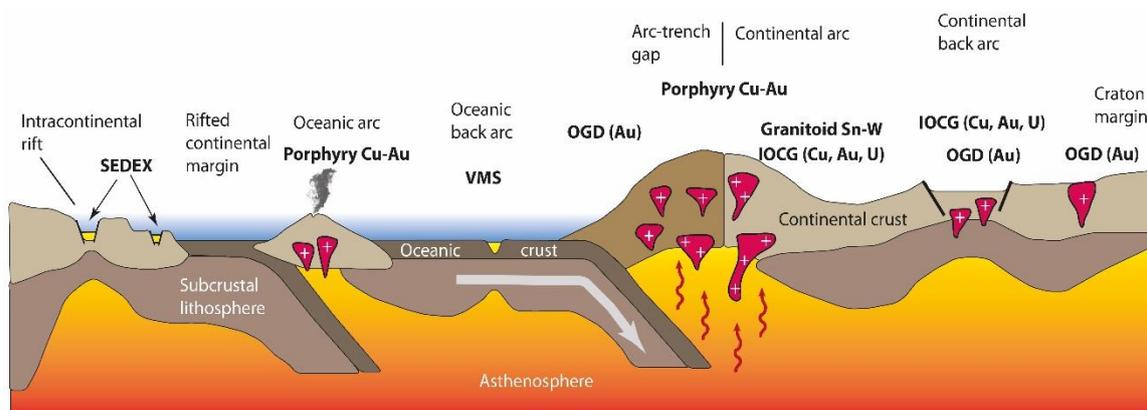


Fig. 4. Principales contextos geológicos en los que se generan yacimientos de interés económico. IOCG: *Iron Oxide Copper Gold deposits*. OGD: *Orogenic Gold Deposits*. VMS: *Volcanic Massive Sulfide deposits*. *Intracontinental rift*: rift intracontinental; SEDEX: Yacimiento Exhalativo Sedimentario; *Rifted continental margin*: margen de rift continental; *Subcrustal lithosphere*: litosfera subcortical; *Oceanic arc*: arco oceánico; *Porphyry*: pórfido; *Oceanic crust*: corteza oceánica; *asthenosphere*: astenosfera; *Oceanic back arc*: Cuenca oceánica de antearco; *Arc-trench gap*: zona de fosa-arco; *Continental arc*: arco continental, *continental crust*: corteza continental; *continental back arc*: Cuenca tras-arco continental; *craton margin*: margen cratónico.

1.3. El Orógeno Varisco

El Orógeno Varisco es un cinturón orogénico formado a partir del choque de tres grandes placas tectónicas: Laurentia, Báltica y Gondwana (Matte, 1986). Este orógeno estuvo activo durante aproximadamente 60 millones de años, desde el Devónico Superior al Pérmico Inferior (Cisuraliense), acortando y deformando los sedimentos depositados previamente en los márgenes continentales, removilizando el basamento previo, generando nueva corteza por metamorfismo y fusión parcial de la anterior, agregando fragmentos de corteza y manto oceánicos, erosionando y resedimentando parte de la corteza recién formada, y deformando la mayoría de los nuevos sedimentos (Martínez-Catalán *et al.*, 2009).

En la Península Ibérica, el basamento varisco, conocido como Macizo Varisco Ibérico, se divide en seis zonas: la Zona Cantábrica, Zona Asturoccidental-Leonesa, Zona Centroibérica, Zona de Galicia-Trás-os-Montes, Zona de Ossa-Morena y Zona Sudportuguesa (Lotze, 1945; Julivert *et al.*, 1972; Farias *et al.*, 1987). Todas estas zonas

fueron afectadas por la deformación Varisca, y en todas ellas se produjo la intrusión de plutones, con metamorfismo asociado. Los principales eventos magmáticos variscos en el NW de la Península Ibérica fueron los siguientes, en función de su relación temporal con el proceso orogénico:

- Magmatismo sinorogénico en el Noroeste del macizo Ibérico, ocurrió entre ~ 340/325 Ma y 315 Ma. Se desarrolló principalmente en la Zona Centroibérica/Zona de Galicia Tras Os Montes en sus primeras fases (Días *et al.*, 1998; Fernández-Suárez *et al.*, 2000; Valle Aguado *et al.*, 2005; Orejana *et al.*, 2012; González-Menéndez *et al.*, 2021b).
- Magmatismo postorogénico, principalmente entre 295 y 290 Ma, con algunas intrusiones aisladas de leucogranitos más tardías, entre 290 y 285 Ma. Afectó principalmente a la zona Asturoccidental-Leonesa (Fernández-Suárez *et al.*, 2000) y a la Zona Cantábrica (Valverde-Vaquero *et al.*, 1999). Los granitos cuyo estudio abordará esta tesis doctoral pertenecen a esta fase.

El basamento Varisco del noroeste de la Península Ibérica, formado por rocas paleozoicas ± neoproterozoicas, contiene diferentes tipos de mineralizaciones y yacimientos (p.ej. Fe, Pb-Zn, Li, Ta, Bi, Mo) entre los que destacan por su interés económico y geológico los de Au y los de W-Sn. Estos dos tipos de mineralizaciones están formados por diferentes procesos y en diferentes momentos, aunque su nexo común está en los procesos orogénicos variscos (tanto metamórficos como magmáticos) ocurridos durante los períodos Carbonífero y Pérmico (\approx 347-290 Ma; Rubio-Pascual *et al.* 2013; González-Menéndez *et al.* 2017). Su investigación es importante para aportar información acerca del origen de estas mineralizaciones en relación con la secuencia de procesos orogénicos variscos en el sector noroeste de la Península Ibérica. Este tipo de yacimientos es común en otros macizos variscos europeos: Cornualles (Bray y Spooner, 1983), Macizo Armoricano (Cheval-Garabédian *et al.*, 2020), Macizo Renano (Fuchs y Lang-Villemaire, 1981), Macizo de Bohemia (Boiron *et al.*, 2001) y Macizo Central Francés (Essaraj *et al.*, 2001; Boiron *et al.*, 2003; Bouchot *et al.*, 2005; Harlaux *et al.*, 2018a, 2018b, 2021) (Fig. 5).

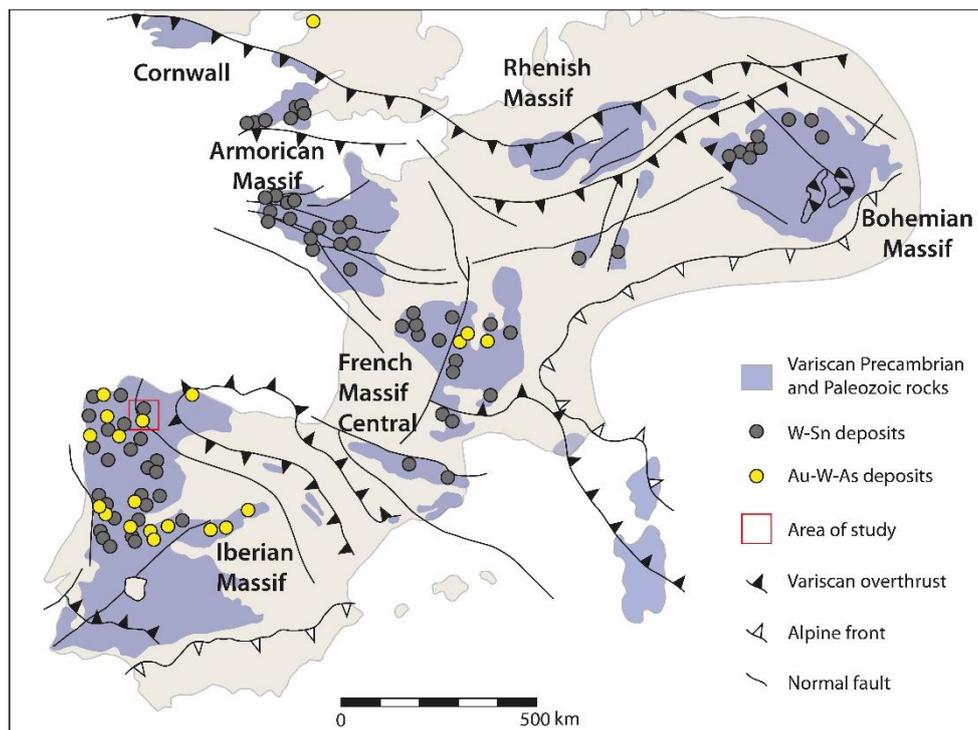


Fig. 5. Principales macizos Variscos europeos y yacimientos de W-Sn y Au-W-As asociados (modificado de Díez-Montes, 2007).

En una fase inicial ($\approx 340\text{-}320$ Ma), procesos metamórficos regionales de transferencia de calor y fluidos orogénicos formaron mineralizaciones de Au en venas de cuarzo intruidas en sucesiones de pizarras y cuarcitas Ordovícicas, generando yacimientos de oro orogénicos (OGDs) (Gómez-Fernández *et al.*, 2021; González-Menéndez *et al.* 2021a; Cunningham *et al.*, 2023). En otras zonas próximas del noroeste de la Península Ibérica los procesos magmáticos tardíos y de metamorfismo de contacto han producido otro tipo de mineralizaciones de Au, conocidas como *Intrusion-Related Gold Deposits* (IRGD), entre las que destacan las de Tapia-Salave (Rodríguez-Terente, 2007; Rodríguez-Terente *et al.*, 2018) o Salas-Belmonte, (Martín-Izard *et al.*, 2000; Cepedal *et al.*, 2008; Cepedal *et al.*, 2013).

Los yacimientos de Sn-W se formaron ligados a procesos magmáticos y de metamorfismo térmico asociados que tuvieron lugar principalmente en dos etapas $\approx 340\text{-}315$ Ma (etapa sintectónica) y $\approx 295\text{-}290$ Ma (etapa postectónica) (p.ej. Chicharro *et al.*, 2016; Hildenbrand *et al.*, 2021). En la etapa postectónica (la estudiada en el presente trabajo), la intrusión de granitoides de tipologías S \pm I generó mineralizaciones de Sn-W en los

propios cuerpos graníticos, así como en sus aureolas de contacto adyacentes (Caldevilla *et al.*, 2023).

Esta secuencia en los procesos orogénicos y en la producción de mineralizaciones es de considerable interés, ya que forma parte de la diferenciación geoquímica cortical que se produce en los orógenos de colisión continental (p. ej. Cinturón Varisco, Apalaches, Himalaya; p.ej. Dostal *et al.*, 2022). Las mineralizaciones requieren procesos de extracción-lixiviación desde sus rocas fuente, transporte en fluidos/fundidos de alta temperatura y diversa composición, y finalmente su reconcentración y precipitación por solidificación. Es en esta última fase donde se forman los yacimientos minerales (Heinrich y Candela, 2014).

Tales procesos están ligados a la evolución de los orógenos de colisión: deshidratación por metamorfismo regional o metamorfismo térmico, formación de fluidos metamórficos y/o fundidos, intrusión y solidificación de dichos fluidos/fundidos en niveles corticales más superficiales. En general, el metamorfismo regional precede y puede ser en parte simultáneo a los procesos de magmatismo y metamorfismo térmico (Yardley y Warren, 2021). En este sentido es de esperar una cronología en la que las mineralizaciones más relacionadas con el metamorfismo regional (Au-As, Pb-Zn) puedan ser anteriores a las de Sn-W, más ligadas a la formación de fundidos corticales sin- y post-tectónicos.

1.3.1. Zona de estudio

Los trabajos desarrollados en esta tesis doctoral se han centrado en dos áreas, próximas entre sí, aunque pertenecientes a dos dominios geológicos diferentes: el Sinclinal de Truchas (Zona Centro-Ibérica) y el área de Peña do Seo (Zona Asturoccidental-Leonesa) (Fig. 6). En dichas zonas aparecen mineralizaciones significativas de W, Sn y Au, y se encuentran evidencias de procesos metamórficos que actuaron a escala local y regional. También afloran varios cuerpos ígneos petrogenéticamente relacionados con algunas de las mineralizaciones estudiadas (W-Sn), por lo que se presentan las condiciones idóneas para llevar a cabo las investigaciones propuestas.

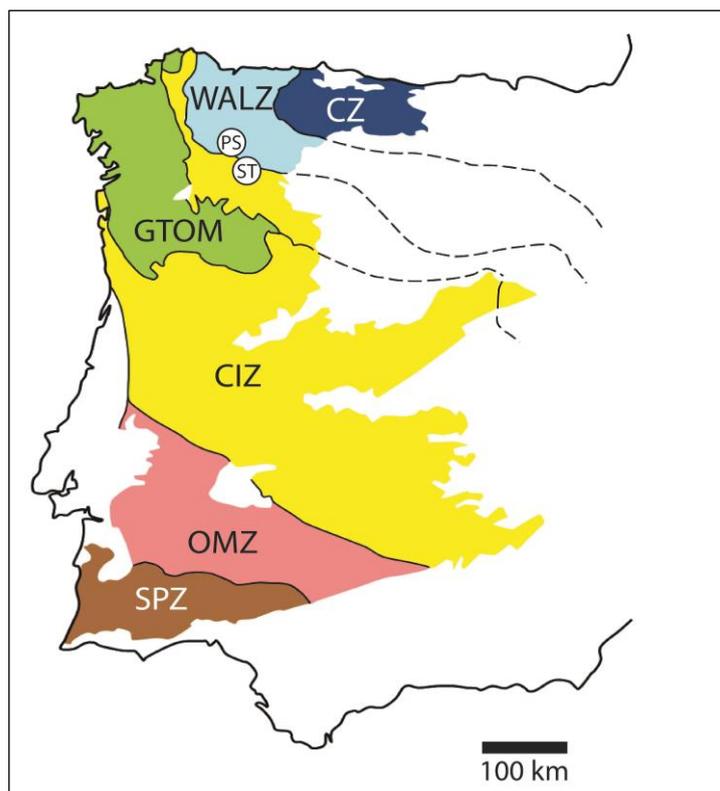


Fig. 6. Mapa con las zonas geológicas del Macizo Ibérico Varisco y las zonas de estudio, modificado de Julivert *et al.*, (1972). WALZ: West Asturian-Leonese Zone (Zona Astur-Occidental Leonesa); CZ: Cantabrian Zone (Zona Cantábrica); GTOM: Galicia-Trás-Os-Montes Zone (Zona de Galicia-Trás-Os-Montes); CIZ: Central-Iberian Zone (Zona Centroibérica); OMZ: Ossa Morena Zone (Zona de Ossa Morena); SPZ: South Portuguese Zone (Zona Sudportuguesa). PS: Peña do Seo. ST: Sinclinal de Truchas.

En lo referente a los yacimientos de Au, se han realizado diferentes investigaciones previas pero aún no se dispone de un modelo consistente que explique el origen del Au y su geocronología. Para intentar abordar parte de estos problemas, se han realizado diferentes análisis, principalmente mediante la utilización de isótopos a escala micrométrica. Por otra parte, se aportan nuevos datos sobre la petrología y geoquímica de las rocas del Sinclinal de Truchas, con especial incidencia en los niveles volcánicos, su alteración/metamorfismo y su posible relación con los yacimientos de Au.

En cuanto a los yacimientos de W-Sn, existen trabajos previos realizados por Arribas (1982), en el cercano yacimiento de Virgen de la Encina, pero no hay estudios detallados realizados en Peña do Seo. Por tanto, en este trabajo se han realizado investigaciones para intentar determinar los procesos que dieron lugar a las mineralizaciones de Peña do Seo mediante el estudio de los fluidos mineralizadores, los granitos aflorantes en las proximidades de estos yacimientos y la geocronología de ambos.

1.4. Explotaciones históricas de Au en el noroeste de la Península Ibérica

Durante la época romana, se explotaron de manera exhaustiva los yacimientos de oro del noroeste de la Península Ibérica, tanto los de tipo primario (materiales paleozoicos) como los de tipo secundario (materiales cenozoicos). El aprovechamiento de estos recursos posicionó a la Península Ibérica como el principal productor de oro del Imperio Romano, con un volumen de terrenos movidos de aproximadamente 600 Mm³ y una producción total de oro de unas 200 toneladas. Se han identificado alrededor de 500 explotaciones históricas romanas, con una ley media de 67 mg/m³ y máxima de 1-2 g/m³ (Sánchez-Palencia, 1983; Pérez-García *et al.*, 2000). En la explotación de Llamas de Cabrera, una de las más estudiadas (Matías y Gómez-Fernández, 2003; Gómez-Fernández *et al.*, 2012), los romanos movieron un volumen de terreno de aproximadamente 2 Mm³. Vestigios de estas explotaciones son reconocibles aún hoy en el terreno.

Desde la época romana hasta finales del siglo XIX, la minería de oro en el sector permaneció inactiva. En ese momento se desarrollaron pequeñas explotaciones en los filones de cuarzo mineralizados y en depósitos aluviales (Herail, 1984), que obtuvieron menos de 100.000 onzas de oro (Pérez-García *et al.*, 2000).

1.5. Explotaciones históricas de W-Sn en la Peña do Seo

El yacimiento de Peña do Seo (Fig. 7), fue explotado por minería de interior en el pasado, aunque actualmente la mina se encuentra inactiva. La mina principal se distribuye en 8 niveles diferentes de galerías, con 25 metros de separación vertical entre ellas, así como dos lavaderos, uno de los cuales estaba equipado con dos mesas concentradoras. Además, en las cercanías de la mina existe una gran cantidad de pequeños trabajos de explotación/exploración, la mayoría de ellos alineados a lo largo de las venas de cuarzo mineralizadas. La producción anual media del distrito minero alcanzó las 60-70 toneladas de concentrado de wolframita (Castro, 2017). El volumen de este yacimiento (explotado + reservas) es de 1.335 Mt, con 0,25% (Fe, Mn)WO₄ y 0,05% SnO₂ (Enadimsa; 1986; ITGE, 1993).

La extracción de wolframio en Peña do Seo comenzó de manera artesanal, con la población local explotando las venas y vendiendo el mineral por su cuenta. Posteriormente, en las

primeras décadas del siglo XX, un variopinto conglomerado de empresas inició su explotación, fundándose en 1938 la Sociedad Financiera Industrial, compañía Minera Montañas del Sur, consorcio que apoyó los aviones estratégicos industriales-económicos alemanes en España, abasteciendo a la industria bélica alemana, también se encontraron otras 20 empresas interesadas en la explotación del wolframio (Castro, 2017). Los trabajos mineros en Peña do Seo se iniciaron en 1940. Las actividades subterráneas tuvieron lugar entre 1942 y 1970, y en su apogeo alrededor de 500 personas trabajaban en el distrito minero (Castro, 2017).

El 10 de agosto de 1943, el empresario coruñés Joaquín Santos Bugallo solicitó en concesión 1600 pertenencias mineras en la zona. El registro y deslinde de la mina se hizo finalmente efectivo el 1 de agosto de 1944, con el nombre de “Mina Currito” (Archivo Histórico Provincial de León, caja 256 Minas, expediente 10.575). Durante el año de 1944, la producción de la mina fue 1,116 toneladas de concentrado de wolframita, y durante 1945 llegó a 2 toneladas. En 1946 no hubo producción, o al menos no consta ningún dato oficial (Estadística Minera y Metalúrgica de España de los años 1944, 1945 y 1946). La forma de explotación era bastante rudimentaria, con grupos de 15 hombres extrayendo el mineral manualmente. A continuación, el mineral se transportaba al lugar de lavado, donde se separaba totalmente de los restos de cuarzo antes de su transporte a La Coruña, donde se comercializaba. Esta primera fase de explotación encontró algunos problemas, ya que los extractores ilegales se oponían a la privatización de las minas, a menudo usando las armas. En 1947 Bugallo vendió la mina a Francisco González García, quien hizo una gran inversión en la mina, convirtiéndola en una verdadera explotación industrial.



Fig. 7. Área de la Mina de Peña do Seo (abandonada), con restos de las antiguas instalaciones.

El yacimiento fue de gran relevancia para la producción de wolframio y estaño en el pasado a nivel nacional. El primer documento conocido de la zona es un informe técnico firmado por el geólogo Ignacio Patac y Pérez-Herce en 1943. Es un documento en el que se describen muy brevemente las principales áreas mineralizadas y se presentan también algunos análisis minerales. Recientemente, dos trabajos abordaron, de manera somera, la geología de la zona (Kronsell, 2019; Bergström, 2020).

Tras el final de las actividades mineras, las únicas investigaciones geológicas y mineras conocidas fueron realizadas por Enadimsa en 1986 y EXMINESA en colaboración con MAYASA de 1988 a 1990. Desde 2013, Sierra Mining Company S.A.U, una empresa australiana, es propietaria de este distrito minero y tiene a su cargo la investigación y exploración del área mediante cartografía geológica, sondeos y otros trabajos (Castro, 2017).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Esta tesis doctoral pretende contribuir al conocimiento de la geología regional del Noroeste de la Península Ibérica, aportando datos geológicos, petrológicos, mineralógicos y geoquímicos que ayuden a determinar los procesos metalogenéticos que dieron lugar a las mineralizaciones de Au en el Sinclinal de Truchas (ZCI) y de W-Sn en la Peña do Seo (ZAOL) y el origen de los elementos de interés económico (W, Sn, Au).

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Yacimientos de W-Sn de Peña do Seo

El presente trabajo tiene como objetivo proporcionar las primeras relaciones sistemáticas de campo y descripciones mineralógicas del yacimiento de tipo filoniano de Peña do Seo. Este trabajo propone un modelo metalogenético a partir del estudio de la paragénesis mineral, la petrología de los stocks graníticos, las inclusiones fluidas, los isótopos estables de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$), deuterio (δD) y azufre ($\delta^{34}\text{S}$) y las dataciones mediante $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

Los objetivos específicos son:

- Caracterizar geoquímicamente los yacimientos y estudiar la petrología de los mismos. Se estudiarán también las distintas alteraciones presentes.
- Determinar el origen de los fluidos mineralizadores y su evolución, con objeto de poder establecer sus condiciones físico-químicas, y las causas de la deposición del wolframio y el estaño.
- Establecer un modelo de depósito de la mineralización que explique los resultados observados y pueda ser útil en la prospección de nuevos yacimientos.
- Determinar la edad de las mineralizaciones de wolframio-estaño de la Peña do Seo y los granitos asociados.

2.2.2. Yacimientos de Au del Sinclinal de Truchas

En la zona del Sinclinal de Truchas se persiguen varios objetivos:

- Por un lado, comprender el origen, entorno de emplazamiento, alteración hidrotermal, metamorfismo, metasomatismo, y deformación de las rocas volcánicas y otras rocas

asociadas, y sus posibles relaciones con mineralizaciones de oro próximas. Para ello se analizan las relaciones de campo entre las diferentes litologías, y la petrografía, mineralogía y geoquímica de las rocas volcánicas y metasomáticas que afloran en la parte SE del Sinclinal de Truchas.

- Por otro lado, ampliar la investigación iniciada por Gómez-Fernández et al. (2019), orientada a determinar el origen del Au en el Sinclinal de Truchas, a una escala de mayor detalle. Para ello, se utiliza la espectrometría de masas de iones secundarios a nanoescala (NanoSIMS) para estudiar las piritas precinemáticas de las pizarras de la formación Luarca y su posible relación con el origen del oro en los yacimientos del Sinclinal de Truchas.

3. MARCO GEOLÓGICO

3.1. Sinclinal de Truchas

El Sinclinal de Truchas (Pérez-Estaún, 1978; Suárez *et al.* 1994; Fernández-Lozano, 2012; Rodríguez Fernández *et al.* 2015; Rodríguez Fernández *et al.*, 2021) es una importante estructura formada durante la primera fase de deformación de la Orogenia Varisca (D1), y plegada posteriormente durante la fase D3. Está situada en la parte norte de la Zona Centro-Ibérica (CIZ), cerca del límite con la Zona Asturoccidental-Leonesa (WALZ). Se trata de una zona de transición entre una zona de foreland (zona externa orogénica) y una zona de hinterland (zona interna orogénica).

Las secuencias sedimentarias que componen el Sinclinal de Truchas son en su mayor parte de edad ordovícica (pizarras, rocas volcánicas, niveles ferruginosos, calizas y diamictitas, cuarcitas, filitas), a excepción de los niveles de pizarras negras ampelíticas, del Silúrico. Estas rocas fueron deformadas durante la Orogenia varisca, que además provocó un metamorfismo regional de bajo grado (facies de esquistos verdes), con un máximo de 1-2 kbar y 385 °C (González-Menéndez *et al.*, 2021; Rodríguez Fernández *et al.*, 2021). Estas condiciones probablemente favorecieron la circulación de fluidos metamórficos, relacionados con la deposición de Au en las venas de cuarzo (Gómez-Fernández *et al.*, 2012; González-Menéndez *et al.*, 2021; Cunningham *et al.*, 2023).

3.1.1. Estratigrafía

La parte basal del sinclinal de Truchas está formada por el ortogneises metavolcánico del Olló de Sapo (Díez Montes, 2007), aflorando al sur y al este de la zona estudiada (Fig. 8). Las secuencias sedimentarias suprayacentes están formadas por: cuarcitas, microconglomerados, pizarras negras y areniscas (Capas de los Montes, Ordovícico Inferior), cuarcitas (Cuarcita Armoricana, Ordovícico Inferior a Medio), pizarras, y lutitas arenosas (Capas de Transición o Capas de Rubiana, Ordovícico Inferior-Medio), pizarras negras con intercalaciones de rocas metavolcánicas máficas/félsicas de edad ordovícica en forma de capas y sills, y rocas metasomáticas ricas en hierro (Formación Luarca, Ordovícico Medio; Gutiérrez-Marco *et al.*, 1999, 2002), alternancias de metareniscas, cuarcitas y pizarras (Formación Casaio, Ordovícico Superior), pizarras con niveles de diamictitas, principalmente de calizas (Formación Rozadais, Ordovícico Superior), pizarras y areniscas (Formación Losadilla, Ordovícico Superior) y pizarras negras ampelíticas y areniscas (Formación Llagarinos, Silúrico).

La mineralización de oro varisca aparece en venas de cuarzo cerca del contacto entre las rocas volcánicas Ordovícicas, pizarras y cuarcitas (Gómez-Fernández *et al.*, 2012).

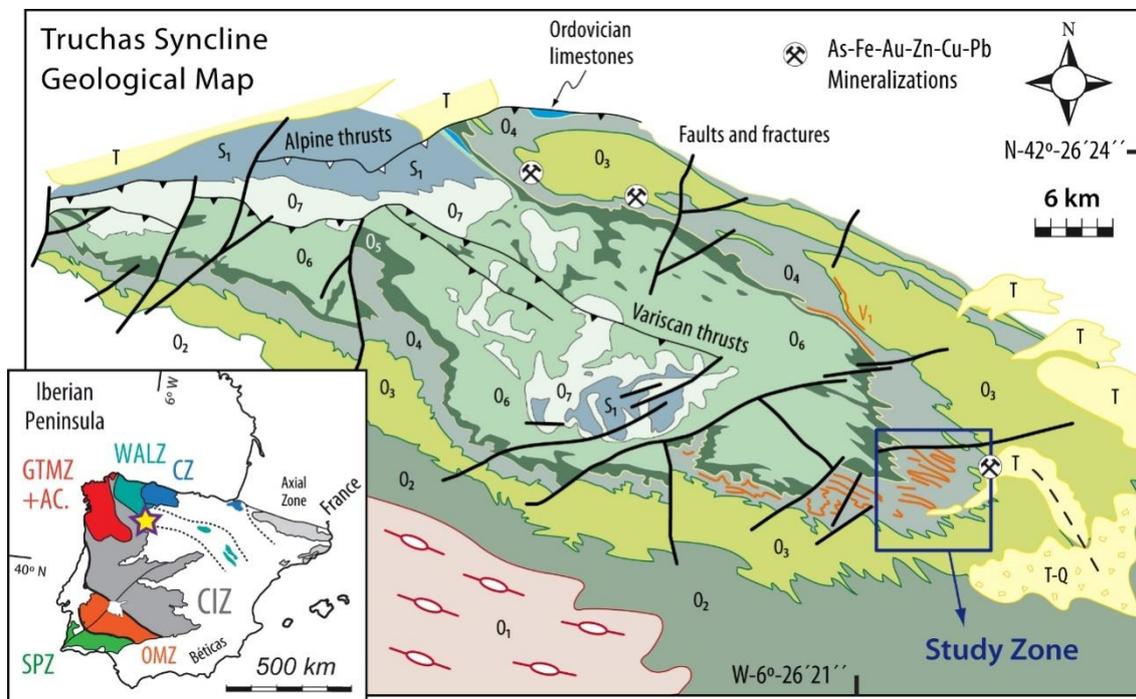


Fig. 8. Mapa geológico del Sinclinal de Truchas, en el NW de la Península Ibérica (modificado de Suárez *et al.*, 1994). O₁ Ortogneises Ollo de Sapo, O₂ Formación Capas de los Montes (esquistos, cuarcitas y areniscas) O₃ Formaciones Cuarcita Armoricana y Capas de Transición, O₄ Formación Luarca, lutitas-pizarras, capas y sills volcánicos y volcanoclásticos V1, O₅ Formación Casaio, lutitas ± cuarcitas, O₆ Formación Rozadais, lutitas, O₇ Formación Losadilla, lutitas ± areniscas, S₁ Formación Llagarinos, lutitas ampelíticas, T Cenozoico (conglomerados y arenas), CZ Zona Cantábrica, WALZ Zona Asturoccidental-Leonesa, GTMZ Zona Galicia-Tras-os-Montes, CIZ Zona Centro Ibérica, OMZ Zona Ossa Morena, SPZ Zona Sud-Portuguesa.

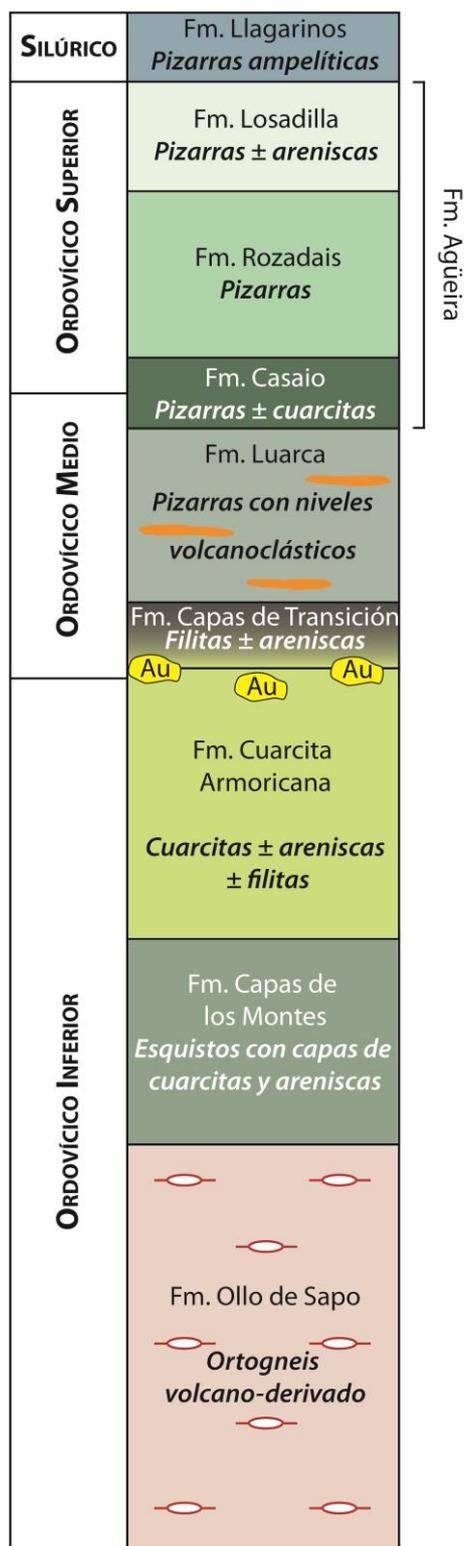


Fig. 9. Columna estratigráfica simplificada de la región del Sinclinal de Truchas (modificada de Suárez et al., 1994). Las formaciones del Ordovícico Superior, Casaio, Rozadais y Losadilla, compuestas de pizarras ± areniscas, aparecen a menudo agrupadas en la formación Agüeira.

3.1.2. Metamorfismo

El metamorfismo regional afectó a las rocas del Sinclinal de Truchas (Zona Centroibérica, ZCI) con grado metamórfico bajo/medio, similar al de la Zona Asturoccidental Leonesa (ZAOL).

Este metamorfismo regional está definido por varias asociaciones metamórficas observadas: $Ms+Chl+Qtz\pm Ab$, $Ms+Chl+Qtz\pm Cld\pm Ab$, $Ms+Chl+Qtz\pm And\pm Ab$, $Ms+Bt+Qtz\pm Ab\pm Chl$. (Pérez-Estaún, 1978; Fernández-Suárez, 1994; Ward y Gómez-Fernández, 2003; Gómez-Fernández *et al.*, 2009; Cárdenes *et al.*, 2010, Rodríguez Fernández *et al.*, 2021). Las condiciones P-T estimadas en base a estas asociaciones minerales son de $\sim 385^{\circ}C$ y 1-2 kbar (González-Menéndez *et al.*, 2021; Rodríguez Fernández *et al.*, 2021). Puntualmente se observan asociaciones minerales que podrían indicar condiciones diferentes, y que pueden estar ligadas a: i) variaciones composicionales ($\pm Bt \pm Cld$), ii) incrementos de grado del metamorfismo regional ($\pm Cld$; $+And$), iii) condiciones de metamorfismo de contacto ($+ Bt + And + Crd$) (Rodríguez Fernández *et al.*, 2021).

3.1.3. Deformación varisca

En el Sinclinal de Truchas se produjeron tres episodios de deformación varisca; D1, D2 y D3, al igual que en otras zonas del Macizo Varisco.

La primera fase de deformación (D1) está caracterizada por el desarrollo de pliegues isoclinales, con vergencia hacia el NE. Este plegamiento está acompañado por una foliación S_1 , que aparece de forma generalizada. La intersección entre la estratificación, S_0 , y la foliación, S_1 , da lugar a lineación, L_1 , orientada subparalelamente a los ejes de los pliegues generados en esta fase. La edad obtenida para esta primera fase de deformación, mediante $^{40}Ar/^{39}Ar$ es de 354-347 Ma en el Sistema Central (Rubio-Pascual *et al.*, 2013). 359 Ma para la S_1 en el Anticlinorio del Olló de Sapo, y de 336 Ma en el extremo NE de la ZAOL (Dallmeyer *et al.*, 1997).

Durante la segunda fase de deformación (D2), se desarrollan cabalgamientos con la misma vergencia que las estructuras desarrolladas durante la D1, y zonas de cizalla de relevancia limitada (Rodríguez Fernández *et al.*, 2021). Además, se genera una foliación secundaria, S_2 , datada mediante $^{40}Ar/^{39}Ar$ en roca total en 340 Ma y 321 Ma (Dallmeyer *et al.*, 1997).

La tercera fase de deformación (D3) se caracteriza por un episodio compresivo que da lugar al replegamiento de las estructuras previas. El replegamiento de uno de los pliegues isoclinales formados durante la D1 da lugar al Sinclinal de Truchas, la estructura más relevante de la zona de estudio (Rodríguez-Fernández *et al.*, 2021). La edad obtenida para esta fase a partir de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en zonas de cizalla, es de entre 306 ± 3 Ma y 310 ± 3 Ma (Gutiérrez-Alonso *et al.*, 2015).

3.1.4. Mineralizaciones de Au

El noroeste del Macizo Ibérico, y específicamente el Sinclinal de Truchas, es conocido por albergar mineralizaciones de Au en venas de cuarzo (yacimientos de oro primario) encajadas en rocas metamórficas paleozoicas. Estas venas se encuentran intruidas posteriormente a los episodios de deformación (D1), en la zona de transición entre la cuarcita Armoricana y las pizarras negras suprayacentes de la Formación Luarca (Capas de Transición o Capas de Rubiana; Ordovícico Inferior-Medio) (Gómez-Fernández *et al.*, 2019). Estos yacimientos podrían clasificarse como las denominadas venas de cuarzo auríferas pobres en sulfuros “mesotermiales” o “mesozonales” asociadas a terrenos afectados por metamorfismo regional de todas las edades (Groves *et al.*, 1998). Existen ejemplos similares en Europa en relación con el Orógeno Varisco, por ejemplo, en el Macizo Armoricano (Cheval-Garabédian *et al.*, 2020), el Macizo Central de Francia (Essaraj *et al.*, 2001; Boiron *et al.*, 2003; Bouchot *et al.*, 2005) y el Macizo de Bohemia (Boiron *et al.*, 2001).

Los yacimientos del Sinclinal de Truchas son considerados yacimientos de oro orogénicos (OGDs, Gómez-Fernández *et al.*, 2012; Gómez-Fernández *et al.*, 2021). Según Gómez-Fernández *et al.* (2012), el oro y otros metales en los OGDs del Sinclinal de Truchas se depositaron en venas de cuarzo en un contexto extensional durante tres etapas hidrotermales: As-Fe (I), As-Fe (II) y Au-Zn-Cu-Pb (III), a las que se superpuso una etapa de alteración supergénica.

El oro aparece frecuentemente asociado a sulfuros como la arsenopirita, la piritita o la calcopirita. Los resultados geoquímicos indican la presencia de entre 40 y 260 ppb de Au en las pizarras de Luarca (Guinea y Martínez-Frías, 1992). Los fluidos relacionados con la mineralización de Au son de tipo metamórfico, ricos en CO_2 , y circularon a temperaturas inferiores a $350\text{-}360$ °C (Gómez-Fernández *et al.*, 2012; González-Menéndez *et al.*, 2021).

Posible origen del Au

La fuente del oro, según el modelo metamórfico para los OGDs, se encuentra en la desvolatilización-deshidratación progresiva de la clorita en la zona de transición entre facies de esquistos verdes/anfibolitas (Phillips y Powell, 2010; Goldfarb y Groves, 2015; Zhong *et al.*, 2015), proceso que libera H₂O. Simultáneamente, de acuerdo con varios trabajos (p.ej. Finch y Tomkins, 2017), la pirita se desestabilizaría a pirrotina, liberando Au. Gómez-Fernández *et al.* (2019, 2021) proponen que la liberación del Au al medio fue provocada por el remplazamiento de la pirita previa por nuevas generaciones de pirita rica en As. Este proceso puede ocurrir a temperaturas menores, dentro de las facies metamórficas de esquistos verdes (Gómez-Fernández *et al.*, 2021).

Las rocas volcánicas del Sinclinal de Truchas y su relación con las mineralizaciones de oro

Las rocas volcánicas y volcanoclásticas antiguas son importantes, porque registran evidencias de las condiciones geológicas durante su emplazamiento y la naturaleza de sus fuentes en el manto/corteza, así como la composición de la corteza atravesada. Además, pueden producir metamorfismo de contacto y desarrollar alteraciones en función de las condiciones ambientales superficiales. Las rocas volcánicas de composición básica a intermedia son particularmente susceptibles a los procesos metamórficos e hidrotermales que afectan a su entorno geológico (Bucher y Grapes, 2011). Sus edades se pueden calcular mediante diferentes métodos radiométricos (K/Ar, ⁴⁰Ar/³⁹Ar, ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd) siempre que la alteración no haya sido intensa.

Se han realizado diversos estudios en las rocas volcánicas (± volcanoclásticas) del Paleozoico Inferior en el cinturón Varisco Ibérico en el noroeste de la Península Ibérica, para inferir la naturaleza de la fuente del manto y sus condiciones previas al evento orogénico Varisco (Valverde-Vaquero 1992; Gallastegui *et al.* 1992; Suárez *et al.* 1993; Villa *et al.* 2004; Brendan Murphy *et al.* 2008, entre otros).

Esta tesis doctoral aborda las relaciones de campo, paleontología, petrografía, mineralogía y geoquímica de las rocas volcánicas-volcanoclásticas y metasomáticas (ricas en Fe) de la parte SE del sinclinal de Truchas. Uno de los objetivos principales es comprender su relación con las mineralizaciones de oro próximas. Los fluidos producidos durante el metamorfismo regional, de composición H₂O-CO₂ (Gómez-Fernández, 2012), típicamente responsables del transporte de oro en ambientes orogénicos (Kesler 2005; Yardley y Bodnar 2014), dejaron su impronta en forma de carbonatación de algunas de estas rocas

volcánicas. Estos fluidos hidrotermales podrían haber sido los responsables de la lixiviación del Au de las piritas y de su transporte. El Au posteriormente se habría concentrado, dando lugar a los yacimientos estudiados.

3.2. Peña do Seo

El yacimiento de W-Sn de Peña do Seo, en el noroeste de la Península Ibérica, consiste principalmente en venas de cuarzo encajadas en cuarzoesquistos. La mineralogía de estas venas comprende wolframita, casiterita y molibdenita (esta última en menores proporciones). Granitos peraluminosos de tipo S y brechas graníticas metaluminosas de menor entidad afloran en la misma ubicación. Se ha estudiado la geoquímica de roca total, la caracterización mineral, las inclusiones fluidas y la geoquímica de isótopos estables para inferir el origen y las condiciones de esta mineralización de W-Sn.

A partir de las observaciones petrológicas y microscópicas en las rocas encajantes, brechas graníticas y venas de cuarzo mineralizadas, se ha propuesto una secuencia de diferentes asociaciones minerales o paragénesis (diagrama paragenético) para el yacimiento de Peña do Seo. Esta secuencia consiste en una etapa pre-mineralización dominada por la alteración de la roca encajante, tres etapas de mineralización hipógenas y una etapa de alteración supergénica.

3.2.1. Estratigrafía

Según la división del Macizo Varisco Ibérico (IVM) de Lotze (1945), modificada por Julivert *et al.* (1972) y, más recientemente, por Farias *et al.* (1987) y Arenas *et al.* (1988), el área de Peña do Seo pertenece a la Zona Asturoccidental-Leonesa (WALZ), que está formada por secuencias sedimentarias Cambro-Ordovícicas ± Neoproterozoicas. Estas rocas se deformaron durante el Orógeno Varisco Ibérico (ca. 347-290 Ma, Rubio-Pascual *et al.*, 2013). En este contexto de deformación se desarrolló el Anticlinal de Seo-Arnadelo, la estructura más relevante de la zona a nivel tectónico. El registro sedimentario en el área de estudio abarca desde el Neoproterozoico hasta el Cámbrico Medio.

El Neoproterozoico está representado por la Formación Serie de Villalba (también denominada Formación Pizarras del Narcea), que consiste en una secuencia de cuarzoesquistos con moscovita, biotita y turmalina y pizarras grises/negras con cuarzo, moscovita y clorita, con turmalina, circón, apatito y opacos como accesorios. Esta secuencia neoproterozoica aflora a lo largo de la zona axial del Anticlinal de Seo-Arnadelo

(Formación Villalba/Narcea) (Martínez-Catalán *et al.*, 1990, 2007) y forma la roca encajante de las venas mineralizadas estudiadas (Fig. 10).

El Cámbrico Inferior (Formaciones Cándana, Capas de Tránsito y Vegadeo) está formado por pizarras/esquistos, cuarzo-esquistos/areniscas, cuarcitas ± microconglomerados y capas carbonatadas y calcosilicatadas (Matte, 1968; Zamarreño, 1975; Abril Hurtado *et al.*, 1981 y referencias incluidas).

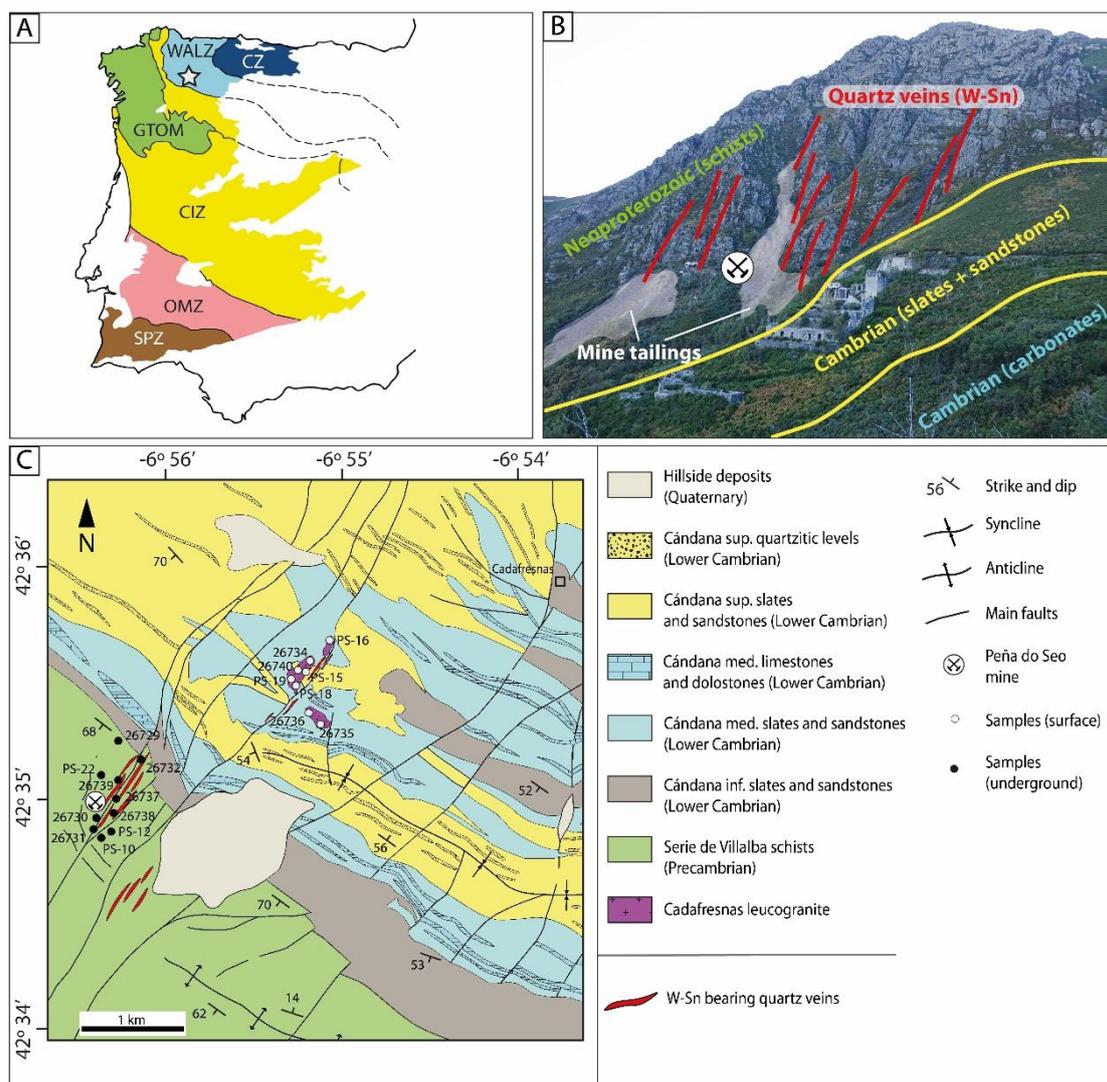


Fig. 10. Mapa de las distintas zonas del Macizo Varisco Ibérico, basado en Julivert *et al.* (1972). WALZ: Zona Asturoccidental-Leonesa; CZ: Zona Cantábrica; GTOM: Zona Galicia-Tras-Os-Montes; CIZ: Zona Centroibérica; OMZ: Zona de Ossa Morena; SPZ: Zona Sur de Portugal. La ubicación de la mina Peña do Seo está marcada con una estrella, dentro de la WALZ. B) Vista general del yacimiento, mirando al oeste. C) Mapa geológico del área de estudio, modificado de Abril-Hurtado *et al.* (1981).



Fig. 11. Columna estratigráfica simplificada de la zona de Peña do Seo, en el Manto de Mondoñedo, con formaciones neoproterozoicas (Fm. Serie de Villalba/Pizarras del Narcea) y cámbricas (Grupo Cándana).

3.2.2. Metamorfismo

Tanto el metamorfismo regional como el de contacto afectaron a las rocas de la zona de Peña do Seo. El metamorfismo regional de bajo grado es común en este dominio geológico (WALZ), siendo más intenso hacia el oeste (Fernández-Suárez, 1994; Martínez *et al.*, 2004). Este metamorfismo es sincinemático con las principales fases de deformación, y alcanzó la facies de esquistos verdes, dentro de la zona clorita/biotita (Fernández-Suárez *et al.*, 2000; Rodríguez Fernández *et al.*, 2021).

La mineralogía de esta serie neoproterozoica, como se indicó en el apartado de estratigrafía, es de Qtz + Ms + Bt + Chl ± Tur. La composición de roca total en algunas muestras también apunta a la existencia de alguna fase minoritaria rica en Ca (Ep-Zo-Ttn) no identificada en el estudio petrográfico.

En base a esta paragénesis y a modelizaciones termodinámicas realizadas (Rodríguez Fernández *et al.* 2021) se establece que las condiciones del metamorfismo en la Fm. Pizarras del Narcea (Serie de Villalba) pueden ser similares a las estimadas en rocas del Paleozoico (Fernández-Suárez, 1994). Las temperaturas máximas del metamorfismo regional podrían estar entre 350 - 400°C. El metamorfismo térmico asociado a intrusiones graníticas pudo haber aumentado la temperatura y formar Biotita + Andalucita ($T \geq 515$ -520°C) reaccionando y consumiendo toda la clorita presente. Las presiones aproximadas habrían sido menores de 2.5-3 kbar como indica la ausencia de estauroлита (St).

3.2.3. Deformación varisca

La deformación Varisca en la zona de Peña do Seo se desarrolla en tres fases principales, D1, D2 y D3, al igual que en el resto de la ZAOL.

La primera fase da lugar a pliegues recumbentes de tendencia isoclinal, con vergencia NE y con amplio desarrollo de flancos inversos, acompañados por un clivaje de plano axial muy penetrativo. La formación de estos pliegues está acompañada por una esquistosidad de flujo (S1) paralela al plano axial de los pliegues. Esta fase es la más importante de la zona de estudio y la única reconocible a escala general. Esta fase va acompañada de un metamorfismo regional de bajo grado, correspondiente a la facies de esquistos verdes (Abril-Hurtado *et al.*, 1981).

La segunda fase consiste en una tectónica de cabalgamientos dirigidos también al NE, que produce las mayores estructuras de la región, como el Manto de Mondoñedo. Esta fase no es especialmente relevante dentro de este sector excepto, quizás, en algunas fallas longitudinales. Asociada a esta fase aparece una esquistosidad de crenulación (Abril-Hurtado *et al.*, 1981).

La tercera fase de deformación es la de menor relevancia en la zona de Peña do Seo. produce un suave replegamiento de las estructuras previas, que normalmente da lugar a débiles crenulaciones en los flancos normales de la primera fase y a verticalizaciones en los flancos inversos. Finalmente, también se observa una fase de fracturación frágil,

aparentemente tardihercínica, que se refleja en la existencia de un juego de fallas y diaclasas de dirección N40°-50°E, especialmente bien desarrollado en los materiales precámbricos silicificados de la Peña do Seo (Abril-Hurtado *et al.*, 1981), y por donde ascendieron los fluidos que dieron lugar a las venas de cuarzo mineralizadas con W-Sn (Caldevilla *et al.*, 2023).

3.2.4. Rocas ígneas

Adyacentes a los depósitos de W-Sn estudiados, afloran los granitos de Cadafresnas. Son pequeños stocks (289 ±3 Ma, U-Pb en circones, Suárez, 1970a; Fernández-Suárez, 1994; Fernández-Suárez *et al.*, 2000). Estos stocks consisten en: i) granitos (leucogranitos ± monzogranitos y diques de aplitas) y ii) brechas graníticas. Están situados a 30 km al oeste del granito de Ponferrada (Suárez, 1970b, Fernández Suárez, 1994). Se trata de granitos tardíos/postectónicos, en relación con las principales fases de deformación varisca, y están espacialmente relacionados con la mineralización observada en los esquistos neoproterozoicos adyacentes. Estos granitos forman parte de un cinturón N-S de granitoides peraluminosos de tipo S ± metaluminosos de tipo I, emplazados a presiones ≤ 2 kbar (cinturón Boal-Los Ancares; Suárez 1970a; Fernández Suárez, 1994; Corretgé *et al.* 2004). La edad de U-Pb en circones más representativa para los granitos peraluminosos de este cinturón magmático es de 289 ± 3 Ma. (Fernández Suárez, *et al.* 2000). Aparecen también algunos diques de aplitas-pórfidos, que tienen 30-50 cm de ancho y cortan transversalmente los cuarzoesquistos.

3.2.5. Mineralizaciones de W-Sn

Relacionadas con los granitos previamente descritos, aparecen mineralizaciones de wolframio y estaño, en forma de wolframita y casiterita. El yacimiento de W-Sn de Peña do Seo se encuentra en la Provincia Metalogénica Ibérica de Sn-W (Cotelo-Neiva, 1944), que forma parte del Cinturón Varisco Europeo de Europa Occidental. Este área comprende el noroeste y el centro/oeste de Iberia (Mangas y Arribas, 1988a, 1988b; Noronha *et al.*, 1992; Vindel *et al.*, 1995; Llorens *et al.*, 1995; Llorens *et al.*, 2012; Moura *et al.* 2014; Chicharro *et al.*, 2015, 2016; Harlaux *et al.*, 2018a, 2018b, 2021, Lima *et al.*, 2019; Monnier *et al.*, 2019).

Hacia el SE y E de Peña do Seo, respectivamente, se encuentran los yacimientos de W-Sn de Virgen de la Encina (Arribas, 1982) y Montearenas (Deicha, 1973). Al sur de Peña do

Seo se encuentran otros importantes yacimientos de wolframio, como Casaio (Ourense) y el distrito de Calabor (Zamora) (Burkhardt y García, 1985; Junta de Castilla y León, 1986; Fernández-Fernández *et al.*, 1986, 2019). En la Península Ibérica, estos depósitos de W-(Sn) están comúnmente relacionados genéticamente con la intrusión de granitos peraluminosos variscos sin- a post-tectónicos (Noronha, 2017).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describirán detalladamente las diferentes metodologías y técnicas utilizadas para llevar a cabo las investigaciones, desde los trabajos de campo a los ensayos de laboratorio de mayor detalle.

4.1. Trabajo de campo y muestreo

Se realizaron varias campañas de campo en Peña do Seo y el Sinclinal de Truchas, con objeto de estudiar las relaciones de campo de las diferentes formaciones y rocas, los granitos y las venas de cuarzo mineralizadas, tomar medidas de dirección y buzamiento de las capas y otros elementos estructurales, valorar la disposición de la aureola de contacto en la zona (Peña do Seo) y recoger muestras representativas. Se tomaron 51 muestras en total.

Se recogieron muestras representativas de las diferentes litologías estudiadas. La mayoría de las muestras se tomaron en afloramientos en superficie, con la excepción de algunas muestras del yacimiento de Peña do Seo, que fueron recogidas en el interior de las galerías. Las muestras recogidas se prepararon para su envío para realización de los diferentes ensayos, que se detallarán a continuación.

4.2. Microscopía y catodoluminiscencia

Se prepararon 41 láminas delgadas y 13 láminas delgadas-pulidas de las muestras de interés, principalmente granitos, rocas mineralizadas, rocas encajantes de la mineralización y rocas volcánoclasticas. Además, se prepararon secciones doblemente pulidas para el análisis petrográfico de inclusiones fluidas. Parte de las láminas fueron preparadas en el Laboratorio de Preparación de Muestras Geológicas del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, mientras que otra parte fue preparada en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Para el análisis petrográfico se utilizó un microscopio Nikon Eclipse E600 en la Escuela de Minas de la Universidad de León con luz transmitida y reflejada.

Para un análisis petrográfico de mayor detalle y la cuantificación de las fases minerales presentes se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL 6100 LV equipado con un Espectrómetro de Dispersión de Energía (EDS, Oxford Instruments) en las Instalaciones de los Servicios de Microscopía de la Universidad de León. Los análisis se

realizaron utilizando una distancia de trabajo de 10 mm, un voltaje de aceleración de 20 kV, un diámetro del haz de electrones de 50 μm y una corriente de 15 nA.

Las imágenes de catodoluminiscencia (CL) se realizaron utilizando un cátodo frío CITL Mk5, en condiciones analíticas de 15 kV y 400 mA en los laboratorios CIUDEN en Cubillos del Sil, León, España.

4.3. Geoquímica de roca total

Con objeto de obtener la composición de elementos mayores y trazas en roca total se enviaron 41 muestras representativas de las diferentes litologías para su análisis a los laboratorios ALS en Irlanda. Los análisis de rocas se realizaron mediante ICP-AES (espectroscopía de emisión atómica acoplada inductivamente) para elementos mayores e ICP-MS (espectrómetro de masas acoplado inductivamente) para trazas y elementos de tierras raras utilizando los procedimientos ME-ICP06 y ME-MS81 respectivamente (más información en www.alsglobal.com). En ME-ICP06, se añaden 0,1 g de cada muestra al fundente de metaborato de litio/tetraborato de litio, se mezcló bien y se fundió en un horno a 1000 °C. El límite de detección más bajo fue 0,01 %. A continuación, la masa fundida resultante se enfrió y se disolvió en 100 ml de ácido nítrico al 4 % + ácido clorhídrico al 2 %. Esta solución luego fue analizada por ICP-AES y los resultados fueron corregidos por interferencias espectrales entre elementos. En el procedimiento MS81, se toma también (0,100 g) de cada muestra, a la que se le añade fundente de metaborato de litio/tetraborato de litio, se mezcló bien y se fundió en un horno a 1025 °C. A continuación, la masa fundida resultante se enfrió y se disolvió en una mezcla que contenía ácidos nítrico, clorhídrico y fluorhídrico. A continuación, esta solución se analizó mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente. El límite de detección más bajo para este método osciló entre 0,01 ppm y 10 ppm, según el elemento analizado.

4.4. Microsonda electrónica (EMPA)

Para determinar la composición de mayores y trazas de las cloritas (Sinclinal de Truchas) y moscovitas (Peña do Seo) se utilizó la microsonda electrónica (EMPA), modelo Cameca SX-100 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo (España), con las siguientes condiciones analíticas: 15 keV de tensión de aceleración, 15 nA corriente del haz y 2 μm de tamaño del haz. Los minerales utilizados como patrones para la determinación de los respectivos elementos entre paréntesis fueron Ortoclasa (Si),

wollastonita (Ca), MnTi (Ti, Mn), magnetita (Fe), albita (Na), Al₂O₃ modificado (Al), cromita (Cr), NiO (Ni), MgO (Mg) y apatito (P).

4.5. Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó difracción de rayos X en el Servicio de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca para determinar las fases minerales correspondientes a arcillas presentes en tres de las muestras estudiadas en Peña do Seo. Las muestras a analizar fueron en primer lugar trituradas y pulverizadas; y, posteriormente, homogenizadas mediante un molino mezclador. El polvo obtenido se depositó en la cavidad central de un portamuestras de PMMA (polimetacrilato de metilo) y se alisó la superficie con un portaobjetos de vidrio para evitar al máximo la presencia de irregularidades superficiales que pudiesen alterar las condiciones de focalización. Una vez preparadas las muestras, se realizaron los difractogramas de polvo de roca total, para determinar la composición mineralógica global (filosilicatos y no filosilicatos). Este dato es imprescindible para establecer el tratamiento o tratamientos necesarios para la especiación de los minerales de la arcilla, así como para semicuantificar las fases presentes. Los difractogramas de las muestras de roca total se obtuvieron en modo step/scan con configuración $\theta/2\theta$ en un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con tubo de Cu, monocromador de grafito ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) y detector de centelleo. Las medidas de las muestras de roca total se realizaron en el intervalo angular comprendido entre 2° y 65° (2θ) siendo el tamaño de paso de 0.03° y el tiempo por paso de 1.8 s. Las fases minerales se identificaron comparando los difractogramas de las muestras con los patrones experimentales almacenados en la base de datos de difracción de polvo.

4.6. Análisis de inclusiones fluidas

Para determinar la temperatura y la salinidad de los fluidos mineralizadores se llevaron a cabo estudios de microtermometría de inclusiones fluidas (se realizaron 250 análisis de inclusiones fluidas en once muestras de cuarzo) en láminas doblemente pulidas de $250 \mu\text{m}$ a $300 \mu\text{m}$ de espesor. Parte de los estudios se realizaron en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Oporto (ICT-Polo Porto, Portugal), y parte en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Geología de la Universidad Complutense de Madrid. Finalmente, se realizaron análisis adicionales en la Escuela de Minas de la Universidad de León. En todos los casos se utilizó una platina Linkam THMSG600

(Shepherd *et al.*, 1985, Fig. 12). La curva de calibración empleada se generó a partir de puntos de fusión de estándares sólidos a $T > 25\text{ °C}$ y puntos de fusión de H_2O y $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ de inclusiones sintéticas a $T < 0\text{ °C}$. La velocidad de calentamiento fue de $0,1\text{ °C}/\text{min}$ cuando se aproximaban las transiciones de fase, con el fin de obtener una precisión de $\pm 0,2\text{ °C}$ para la temperatura de fusión final del hielo a $T < 0\text{ °C}$, y de $\pm 4\text{ °C}$ para temperaturas de homogenización superiores a 25 °C .



Fig. 12. Equipo utilizado para el estudio de las inclusiones fluidas en la Universidad de León..

Las fracciones de volumen de fase se estimaron visualmente. Los análisis de microespectrometría Raman se realizaron con un espectrómetro raman modelo Horiba Jobin Yvon-Spex XY en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Oporto y la cuantificación de las diferentes especies volátiles en las inclusiones se obtuvo siguiendo los métodos descritos por Prieto *et al.* (2012). La composición aparente y la densidad se calcularon a partir de las propiedades P-V-T-X de inclusiones fluidas individuales en el sistema C-O-H (Dubessy, 1984; Dubessy *et al.*, 1989; Thiéry *et al.*, 1994). La composición total y la densidad de inclusiones fluidas representativas se calcularon a partir de mediciones microtermométricas y análisis Raman de la fase volátil utilizando un modelo de estabilidad de clatratos (Dubessy *et al.*, 1992; Bakker *et al.*, 1996; Bakker, 1998) y el paquete de software CLATHRATES (Baker, 1997).

Las isocoras se calcularon con el programa informático ISOC del paquete FLUIDS (Bakker, 2003; Bakker y Brown, 2003) utilizando la ecuación de estado de Bowers y Helgelson

(1983) y Bakker (1999) para las inclusiones fluidas que contenían volátiles y la ecuación de estado de Zhang y Frantz (1987) para las inclusiones fluidas acuosas. Las composiciones de los fluidos con fases volátiles se determinaron en inclusiones individuales mediante análisis micro-Raman. La salinidad del sistema H₂O-NaCl se calculó utilizando la ecuación de estado de Bodnar (1993), mientras que la salinidad del sistema H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl se calculó a partir de la temperatura de fusión del clatrato utilizando las ecuaciones de estado de Thiéry *et al.* (1994) y Duan *et al.* (1996).

4.7. Isótopos estables

Se realizaron alrededor de 100 análisis isotópicos de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$), deuterio (δD) y azufre ($\delta^{34}\text{S}$), para determinar el origen de los fluidos relacionados con la mineralización y la fuente del azufre que dio lugar a la precipitación de sulfuros. Los análisis de isótopos estables se realizaron en el laboratorio de isótopos estables de la Universidad de Salamanca, España.

4.7.1. $\delta^{18}\text{O}$

Se realizaron más de 50 análisis de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en muestras representativas de cuarzo, biotita, moscovita y clorita. Estas muestras fueron analizadas mediante fluoración láser, involucrando la reacción de la muestra total con exceso de ClF₃ (Borthwick y Harmon, 1982) utilizando un láser de CO₂ como fuente de calor (superior a 1500 °C; según Sharp, 1990). A continuación, el O₂ resultante se convirtió en CO₂ por reacción con grafito caliente (Clayton y Mayeda, 1963) y se analizó en línea mediante un espectrómetro de masas VG-Isotech SIRA-II. La reproducibilidad es mejor que $\pm 0,3 \text{ ‰}$ (1σ), basada en análisis repetidos de estándares internos y externos realizados durante los análisis de muestras. Los resultados se dan en notación estándar por mil (‰) desviaciones del estándar *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW).

4.7.2. $\delta^{34}\text{S}$

En cuanto a los isótopos de azufre, se realizaron alrededor de 30 análisis en muestras de pirita, arsenopirita y calcopirita mediante técnicas estándar (Robinson y Kusakabe, 1975), liberándose SO₂ por combustión con exceso de Cu₂O a 1075 °C, en vacío. Los gases liberados se analizaron en un espectrómetro de masas VG Isotech SIRA II y se aplicaron correcciones estándar para producir valores de $\delta^{34}\text{S}$. Los estándares utilizados fueron los

estándares internacionales NBS-123 y NBS-127, con una reproducibilidad de 1σ mejor que $\pm 0,2 \text{ ‰}$. Los resultados se dan en notación $\delta^{34}\text{S}$ por mil (‰) desviaciones del estándar *Vienna-Canyon Diablo Troilite* (VCDT).

4.7.3. δD

Para el análisis isotópico de deuterio, δD , se realizaron 14 análisis en seis muestras de biotita, moscovita y clorita. La extracción de H_2 y H_2O se realizó mediante la técnica del uranio, como se explica en Godfrey (1962), con actualizaciones de Jenkin (1988). Las muestras se calentaron hasta 1500 °C y el H_2O se convirtió en H_2 por reducción sobre el uranio empobrecido. Las proporciones de isótopos de hidrógeno y oxígeno se midieron en un espectrómetro de masas SIRA-II. Los datos se informan en notación estándar por mil (‰) desviaciones del estándar V-SMOW.

4.8. NanoSIMS

La espectrometría de masas de iones secundarios a nanoescala (NanoSIMS) permite obtener imágenes de elementos traza de alta resolución y valores isotópicos de azufre. En este caso, se decidió utilizar NanoSIMS porque los análisis convencionales de isótopos de azufre, y las imágenes de SEM, no tenían la resolución suficiente para poder determinar variaciones de los contenidos de Au y As en granos individuales, de diámetros a menudo inferiores a las $5 \mu\text{m}$.

Las piritas framboidales seleccionadas para esta técnica se analizaron utilizando CAMECA NanoSIMS 50L en la Open University (Planetary and Space Sciences, Milton Keynes, Reino Unido, Fig. 13). Se pulieron dos probetas que contenían piritas framboidales a subhedrales usando $1/4 \mu\text{m}$ como tamaño final del diamante y posteriormente se recubrieron con carbono para mayor conductividad. Se pulverizaron previamente áreas de las muestras de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ utilizando un haz principal de 100 pA durante 5 minutos para eliminar la capa de carbono y la posible contaminación de la superficie. Se usó un haz primario de Cs^+ enfocado de 10 pA con un diámetro de 300 nm y un voltaje de aceleración de 16 kV para escanear más de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de regiones de muestra dentro del área previamente pulverizada para llevar a cabo las imágenes de elementos traza. Los iones secundarios negativos de ^{36}S , ^{75}As , $^{75}\text{As}^{32}\text{S}$, $^{75}\text{As}^{34}\text{S}$ y ^{197}Au se recolectaron simultáneamente usando multiplicadores de electrones. Cada análisis de imágenes contenía de 30 a 60 cuadros, y se utilizó un tamaño de cuadro de 256×256 píxeles para todas las imágenes con un tiempo

de integración de 1000 ms por píxel, lo que lleva a un tiempo de medición de 20 a 40 minutos para cada imagen. Todos los datos de imagen se corrigieron considerando el tiempo muerto del detector y se alinearon para corregir posibles desplazamientos de la platina.

La literatura reporta la falta de estándares apropiados para los elementos de interés (Au y As) para los análisis con métodos basados en espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) (Wiedenbeck, 2012; Zhang *et al.*, 2017; Gregory *et al.*, 2019) y, por lo tanto, los datos se dan en recuentos por píxel del mapa NanoSIMS. La escala de color de cada imagen se ajustó para mostrar el rango entre el valor máximo y mínimo de la imagen. Dado que los órdenes de magnitud de las diferentes imágenes son similares y que el mineral mapeado siempre fue la piritita, pueden realizarse comparaciones directas de colores entre imágenes equivalentes en diferentes regiones. Las tasas de recuento de As fueron todas altas en comparación con cualquier contribución de ruido de fondo o de oscuridad. Las tasas de recuento de Au estuvieron ocasionalmente por debajo de los límites de detección, con la relación Au/³⁶S medida más baja reportada de 1.5E-5, acercándose al límite de detección.

Además de los análisis de imágenes de elementos traza, se midieron granos de piritita individuales seleccionados de tres regiones de las imágenes usando un haz primario de Cs⁺ enfocado en 5pA para análisis isotópicos de azufre in situ usando un protocolo modificado basado en Zhang *et al.* (2014). Las dimensiones del área sometida a análisis fueron 2 x 2 μm². Los iones secundarios negativos se recolectaron simultáneamente utilizando multiplicadores de electrones (³³S, ³⁴S, ³⁶S y ⁷⁵As) y copa de Faraday (³²S). Cada análisis puntual contenía 200 mediciones, con un tiempo de análisis total de 2 min. Se utilizó una potencia de resolución de masa de 8000 (definición de CAMECA) tanto para la obtención de imágenes de elementos traza como para los análisis puntuales de isótopos de azufre, que fue suficiente para resolver posibles interferencias de masa como ³²SH₂⁻ y ³³SH⁻ en ³⁴S⁻. Se usaron dos estándares de pirititas de la Open University (OU-Pyrite-D y OU-Pyrite-E) como referencias de trabajo para corregir la matriz.



Fig. 13. NanoSIMS en la Open University, Milton Keynes, UK.

4.9. Dataciones ^{40}Ar - ^{39}Ar

Se realizaron 105 análisis sobre 3 muestras de moscovita de granitos y salbandas (capas ricas en moscovita desarrolladas entre las venas de cuarzo mineralizadas y los cuarzoesquistos encajantes) en el yacimiento de W-Sn de Peña do Seo. El objetivo es obtener edades de cristalización de estos minerales y así aproximarnos a la edad de formación de los yacimientos de W-Sn relacionados con estas venas de cuarzo.

Los análisis de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ se realizaron en el laboratorio de geocronología de la Universidad Vrije (Ámsterdam, Países Bajos). Las muestras se envasaron en paquetes de aluminio de 6 o 9 mm y se cargaron con el patrón de sanidina Drachenfels interno en copas de aluminio de 25 mm. Las muestras y los estándares se irradiaron durante 18 horas en el reactor OSU TRIGA CLICIT (Oregón, Estados Unidos), en el lote de irradiación VU118.

Después de la irradiación, las muestras y los estándares se desempaquetaron y se cargaron en una bandeja de cobre de 185 orificios de aproximadamente 3 mm². Esta bandeja se precalienta durante 24 horas al vacío a 250°C y se coloca posteriormente en la cámara de muestra conectada a un espectrómetro de masas Helix MC y se hornea a 120°C. Se utiliza un láser de CO₂ Synrad de 25 W para fusionar los estándares y las muestras en un solo paso. El gas liberado se purifica utilizando el enfriador Lauda a 70 °C, un NP10 a 400 °C, ST172 a 400 °C y una esponja de Ti a 500 °C. El gas limpio se expande en un espectrómetro de masas de colector múltiple ThermoFisher Helix y se mide ^{40}Ar en la copa

H2-Faraday, ^{39}Ar en la copa H1-Faraday, ^{38}Ar en la AX-CDD, ^{37}Ar en la L1-CDD y ^{36}Ar en la copa L2-CDD (CDD = Dinodo Discreto Compacto). Las muestras se miden en dos bandejas consecutivas (21T03; 21T04). El método utilizado fue el de fusión simple múltiple en granos individuales (*single grain fusion*), ya que se considera que es el mejor en este momento para datar muestras en las que se sospecha una historia de sobreimpresión compleja.

La reducción de datos se realizó utilizando el software ArArCalc (Koppers, 2002). Las edades se calculan en relación con la sanidina de Drachenfels de $25,522 \pm 0,078$ Ma según (Wijbrans *et al.*, 1995) y se recalibran en relación con Kuiper *et al.* (2008). Se utilizan constantes de decaimiento de Min *et al.* (2000). La relación atmosférica $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ de $298,56 \pm 0,31$ se basa en Lee *et al.* (2006). Los factores de corrección para las reacciones de interferencia de neutrones son $(2,64 \pm 0,02) \times 10^{-4}$ para $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})\text{Ca}$, $(6,73 \pm 0,04) \times 10^{-4}$ para $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})\text{Ca}$, $(1,21 \pm 0,003) \times 10^{-2}$ para $(^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})\text{K}$ y $(8,6 \pm 0,7) \times 10^{-4}$ para $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})\text{K}$. Las muestras se corrigen para la ganancia (posibles interferencias en las relaciones isotópicas producidas por los procedimientos analíticos) usando un salto de pico de m/e 44 en modo dinámico en todos los colectores. La ganancia se mide antes y después de medir la bandeja y se calcula en relación con AX-CDD. Los factores de corrección de ganancia y sus errores estándar son $0,96664 \pm 0,00014$ para H2-Far, $0,99550 \pm 0,00014$ para H1-Far, $1,00570 \pm 0,00006$ para L1-CDD y $0,98580 \pm 0,00014$ para L2-CDD. Los errores se estiman al nivel de 1σ e incluyen todos los errores analíticos.

5. RESULTADOS.

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

5.1. Los yacimientos de Au del Sinclinal de Truchas

5.1.1. Posible origen del Au en el Sinclinal de Truchas.

Para aportar información sobre el posible origen del Au, y en continuidad con las investigaciones previas (Gómez-Fernández *et al.* 2019), se han investigado detalladamente las piritas de las pizarras negras de la Fm. Luarca en el Sinclinal de Truchas. Estas piritas son principalmente precinemáticas y presentan hábitos desde framboidales a euhedrales (Gómez-Fernández *et al.*, 2009a; Cárdenes *et al.*, 2016).

Puesto que las técnicas tradicionales no se pueden aplicar a los tamaños de grano de los microcristales que componen la pirita framboidal precinemática (habitualmente entre 3 μm y 5 μm) y sus derivados subhedrales, se utilizó NanoSIMS (espectrometría de masas de iones secundarios a nanoescala) para: a) mapear geoquímicamente piritas precinemáticas de la Fm. Luarca y, b) determinar los valores isotópicos ($\delta^{34}\text{S}$) de piritas framboidales a subhedrales.

En esta memoria y en publicación adjunta (Gómez-Fernández *et al.*, 2021) se presenta información sobre la aplicación de NanoSIMS a la pirita framboidal aurífera, y sobre la génesis y la evolución de las piritas de la Fm. Luarca. Ambas aportaciones han permitido avanzar en el conocimiento sobre el origen del oro en los OGDs del Sinclinal de Truchas, permitiendo concluir que las piritas de las pizarras de la Fm. Luarca pudieron ser una de las fuentes del oro, liberado a los fluidos durante el cambio de fase de la pirita (reemplazamiento de los sobrecrecimientos de pirita por nódulos de pirita rica en arsénico).

Publicación 1.

Título: Microscopic and NanoSIMS characterization of black shale-hosted pre-kinematic pyrites: Possible gold source of the orogenic gold deposits in the Truchas Syncline (Variscan Iberian Massif)

Autores: Fernando Gómez-Fernández, John K. Cunningham, **Pablo Caldevilla**, Antonio Herrero-Hernández, Andrew D. Beard

Revista: Ore Geology Reviews

Editorial: Elsevier

Índice de impacto: 3.714 (2021)

Ránking en su categoría: 5/49 (Geología)

Cuartil: Q1

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104344>

Fecha de publicación: Noviembre de 2021

5.1.2. Petrología de las rocas volcánicas del Sinclinal de Truchas y su relación con las mineralizaciones de oro

El artículo que se presenta sobre esta temática aborda las relaciones de campo, paleontología, petrografía, mineralogía y geoquímica de las rocas volcánicas-volcanoclásticas de la parte SE del sinclinal de Truchas. Uno de los resultados principales de este trabajo es la constatación de posibles relaciones entre las alteraciones de las rocas volcánicas y las mineralizaciones de oro próximas. Los fluidos producidos durante el metamorfismo regional, de composición H₂O-CO₂ (Gómez-Fernández, 2012), típicamente responsables del transporte de oro en ambientes orogénicos (Kesler 2005; Yardley y Bodnar, 2014), dejaron su impronta en forma de carbonatación de algunas de las rocas volcánicas máficas estudiadas.

Adicionalmente, en este trabajo también se corrobora hipótesis de rifting como el proceso que originó estas rocas volcánicas basálticas. Entre la sucesión de rocas volcánicas se han identificado y diferenciado varias capas metasomáticas ricas en hierro, derivadas de lutitas ± areniscas y un componente volcánico minoritario.

5.1.2.1 Carbonatación en rocas volcánicas y mineralizaciones de oro

Las rocas estudiadas fueron plegadas y metamorfizadas por la Orogenia Varisca, hasta la facies de esquistos verdes, según lo registrado en las estimaciones de temperatura de Chl (Jowett, 1991) ($\approx 374 \pm 6$ °C). Se propone que, después de este pico metamórfico, fluidos corticales/metamórficos de H₂O-CO₂ percolaron a través de estas rocas volcánicas y produjeron interacciones fluido-roca con silicatos de Ca-Fe-Mg generando carbonatos a temperaturas hidrotermales (< 350-360 °C). Dependiendo del XCO₂ (fracción molar de CO₂: $n\text{CO}_2 / (n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O})$) del fluido, se pueden generar diferentes tipos de carbonatos, que en el caso estudiado son calcita con Mg y dolomita rica en Fe, implicando fracciones molares de CO₂ en el fluido en torno a 0.10-0.45. La presencia de estas fases carbonatadas en algunas de las rocas sedimentarias/volcánicas (Gómez-Fernández *et al.*, 2009) también podría indicar el paso de este fluido cortical de H₂O-CO₂, que pudo haber lixiviado y transportado Au, dando lugar a la precipitación económica de oro en zonas específicas.

En definitiva, estas rocas volcánicas-volcanoclásticas no guardan una relación directa con las mineralizaciones, pero sí registran un episodio regional de percolación de fluidos hidrotermales que pudieron ser los vectores de las mineralizaciones de Au próximas.

Publicación 2.

Título: Ordovician volcanic rocks record rifting, Variscan metamorphism and gold mineralization processes (Truchas Syncline, NW Iberia, Spain)

Autores: Luis González-Menéndez, Fernando Gómez-Fernández, John K. Cunningham, Silvia Menéndez, **Pablo Caldevilla**, Gloria Gallastegui, Andrés Cuesta

Revista: Journal of Iberian Geology

Editorial: Springer

Índice de impacto (2021): 1.59

Cuartil: Q2

Ránking en su categoría: 22/49

DOI: <https://doi.org/10.1007/s41513-020-00147-8>

Fecha de publicación: junio 2021

5.2. El yacimiento de W-Sn de Peña do Seo Peña do Seo

El yacimiento de W-Sn de Peña do Seo, en el noroeste de la Península Ibérica, consiste principalmente en venas de cuarzo encajadas en cuarzoesquistos. La mineralogía de estas venas comprende wolframita, casiterita y molibdenita (esta última en menores proporciones). Granitos peraluminosos de tipo S y brechas graníticas metaluminosas de menor entidad afloran en la misma ubicación. Se ha estudiado la geoquímica de roca total, la caracterización mineral, las inclusiones fluidas y la geoquímica de isótopos estables para inferir el origen y las condiciones de esta mineralización de W-Sn.

A partir de las observaciones petrológicas y microscópicas en las rocas encajantes, brechas graníticas y venas de cuarzo mineralizadas, se ha propuesto una secuencia de diferentes asociaciones minerales o paragénesis (diagrama paragenético) para el yacimiento de Peña do Seo. Esta secuencia consiste en una etapa pre-mineralización dominada por la alteración de la roca encajante, tres etapas de mineralización hipógenas y una etapa de alteración supergénica.

5.2.1. Las rocas graníticas de Peña do Seo

En el entorno de Peña do Seo afloran granitos y brechas graníticas de edad tardivarisca (289 ±3 Ma; Suárez, 1970a; Fernández-Suárez, 1994; Fernández-Suárez *et al.*, 2000) y están formados por: i) granitos (leucogranitos ± monzogranitos y diques de aplitas) y ii) brechas graníticas. Se trata de granitos postectónicos, en relación con las principales fases de deformación varisca, y espacialmente relacionados con la mineralización de W-Sn observada en los esquistos neoproterozoicos adyacentes. Estos granitos forman parte de un cinturón N-S de granitoides peraluminosos tipo S ± metaluminosos tipo I emplazados a presiones ≤ 2 kbar (cinturón Boal-Los Ancares; Suárez 1970a; Fernández Suárez, 1994; Corretgé *et al.* 2004).

Localmente y en relación con estas rocas graníticas, también aparecen diques de pórfidos aplíticos de 30-50 cm de ancho. Afloran dentro de las galerías de la mina, y atraviesan los cuarzoesquistos encajantes de la mineralización.

5.2.2. Los fluidos mineralizadores y su relación con los granitos:

En Peña do Seo, la mineralización se encuentra principalmente en las venas de cuarzo mineralizadas. En estas venas se identificaron dos tipos de cuarzo: Qtz I, masivo,

contemporáneo con la wolframita y casiterita; y Qtz II, poligonal y de textura granoblástica, contemporáneo con los sulfuros.

El estudio de inclusiones fluidas en los dos tipos de cuarzo que forman las venas mineralizadas permitió identificar tres tipos de fluidos, dos de ellos relacionados con la mineralización.

- Las inclusiones fluidas de tipo I corresponden a un fluido acuoso de H₂O-NaCl de alta temperatura (288-442 °C) y salinidad moderada (8,8-13,7 % en peso de NaCl eq.), relacionado con la etapa principal de mineralización de W-Sn en venas de cuarzo. Sus rangos de temperatura y salinidad, además de sus relaciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ - δD sugieren un probable origen magmático.

- Las inclusiones de tipo II corresponden a un fluido acuoso-carbónico de alta temperatura (262-339 °C) y baja salinidad, de composición H₂O-CO₂-N₂-CH₄-NaCl (1,9-7,3 % en peso de NaCl eq.). Este fluido corresponde a la tercera etapa de mineralización, relacionada con la deposición de sulfuros. Este fluido puede proceder de las rocas metasedimentarias encajantes (origen metamórfico) o de la interacción de estas con fluidos magmáticos (origen magmático-metamórfico).

- El fluido de tipo III es un fluido acuoso (H₂O-NaCl) atrapado en inclusiones fluidas secundarias (formadas con posterioridad al cristal de cuarzo en el que se encuentran). Por lo tanto, no es relevante para discutir la evolución del sistema hidrotermal, pues lo más probable es que se trate de un fluido tardío no relacionado con la mineralización. Su rango de temperaturas (~150-250 °C) podría indicar la entrada de fluidos meteóricos tardíos, posteriores a los eventos mineralizadores.

Publicación 3.

Título: The Peña do Seo W-Sn deposit, NW Iberia: Petrology, fluid inclusions and O-H-S isotopes

Autores: Pablo Caldevilla, Luis González-Menéndez, Tomás. Martín-Crespo, Elena Vindel, Alexandra Guedes, Edgar Berrezueta, Ana M^a Castañón-García, Fernando Gómez-Fernández

Revista: Ore Geology Reviews

Editorial: Elsevier

Índice de impacto: 3.714 (2021)

Ránking en su categoría: 5/49 (Geology)

Cuartil: Q1

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105361>

Fecha de publicación: Abril de 2023

5.2.3. Otros resultados

5.2.3.1. Modelización geoquímica

La investigación presentada permite establecer que las rocas graníticas descritas están relacionadas con los yacimientos de W-Sn de Peña do Seo. En relación al origen de los elementos mineralizadores (W, Sn), una posibilidad es que los magmas graníticos los hayan extraído de sus zonas fuente. Con objeto de estudiar esta posibilidad se realizó una modelización geoquímica de W, Sn y utilizando Ba como elemento de referencia (Caldevilla *et al.*, 2023; en prensa).

Para esta modelización se utilizó una ecuación de fusión no modal para calcular los contenidos de Ba, W y Sn en la fase fundida: $C_L = C_0 / [D_0 + F(1-P)]$ (Zou, 2007 y referencias incluidas). Los modelos se realizaron sobre dos fuentes diferentes: (1) metapelita (posible protolito de los granitos) y (2) metagrauvaca (posible protolito de las brechas graníticas).

Los fundidos calculados derivados de la fuente metapelítica presentan contenidos de W y Sn similares a los de los granitos de Cadafresnas, pero más altos en Ba. Se requieren fraccionamientos posteriores para reproducir el contenido de Ba más bajo de los granitos o bien un contenido de Ba inicial diferente. La segunda opción parece la más probable, pues un fraccionamiento posterior habría afectado también a los contenidos de los otros elementos.

Los fundidos calculados a partir de la fuente metagrauváquica presentan contenidos de W y Ba similares a las brechas graníticas, pero más bajos en el caso del Sn. Las concentraciones de Sn, y las concentraciones más altas de Ba obtenidas sugieren un aporte adicional de estos elementos por parte de un fluido hidrotermal externo.

4.2.3.2. Geocronología de las mineralizaciones y las rocas ígneas relacionadas

Se ha determinado la edad de la mineralización y de los granitos de Peña do Seo W-Sn, para establecer la posible relación temporal entre ellos. Para ello, se realizaron análisis de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en las moscovitas que componen la salbanda (capa rica en moscovita entre los esquistos encajantes y las venas de cuarzo), ya que estas cristalizaron a partir del fluido portador de W y Sn, y se les puede asignar la edad de mineralización. También se han realizado análisis de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en muestras de moscovita de los dos tipos principales de granitos que afloran en la zona (Cadafresnas y Ponferrada). El método utilizado fue “*single grain fusion*”.

En el caso del granito de Ponferrada, los datos presentan una cierta heterogeneidad, con dos picos principales (mayor porcentaje de probabilidad acumulada) en ~290 Ma y ~296 Ma, respectivamente, y tres picos menores en ~267 Ma, ~280 Ma y ~305 Ma, respectivamente.

Para el granito de Cadafresnas los datos son más homogéneos que para el granito de Ponferrada, pero también se identifican varios picos de probabilidad. Los dos principales están en ~293 Ma y ~297 Ma, junto con picos menores en ~291 Ma, ~302 Ma y ~305 Ma.

En cuanto a las venas de cuarzo con W-Sn de Peña do Seo, los datos presentan la mayor homogeneidad entre las muestras estudiadas, con un pico de probabilidad bien definido en ~294 Ma, y con picos de probabilidad menor en ~278 Ma, ~288 Ma, ~292 Ma y ~301 Ma.

6. DISCUSIÓN

En esta discusión se analizarán de forma sintetizada los resultados obtenidos, con especial incidencia en la petrología, la geoquímica y los valores isotópicos obtenidos en los diferentes yacimientos. El objetivo último es relacionar la génesis de los yacimientos con los procesos que actuaron a escala regional durante la Orogenia Varisca, principalmente el metamorfismo y el magmatismo.

6.1. Sinclinal de Truchas

El Sinclinal de Truchas alberga mineralizaciones de oro, principalmente en venas de cuarzo encajadas en la Cuarcita Armoricana. Estas mineralizaciones están relacionadas con fluidos metamórficos (Gómez-Fernández *et al.*, 2012). Estudios previos (Gómez-Fernández *et al.*, 2019) indican que la pirita framboidal identificada en las pizarras de la Formación Luarca actuó como un reservorio primario del Au, que pudo haber sido liberado a los fluidos durante la transformación de la pirita durante el metamorfismo (Gómez-Fernández *et al.*, 2021), a temperaturas iguales o menores de 350-360°C (González-Menéndez *et al.*, 2021).

Las rocas volcánicas y volcanoclásticas del Sinclinal de Truchas muestran venas de cuarzo-carbonatos y carbonatos de reemplazamiento, que indican que fueron atravesadas por fluidos metamórficos (de composición H₂O-CO₂) responsables del transporte y deposición del Au en los yacimientos primarios (González-Menéndez *et al.*, 2021).

6.1.1. Mineralizaciones de oro en el Sinclinal de Truchas

Secuencia paragenética de formación de piritas, y relación con el Au

El estudio de microscopía (óptica, SEM y NanoSIMS) permitió identificar cuatro tipos de pirita (Fig. 14). Siguiendo la secuencia de depósito, son los siguientes: (1) pirita framboidal, formando núcleos (FmPy); (2) sobrecrecimientos de pirita (OgPy), con presencia de Au y As; (3) pirita con alto contenido de As (AsPy), reemplazando a las piritas anteriores, en la que no se detectó la presencia de Au; (4) pirita subhedral (ShPy), con Au y As concentrados en (a) núcleos, (b) bordes con Au y As y (c) estructuras interpretadas como reemplazos de pirita previa.

La microscopía permitió observar el desarrollo de sombras de presión en cristales de pirita (algunos de hábito framboidal). Estas observaciones indican el carácter precinemático de estas piritas. Por lo tanto, los framboides deben haberse formado antes de las deformaciones variscas, lo que sitúa su formación en un entorno

diagenético/sedimentario. Similares cristales framboidales -con sobrecrecimientos y piritas subhedrales, como se describen en este trabajo-, se han encontrado en condiciones sedimentarias/diagenéticas en diferentes estudios (Sawlowicz, 1993; Wei *et al.*, 2012; Ding *et al.* 2014; Lin *et al.*, 2016b, entre otros).

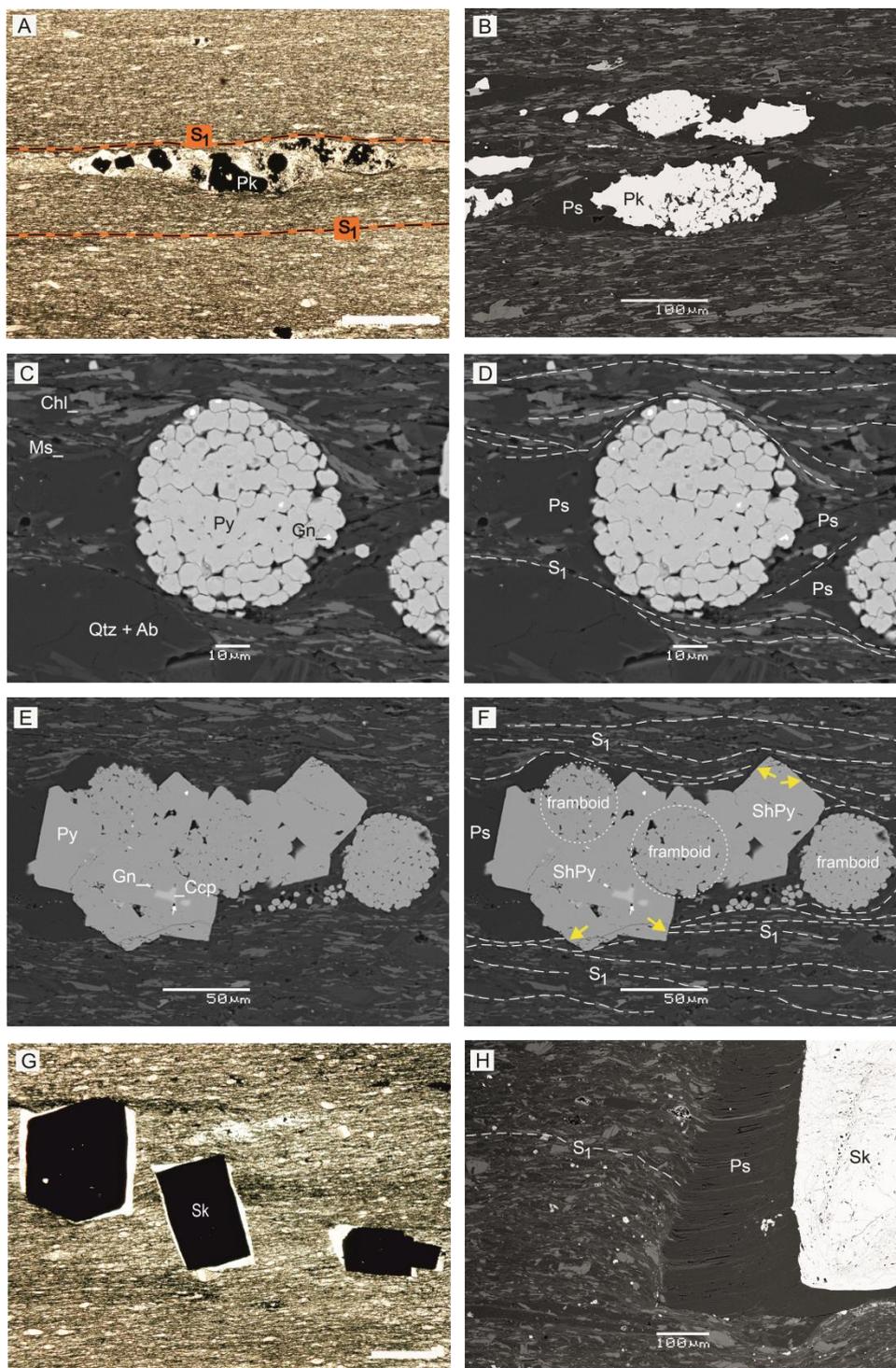


Fig. 14. Microfotografías e imágenes de electrones retrodispersados (BSE) mostrando los diferentes tipos de piritas y su relación con la foliación tectónica (S₁). A y B: Agregados

porfiroidales precinemáticos formados por sulfuros (Pk) y cuarzo, perfilados por S_1 . C y D: Pirita framboidal delimitada por S_1 . E y F: Agregado porfiroidal con FmPy a ShPy, en el que S_1 es cortado localmente por ShPy (áreas con flechas amarillas). G y H) Piritas sincinemáticas euhedrales a subhedrales (Sk), transversales a S_1 y mostrando sombras de presión. A y G: microfotografías con luz polarizada plana; barra de escala = 0,5 mm. B a F y H: Imágenes de electrones retrodispersados (BSE). Chl = clorita; Ms = moscovita; Qtz = cuarzo; Ab = albita; Py = pirita; Ccp = calcopirita; Gn = galena; Ps = sombras de presión. Muestras: 29 (A, y C a F), 11 (B), 44 (G y H) (Gómez-Fernández *et al.*, 2021).

Valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ en piritas

En la pirita framboidal (FmPy), los valores de $\delta^{34}\text{S}$ oscilan entre +4,1‰ +57,5‰. No obstante, las imágenes en las que se aprecian framboides en diferentes estadios de crecimiento muestran una tendencia a que los primeros núcleos de pirita se agrupen en la periferia del framboide y luego se vayan formando en la región central hasta completar la estructura framboidal. Esquemas de crecimiento similares ya fueron identificados por Sawlowicz (1993) y Lin *et al.* (2016b), entre otros.

Valores medios de $\delta^{34}\text{S}$ en los núcleos de los framboides analizados ($\delta^{34}\text{S}_{\text{mean}} = +28,4\text{‰}$; Tabla 2), son similares a los valores isotópicos del sulfato marino ordovícico, $\delta^{34}\text{S} \sim +28$ a +30‰; (Claypool *et al.*, 1980). Los datos de algunos núcleos, con $\delta^{34}\text{S}$ tan ligero como +4,1‰ y por lo tanto con empobrecimientos $\delta^{34}\text{S}$ sulfato-sulfuro = 16,9‰, pueden explicarse por la reducción del sulfato marino en la zona de reducción disimilatoria de sulfato (p. ej., Brunner y Bernasconi, 2005; Canfield *et al.*, 2010; Sim *et al.*, 2017). Los valores más pesados ($\delta^{34}\text{S}$ hasta +57,5‰) y su alta variabilidad (hasta 28,3‰) podrían explicarse por los procesos de fraccionamiento Rayleigh (Canfield y Teske, 1996; Ohmoto y Goldhaber, 1997; Drake *et al.*, 2015; Jørgensen *et al.*, 2019) en entornos confinados o por la oxidación anaeróbica del metano impulsada por sulfatos en la zona de transición sulfato-metano (SMTZ, nivel del agua del océano en el que coexisten el sulfato y el metano. Por encima de este, predomina el sulfato, y por debajo predomina el metano), (Jørgensen *et al.* 2004, Borowski *et al.* 2013, Deusner *et al.* 2014, y, especialmente, por Lin *et al.* 2016b, 2017).

En nuestro trabajo, las tres regiones analizadas con NanoSIMS corresponden a la misma muestra de mano. Por lo tanto, los datos obtenidos no permiten afirmar con rotundidad si los elevados valores de $\delta^{34}\text{S}$ encontrados se deben a un proceso combinado de reducción de sulfato + destilación de Rayleigh o a un proceso de oxidación anaerobia de metano acoplada a sulfato (S-AOM).

Hasta donde sabemos, la variabilidad de $\delta^{34}\text{S}$ en la escala framboide como las presentadas en Gómez-Fernández *et al.*, (2021), atribuidas a los procesos de destilación de Rayleigh, no han sido reportadas en ambientes naturales. Sin embargo, la variabilidad de $\delta^{34}\text{S}$, que es aún mayor en un solo cristal de pirita, se informó en un testigo de sondeo (Drake *et al.*, 2015). En cuanto al modelo S-AOM, aunque la sucesión de fases de precipitación de pirita concuerda sustancialmente con lo propuesto por Lin *et al.* (2016b), adoptar ese modelo implicaría asumir que los núcleos framboidales con $\delta^{34}\text{S}$ más pesado se formaron en la zona de transición de sulfato-metano (SMTZ). Sin embargo, no se han encontrado evidencias que sugieran la actividad de flujos ascendentes de metano desde los sedimentos marinos profundos, tales como estructuras tubulares de pirita (Lin *et al.* (2016a, 2016b), Zhang *et al.*, 2014).

Los valores medios de $\delta^{34}\text{S}$ en los tipos OgPy y ShPy son +20,5‰ y +19,7‰, con desviaciones estándar de 2,3 y 1,5, respectivamente (Tabla 2). Estos valores de $\delta^{34}\text{S}$ son ligeramente más claros que los del sulfato marino del Ordovícico.

Los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ en todos los tipos de pirita analizados es coherente con una fuente de sulfato marino ordovícico, en la que no se requiere la implicación de azufre magmático (Ohmoto y Rye, 1979; Claypool *et al.*, 1980; Ohmoto y Goldhaber, 1997; Hoefs, 2009), más ligero, a pesar de la presencia de rocas volcánicas interestratificadas entre las capas de pizarras de la Fm Luarca (González-Menéndez *et al.*, 2021).

Según el modelo de Large *et al.* (2011), el oro, el arsénico y otros elementos traza son introducidos en la cuenca sedimentaria por las corrientes de agua. Las bacterias podrían haber jugado un papel importante en la extracción de oro del agua de mar (Zhang *et al.*, 1997), facilitando la asociación de metales con compuestos orgánicos en los lodos negros (p. ej., Calvert y Pedersen, 1993; Zhang *et al.*, 1995; Helz *et al.*, 1996; Wood, 1996; Tribouillard *et al.*, 2006; Shpirt *et al.*, 2007). Durante la diagénesis, el As y el Au se transfieren de la materia orgánica a la pirita en crecimiento (Large *et al.*, 2011), lo que explicaría su presencia en los sobrecrecimientos de pirita identificados (OgPy) (Fig. 13).

Los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ de las piritas sincinemáticas de la Fm. Luarca serán similares a los del azufre de los sulfuros en los yacimientos de oro orogénico (OGDs). Además, el reemplazo de piritas anteriores por AsPy podría liberar Au al sistema, que luego se depositaría en los bordes de la pirita subhedral (ShPy) (Gómez-Fernández *et al.*, 2012; Cunningham *et al.*, 2019; Fig. 15).

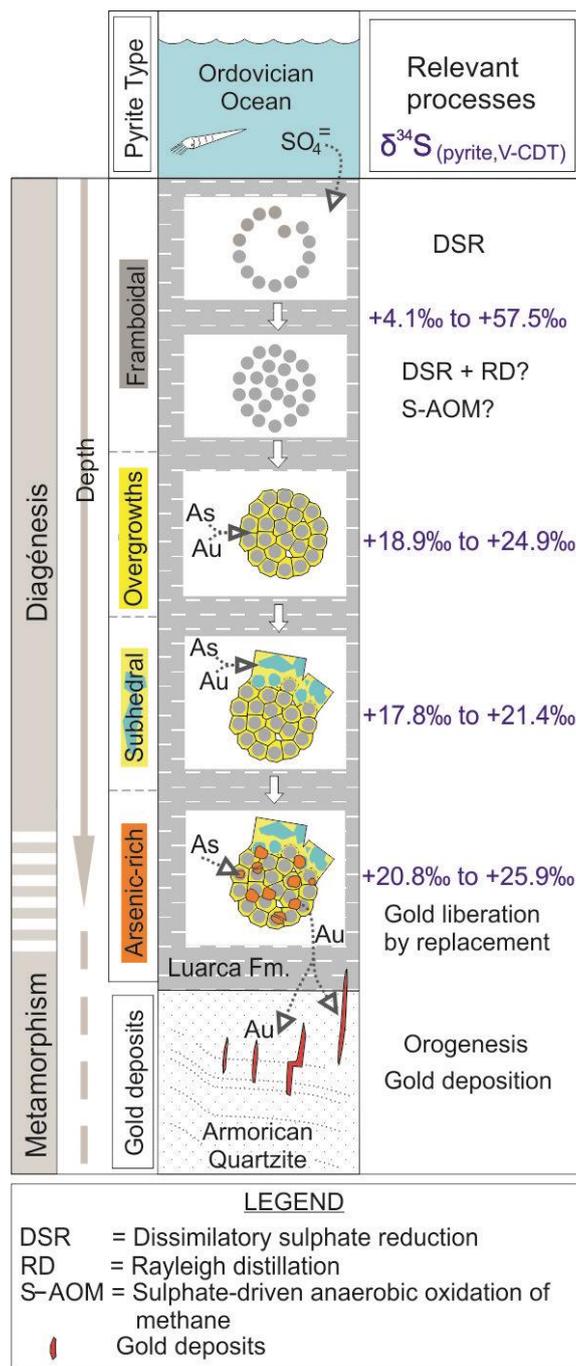


Fig. 15. Principales procesos relacionados con la génesis de los diferentes tipos de pirita y la concentración de oro (Gómez-Fernández et al., 2021).

Las investigaciones llevadas a cabo permiten apoyar la hipótesis de Gómez-Fernández *et al.* (2019), que propone que la fuente de Au en los OGDs está en las pizarras negras de la Fm. Luarca, si bien no se puede descartar que una parte del Au pueda ser externa, derivada de zonas más profundas, y transportada por fluidos de H₂O-CO₂ antes de

interaccionar con las formaciones del Paleozoico Inferior del Sinclinal de Truchas (Fms. Pizarras de Luarca, Capas de Rubiana y Cuarcita Armoricana).

Aplicación de NanoSIMS

La técnica de NanoSIMS (*Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry*) permite obtener análisis con una precisión de hasta 50 nm, 50 veces más que el SIMS convencional. Ha sido previamente aplicado en el estudio de varias formas de piritas relacionadas con yacimientos de oro (p. ej. Barker *et al.*, 2009; Yan *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2019; Liang *et al.*, 2019, Liang *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2020). Sin embargo, la aplicación de NanoSIMS en la caracterización de piritas framboidales aún es poco común. Esta técnica permite obtener: (1) mapas composicionales isotópicos de S y As en piritas, por lo que se aplicado principalmente en investigaciones relacionadas con yacimientos de oro de tipo Carlin y orogénicos (Zhao *et al.*, 2018; Liang *et al.*, 2019; Gregory *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2020); (2) mapas de C y N (Wacey *et al.*, 2015; Gregory *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2020), relacionados con la distribución de materia orgánica en ambientes sedimentarios/diagenéticos; (3) mapas de C, S, Fe y Al (Peng *et al.*, 2017), relacionados con la formación de estructuras tubulares de carbonato en ambientes sedimentarios con oxidación anaeróbica de metano y (4) análisis de $\delta^{34}\text{S}$ de tipos de pirita mostrados en mapas composicionales (Wacey *et al.*, 2015, Peng *et al.*, 2017, Zhao *et al.*, 2018, Liang *et al.*, 2019, Zuo *et al.*, 2021), que aportan datos genéticos sobre sedimentos y yacimientos.

Ninguno de los trabajos referenciados muestra mapas con contrastes geoquímicos lo suficientemente significativos como para permitir la discriminación entre lo que llamamos pirita framboidal (FmPy) y sobrecrecimientos de pirita (OgPy), aunque a menudo reportan estructuras granuladas dentro de framboides, lo que sugiere la presencia de núcleos y sobrecrecimientos. Por otro lado, Zhao *et al.*, 2018; Gregory *et al.*, 2019; y Wu *et al.*, 2020 muestran sobrecrecimientos de pirita sobre la superficie exterior de todo el framboides. Ninguno de estos trabajos aborda el estudio de fases similares a AsPy, como las descritas en este trabajo. Sin embargo, sí muestran pirita subhedral, formada por crecimiento sobre las piritas previas (Wacey *et al.*, 2015, Gregory *et al.*, 2019) o por recristalización de estas últimas (Zhao *et al.*, 2018).

Respecto al $\delta^{34}\text{S}$, un factor clave a considerar en los estudios a nanoescala (~1 a 100 nm) es el tamaño de los framboides y de sus estructuras internas. Los framboides, estudiados en este trabajo alcanzan un tamaño de 75 μm , significativamente más grandes que los de los framboides descritos en Wacey *et al.*, 2015, Peng *et al.*, 2017, Zhao *et al.*, 2018, Liang *et*

al., 2019, Zuo *et al.*, 2021. Los núcleos de FmPy descritos alcanzan con frecuencia 5 μm de diámetro, lo que implica que las áreas para los análisis de $\delta^{34}\text{S}$ ($2 \times 1 \mu\text{m}$) no superan el diámetro de los núcleos, lo que permite la caracterización isotópica de núcleos individuales. De igual manera, los cristales de pirita en sobrecrecimientos (OgPy), pirita rica en arsénico (AsPy), y pirita subhedral (ShPy) son lo suficientemente grandes como para ser analizados sin contaminación de otros tipos de pirita circundantes.

En Zuo *et al.* (2021), se propone un modelo para el crecimiento de los framboides desde el centro hacia fuera. Gregorio *et al.* (2019), sin embargo, propusieron dos modelos de crecimiento de pirita en nódulos; crecimiento generalizado y crecimiento concéntrico. Ninguno de estos tres modelos se ajusta a los procesos observados en las piritas de la formación Luarca, donde los primeros núcleos de pirita framboidal (FmPy) que se forman se agrupan en la periferia de los framboides y luego comienzan a formarse en la región central hasta completar la estructura framboidal.

En las piritas analizadas, las imágenes obtenidas mediante NanoSIMS permitieron la observación de nódulos AsPy, ocultos al SEM. Estos nódulos son evidencia de una sucesión de fases de precipitación de pirita, más que de recristalizaciones, dos de las cuales implican reemplazo de piritas anteriores. En gran medida se pudo determinar la secuencia de precipitación de pirita, así como los procesos y los ambientes diagenéticos/metamórficos en los que se produce.

6.1.2. Secuencia de procesos geológicos

Los datos presentados en el artículo de González-Menéndez *et al.* (2021), indican que, las rocas volcánicas ordovícicas estudiadas fueron emplazadas en una cuenca marina relativamente poco profunda como lavas y depósitos volcanoclásticos. Un enfriamiento muy rápido generó las capas escoriáceas características de algunas de estas rocas, y a la vez impidió el desarrollo de aureolas metamórficas en las lutitas encajantes.

La preservación de braquiópodos órtidos en algunas capas volcanoclásticas refuerza la hipótesis de una edad Ordovícico Medio (Oretaniense = Darriwilliense) y un entorno marino poco profundo para estos depósitos volcánicos. La posible alteración del fondo marino es obliterada en su mayor parte por el posterior metamorfismo varisco. Capas de pizarras metasomáticas, previamente descritas como capas volcánicas, representan una mezcla de pizarras \pm areniscas y componentes volcánicos minoritarios. La significativa

reducción de SiO₂ en los márgenes de estas pizarras metasomáticas podría deberse a la disolución mineral (cuarzo ± feldespatos) producida por la deformación varisca.

La Orogenia Varisca plegó y metamorfizó las pizarras (facies de esquistos verdes) con temperaturas de aproximadamente $\approx 374 \pm 6$ °C, estimadas utilizando el geotermómetro de la clorita, de Jowett (1991). Se propone que, durante este evento orogénico, después del pico metamórfico pero de forma casi contemporánea, fluidos de composición H₂O-CO₂ de origen cortical fluyeron a través de algunas de estas rocas volcánicas e interactuaron con los minerales de Ca-Fe-Mg, a temperaturas hidrotermales (< 350–360 °C). En función del XCO₂ del fluido, se podrían haber producido diferentes fases carbonatadas. El oro podría haber sido lixiviado de zonas más profundas (con grado metamórfico algo más elevado) y transportado por estos fluidos en forma de complejos bisulfuro de (Au(OH)₂⁻) o complejos de cloruro (AuCl₂⁻), dando lugar a su posterior concentración y precipitación. En el nivel cortical observado, estos fluidos también pudieron captar Au procedente de las piritas de las pizarras y liberarlo en los procesos de reemplazamiento descritos.

Las pizarras de la Fm Luarca tienen bajas concentraciones de Au, que aparece incluido en la piritita diagenética (Gómez-Fernández *et al.*, 2019; Gómez-Fernández *et al.*, 2021; Cunningham *et al.*, 2022). El calor generado por el metamorfismo asociado a la Orogenia Varisca produjo un aumento de temperatura hasta aproximadamente 374–420 °C. Esto provocó la estabilización y cristalización de clorita a partir de reacciones de deshidratación de filosilicatos anteriores presentes en las pizarras. El bajo contenido en C de las pizarras probablemente impidió la generación de fluidos de composición H₂O + CO₂ en esta etapa. En las etapas iniciales de enfriamiento (T ≤ 350–360 °C) se produjo la infiltración de los fluidos ya mencionados de composición H₂O + CO₂ externos y probablemente más profundos, que interactuaron con las rocas encajantes (pizarras, rocas volcánicas, etc.).

En resumen, la formación Luarca y sus rocas volcánicas intercaladas registran la interacción con dos fluidos metamórficos (Fig. 16). El primero de ellos es un fluido interno, procedente de la desestabilización de filosilicatos (e.j. moscovita). El segundo de ellos probablemente se originó en niveles más profundos, de mayor temperatura, donde se desestabilizaba la clorita. Ambos pudieron contribuir a lixiviar y concentrar el Au de las piritas de la Fm. Luarca. Adicionalmente, el segundo fluido pudo transportar Au de origen externo, procedente de esos niveles más profundos.

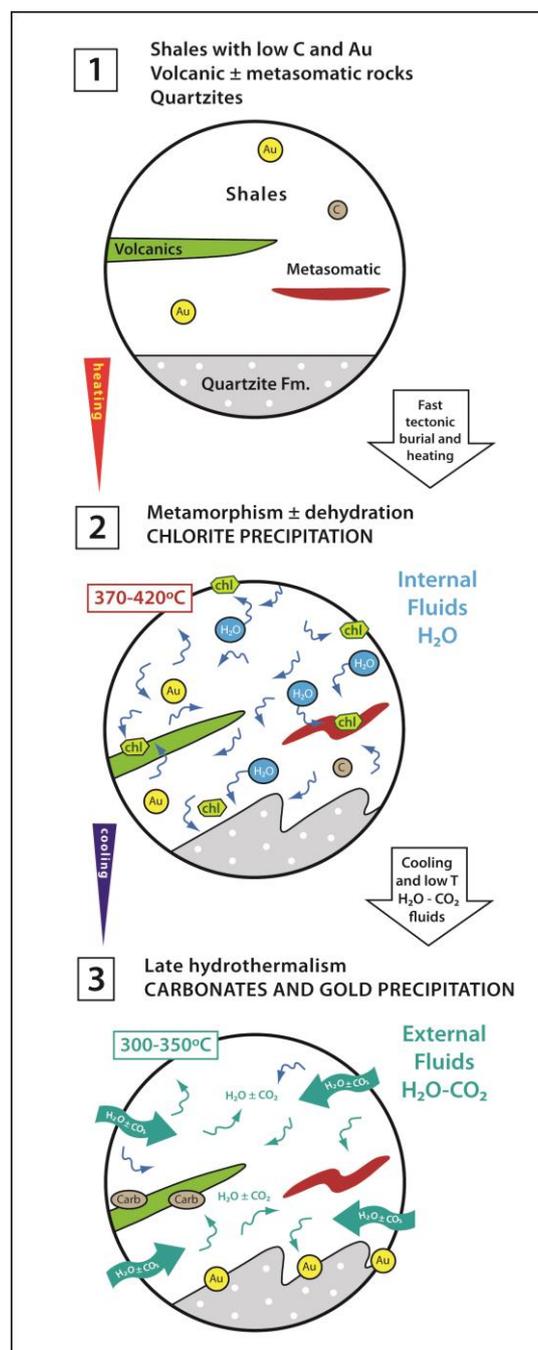


Fig. 16. Modelo conceptual en tres etapas para el metamorfismo varisco e hidrotermalismo tardío que condujo a la precipitación de carbonatos y posiblemente a la mineralización de oro en la zona de estudio.

6.2. Peña do Seo

El área de Peña do Seo muestra unas concentraciones anómalas de W y Sn. La mineralización aparece principalmente en forma de venas de cuarzo con wolframita,

casiterita y de molibdenita (esta última presente de manera testimonial), pero también en brechas graníticas con abundante casiterita.

Para determinar el contexto de la mineralización y el origen de los elementos de interés, se ha investigado el origen de las rocas ígneas y su relación con la mineralización a través de su petrología y geoquímica, y se ha investigado el origen de los fluidos relacionados con la mineralización a través de las inclusiones fluidas presentes en las diferentes generaciones de cuarzo y el análisis de isótopos estables (oxígeno, deuterio, azufre). Para determinar la edad de las mineralizaciones, y su relación con los principales procesos geológicos variscos -magmatismo y metamorfismo-, se realizó la datación mediante $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de las venas de cuarzo mineralizadas, los granitos relacionados con la mineralización y el granito de Ponferrada.

6.2.1. Metamorfismo en Peña do Seo

Las rocas de Peña do Seo fueron afectadas tanto por el metamorfismo regional como por el metamorfismo de contacto.

A escala local, las evidencias observadas corresponden principalmente al metamorfismo de contacto. Estas se han identificado en dos áreas: i) cerca del granito de Cadafresnas, donde produce una pequeña aureola metamórfica con textura “punteada”, originada por porfidoblastos de biotita en los cuarzoesquistos encajantes de la mineralización (Suárez, 1970); y ii) en el área de la mina, donde granitoides no aflorantes generaron calor, deshidratación y silicificación en la roca encajante, la cual desarrolló también porfidoblastos de biotita cortando la esquistosidad (posiblemente según la reacción $\text{Chl} + \text{Ms} \rightarrow \text{Bt} + \text{And} + \text{Qtz} + \text{fluido-H}_2\text{O}$; Fernández Suárez, 1994). Sin embargo, no se ha observado andalucita en el entorno de Peña do Seo. Una posible explicación es que su porcentaje modal generado fuera escaso, se haya alterado a sericita y no sea reconocible. Otra explicación es que no se haya llegado a la temperatura de formación de la andalucita, $\sim 520^\circ\text{C}$, y que únicamente se formara biotita. La ausencia de clorita en las muestras afectadas por este metamorfismo térmico podría apoyar la primera hipótesis, coherente con la reacción indicada.

6.2.2. Origen de las rocas ígneas y su relación con la mineralización

Se ha estudiado la geoquímica de los diferentes tipos de rocas ígneas identificadas para determinar su origen, su petrogenésis, y su relación con las mineralizaciones de W-Sn de Peña do Seo.

La petrografía y geoquímica de las rocas ígneas estudiadas sugieren la existencia de dos pulsos magmáticos diferentes: los granitos de Cadafresnas y las brechas graníticas, ambos relacionados con la mineralización de W-Sn. Los granitos de Cadafresnas (incluidos los granitos greisenizados y aplitas) muestran características típicas de los granitos de tipo S (por ejemplo, sus relaciones A/CNK vs. $FeO_t + MgO + TiO_2$ y Rb/Ba vs. Rb/Sr). Una fuente pelítica metasedimentaria y fases como sillimanita (Sill) \pm cordierita (Crd)/granate (Grt) podrían haber estado involucradas en el proceso de fusión parcial y ser peritéticas (Villaseca *et al.*, 1998; Clemens y Stevens, 2012). El alto contenido de FeO_t/MgO , Na_2O+K_2O/CaO y Ga/Al de estos granitos también podría indicar un componente menor de tipo A (alcalino-anorogénico) en su fuente (Whalen, *et al.*, 1987, Fig. 17). El wolframio y el estaño pueden enriquecerse en los fundidos graníticos durante el proceso de fusión (Zhao *et al.* 2021). El ascenso e intrusión de estos magmas peraluminosos en los niveles de la corteza superior involucró el fraccionamiento de biotita que causó parte de la variación geoquímica observada.

Las brechas graníticas presentan valores bajos de A/CNK (parámetro A) y relativamente altos de $FeO_t + MgO + TiO_2$, por lo que se clasifican como granitoides metaluminosos de tipo I (Fig. 17).

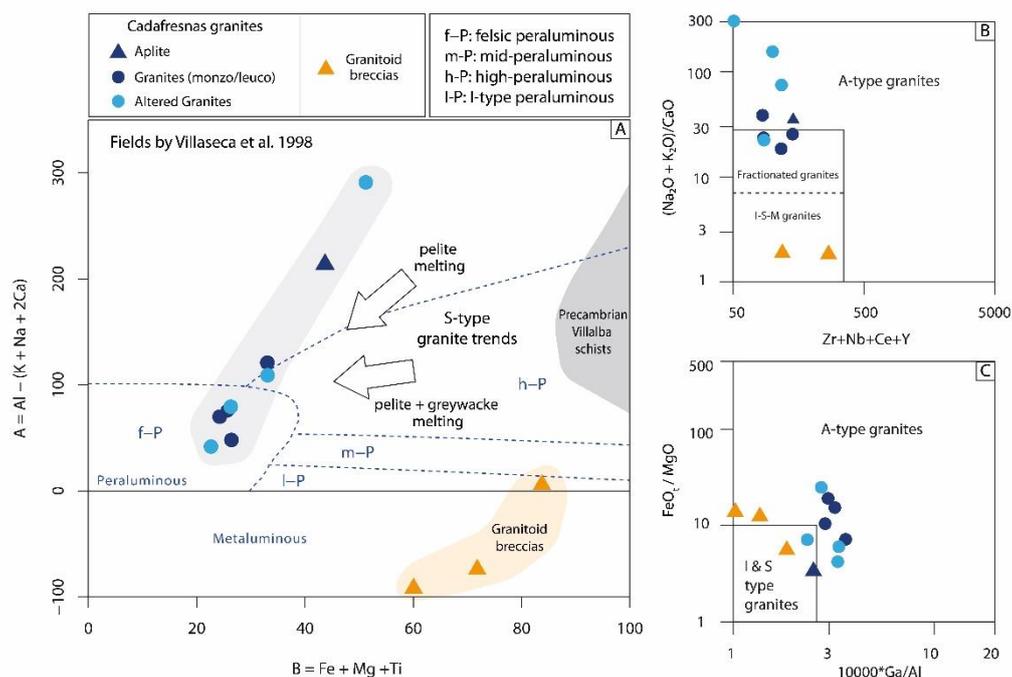


Fig. 17. A) Diagrama de clasificación de rocas ígneas modificado por Villaseca *et al.* (1998). Las muestras de los esquistos del Neoproterozoico (Formación Villalba/Narcea) son mostrados también en el diagrama. B) y C) Diagrama de clasificación de rocas ígneas de Whalen *et al.* (1987) para discriminar entre granitoides tipo A y granitoides I-S-M.

Los valores Rb/Ba y Rb/Sr de estas brechas indican que han derivado de la fusión parcial de grauvacas intermedias \pm máficas (Fig. 18). Sus elevados contenidos de Sn (además de Ba y F) podrían explicarse por aportes de fluidos hidrotermales y también por fusión por deshidratación de biotita (\pm otras fases máficas hidratadas). La biotita puede contener cantidades importantes de Sn y F, por lo que su desestabilización puede transferir estos elementos al fundido (Fernández Suárez, 1994; Tischendorf *et al.*, 2001, Villaros *et al.*, 2009, Michaud *et al.*, 2021, Zhao *et al.*, 2021).

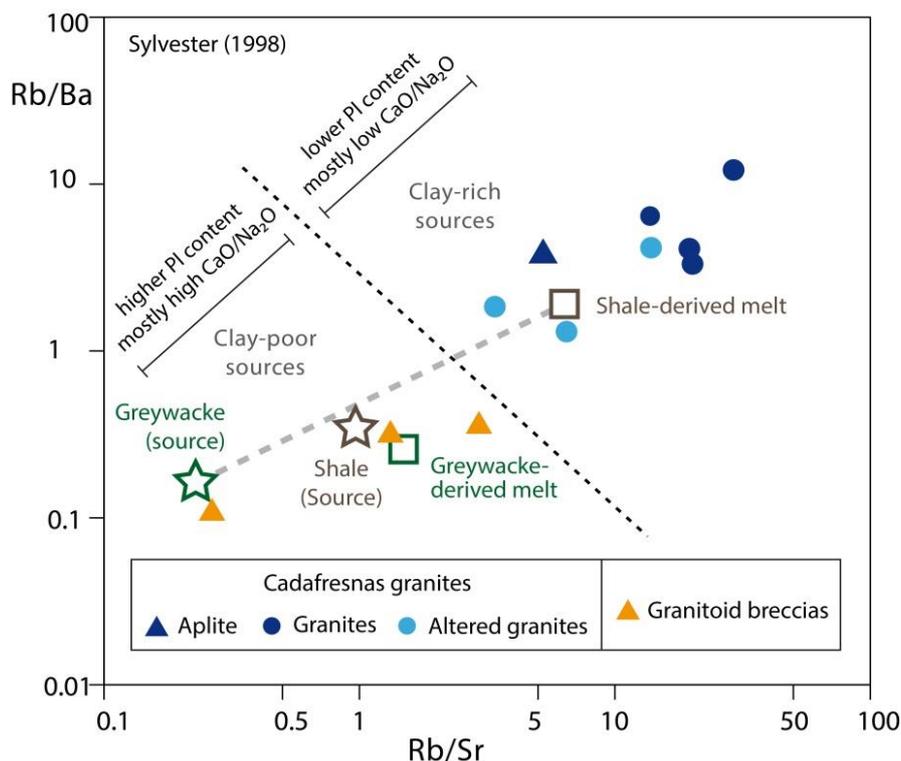


Fig. 18. Diagrama Rb/Ba vs. Rb/Sr según Sylvester (1998). Se pueden distinguir dos procedencias diferentes: i) Los granitos de Cadafresnas se proyectan en el campo de fuentes ricas en minerales arcillosos y próximo a la composición de fundidos derivados de pelitas. ii) Las brechas graníticas presentan una fuente más cercana a rocas pobres en minerales arcillosos.

En el caso de los granitos de Cadafresnas, el contenido en W y Sn disminuye con la diferenciación magmática, como resultado del fraccionamiento de la biotita (Caldevilla *et al.*, 2023). Esta diferenciación se puede observar en los diagramas binarios $\text{FeO} + \text{MgO} + \text{TiO}_2$ vs Sn y W, en los que el contenido de W y Sn disminuye con la diferenciación magmática producida principalmente por el fraccionamiento de biotita. En el caso de las brechas graníticas, sin embargo, el contenido de W y Sn parece aumentar al disminuir la maficidad ($\text{FeO} + \text{MgO} + \text{TiO}_2$) y aumentar la diferenciación magmática.

En base a los resultados descritos, se puede concluir que las brechas graníticas no están petrogenéticamente relacionadas con los granitos de Cadafresnas.

Modelización geoquímica de las rocas ígneas

Las relaciones Rb/Sr vs Rb/Ba de las rocas estudiadas (Fig. 19, Sylvester, 1998), indican dos posibles fuentes diferentes. Los granitos de Cadafresnas probablemente derivaron de la fusión parcial de metapelitas, mientras que la fuente más probable de las brechas

graníticas fueron metagrauvas de composición intermedia-máfica (Caldevilla *et al.*, 2023).

Los granitos de Cadafresnas y las brechas graníticas muestran diferentes contenidos en Ba (promedio 62 ppm en granitos y 785 ppm en brechas graníticas, W (promedio 43 ppm en los granitos y 25 ppm en las brechas) y Sn (58 ppm en los granitos y 842 ppm en las brechas). Con el fin de investigar el posible papel de estas fuentes (metapelitas, metagrauvas) en el contenido de estos elementos en las rocas graníticas estudiadas, se realizó una modelización geoquímica utilizando ecuaciones de fusión parcial.

Los fundidos calculados derivados de las fuentes metapelíticas presentan concentraciones similares a las de los granitos de Cadafresnas para W (2-306 ppm, promedio 43 ppm) y Sn (4-300 ppm, promedio 58 ppm), pero no en Ba (14-112 ppm, promedio 76 ppm) (Fig. 19). Los contenidos de Ba calculados requieren fraccionamiento para reproducir el contenido de Ba más bajo de los granitos o un contenido de Ba inicial diferente. Los fundidos calculados a partir de la fuente metagrauváquica presentan concentraciones similares a las de las brechas graníticas en W (15-39 ppm, promedio de 25 ppm) y Ba (381-1140 ppm, promedio de 785 ppm). En cuanto al Sn, su contenido en las brechas graníticas es muy variable (97-2320 ppm, promedio 848 ppm), y muy superior a los valores obtenidos con este modelo (31-10 ppm) (Fig. 19). El Sn medido y algunos de los contenidos más altos de Ba observados necesitarían ser aportados por un fluido hidrotermal externo

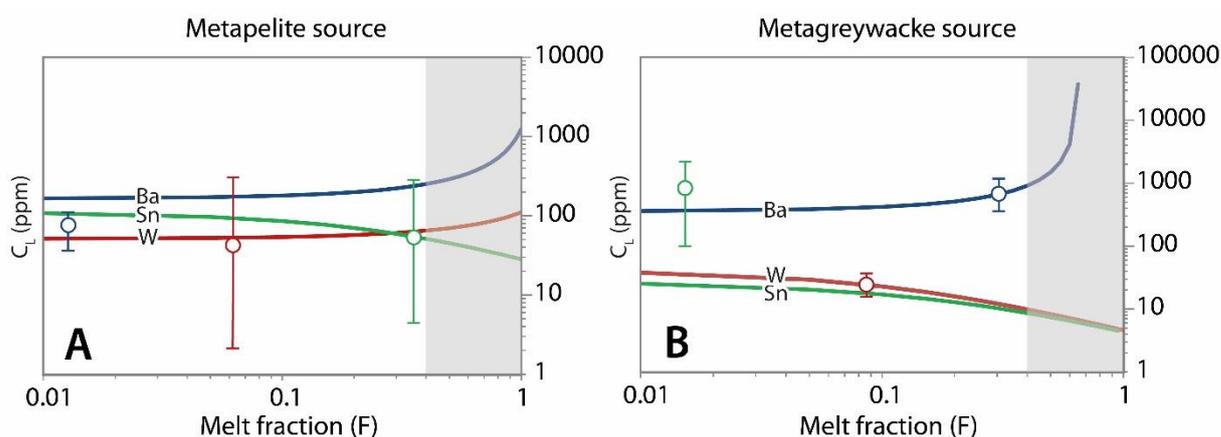


Fig. 19. Resultados de los modelos de fusión (batch en equilibrio no modal) para Ba, W y Sn (líneas). A) Modelo utilizando una fuente metapelítica. B) Modelo utilizando una fuente metagrauváquica. El área gris indica fracciones de fundido >40%, muy poco frecuentes en condiciones naturales. Los contenidos de W y Ba en las brechas graníticas se pueden alcanzar mediante la fusión parcial de una metagrauvas, pero los contenidos de Sn son más altos que los obtenidos por el modelo, lo que sugiere la participación de otros procesos. Los whiskers indican el

contenido máximo, mínimo y medio de Ba, W y Sn (círculos) en los granitos (fuente metapelítica, A) y las brechas graníticas (fuente metagrauváquica, B).

En resumen, la fusión parcial por deshidratación de Ms y Bt a partir de fuentes de metapélita y metagrauvaca, respectivamente, puede explicar parte de los contenidos de Ba, Sn y W de los granitos estudiados y las brechas graníticas de la zona de Cadafresnas, aunque se necesitan enriquecimientos adicionales para alcanzar algunas de las concentraciones más altas observadas.

6.2.3. Fluidos mineralizadores y su relación con los granitos

La presencia de inclusiones fluidas en las diferentes generaciones de cuarzo presentes en las venas mineralizadas permitió identificar tres fluidos diferentes mediante la petrografía de las inclusiones y su análisis microtermométrico. Dos de estos fluidos están relacionados con la mineralización:

- El tipo I es un fluido acuoso de H₂O-NaCl de alta temperatura (288-442 °C) y salinidad moderada (8,8-13,7 % en peso de NaCl eq.), relacionado con la etapa principal de mineralización de W-Sn (etapa II) en venas de cuarzo. Este fluido probablemente derivó de una fuente magmática, ya que su salinidad está en el rango de la mayoría de fluidos magmáticos (5-15 wt.% NaCl eq.) para presiones entre 1 y 2 kbar y temperaturas entre 700 y 400 °C (Audétat, 2019). Los resultados del isótopos $\delta^{18}\text{O}$ - δD respaldan esta hipótesis (Fig. 20).
- El tipo II es un fluido acuoso-carbónico de alta temperatura (262-339 °C) y baja salinidad de composición H₂O-CO₂-N₂-CH₄-NaCl (1,9-7,3 % en peso de NaCl eq.). Este fluido corresponde a la tercera etapa de mineralización, relacionada con la deposición de sulfuros. Este fluido puede haber derivado de las rocas metasedimentarias encajantes (origen metamórfico) o haber resultado de la interacción de estas con los fluidos magmáticos (origen magmático-metamórfico).
- El tipo III es un fluido acuoso (H₂O-NaCl) atrapado en inclusiones fluidas secundarias. Por lo tanto, no es relevante para discutir la evolución del sistema hidrotermal, pues lo más probable es que se trate de un fluido tardío no relacionado con la mineralización.

En Peña do Seo, la mineralización de W y Sn en las venas está ligada a un fluido de composición H₂O-NaCl (Tipo I), ya que las inclusiones que presentan esta composición, sin

componentes carbónicos, solo han sido observadas en el cuarzo de las venas que contienen W-Sn (etapa II). Se han identificado fluidos minerales con características similares en otros depósitos de W-Sn en todo el mundo, como en Alemania (Korges *et al.*, 2017) y China (Hu *et al.*, 2012; Ni *et al.*, 2015; Legros *et al.*, 2019), pero no son frecuentes en los yacimientos ibéricos, donde la deposición de W está generalmente relacionada con fluidos metamórficos con componentes volátiles $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ (Noronha *et al.*, 1999; Mangas y Arribas, 1988b; Chicharro *et al.*, 2016).

En Peña do Seo se produjo una disminución de la salinidad junto con una disminución limitada de la temperatura a medida que el fluido evolucionaba del Tipo I (etapa II) al Tipo II (etapa III), lo que indica que la dilución podría ser uno de los principales procesos responsables de la deposición de sulfuros en la etapa III, además de otros mecanismos. Esta dilución puede estar causada por la mezcla del fluido magmático con el fluido metamórfico derivado de los cuarzoesquistos, aunque tampoco se puede descartar totalmente la participación de fluidos meteóricos.

El CO_2 en el fluido de Tipo II podría haberse formado a través de la interacción fluido-roca por descarbonización de las rocas encajantes (Lowestern, 2001), pero la ausencia de carbonatos cerca de las venas de cuarzo indica que, más probablemente, su formación fue resultado de la oxidación del CH_4 , como sugiere Fuertes-Fuente *et al.* (2000). El origen del CH_4 probablemente esté en la materia orgánica presente en las secuencias metasedimentarias encajantes (Roedder, 1984, Dubessy *et al.*, 1989, Wilkinson, 1990; Cepedal *et al.*, 2013, Tittel *et al.*, 2019). Por tanto, la mineralización de sulfuros en la etapa III, producida por el fluido de Tipo II, puede haber sido generada de dos maneras: por fluidos generados a partir de las rocas encajantes (origen metamórfico) o por la interacción entre el fluido magmático-hidrotermal (Tipo I) y los cuarzoesquistos encajantes (origen magmático-metamórfico).

6.2.4. Isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$, δH , $\delta^{34}\text{S}$)

Con el fin de determinar el origen de los fluidos en Peña do Seo, se analizaron los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$, δD en algunos de los minerales principales y coetáneos con la wolframita y casiterita en las venas de cuarzo (cuarzo, moscovita, clorita), en el granito de Cadafresnas (biotita) y en los porfidoblastos de biotita formada por el metamorfismo de contacto, a partir de los cuales se obtuvieron los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD en fluidos. Se determinaron también los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros para determinar el origen del azufre.

En Peña do Seo, los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}} - \delta\text{D}_{\text{fluido}}$ obtenidos para la moscovita de las brechas graníticas (etapa I) y para la moscovita de la salbanda de las venas de cuarzo con mineralización de wolframita y casiterita (etapa II), indican que estos minerales precipitaron de un fluido de origen magmático (Fig. 20). Los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}} - \delta\text{D}_{\text{fluido}}$ obtenidos para la moscovita y para la clorita presentes en las venas de cuarzo con mineralización de sulfuros (etapa III), indican que estos minerales precipitaron a partir de un fluido de origen metamórfico derivado de las rocas encajantes de la mineralización (cuarzoesquistos). No se han observado evidencias de la participación de fluidos meteóricos (Fig. 20).

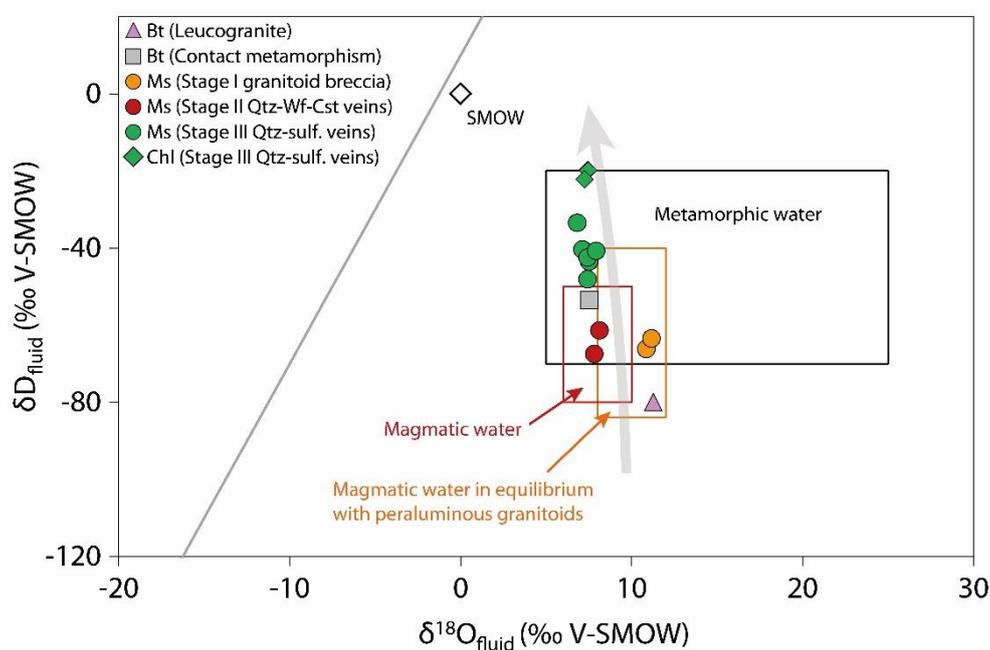


Fig. 20. Composiciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$ de los fluidos en Peña do Seo y la evolución propuesta de los fluidos siguiendo las etapas de mineralización identificadas (flecha gris). V-SMOW: *Vienna Standard Mean Ocean Water*. Bt: biotita, Chl: clorita, Ms: moscovita. Datos de referencia: Sheppard, 1986, Ohmoto, 1986.

En cuanto a los datos isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$, se encuentran valores de $\delta^{34}\text{S}$ altamente positivos (+13,0 ‰ a +38,0 ‰) en los sulfuros de Peña do Seo. Esto indica una fuente marina para el azufre (Claypool *et al.*, 1980; Hoefs, 2009), que habría sido incorporado a los esquistos neoproterozoicos durante su depósito/diagénesis. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos en los sulfuros analizados en los cuarzoesquistos encajantes, en las venas de cuarzo mineralizadas y en las brechas graníticas (Fig. 21) indican que la fuente de azufre no es

magmática (Ohmoto y Rye, 1979; Claypool *et al.*, 1980; Ohmoto y Goldhaber, 1997; Hoefs, 2009) y que el azufre probablemente se incorporó al magma a través de la interacción de los fluidos magmáticos con los sulfuros diagenéticos presentes en los cuarzosquistos neoproterozoicos encajantes. La pirita de la etapa de sulfuros (Py-II, etapa III) muestra valores de $\delta^{34}\text{S}$ mucho más pesados, superiores a la mayoría de los valores obtenidos para sulfuros en otros trabajos en el noroeste de la Península Ibérica (Gómez-Fernández *et al.*, 2012; Martínez-Abad *et al.*, 2015; Fuertes-Fuente *et al.*, 2016). Únicamente se han encontrado valores más altos en pirritas relacionadas con los yacimientos de oro orogénico en la Serra do Courel (ZAOL, Tornos *et al.*, 1997) y en el Sinclinal de Truchas (ZCI, Gómez-Fernández *et al.*, 2021).

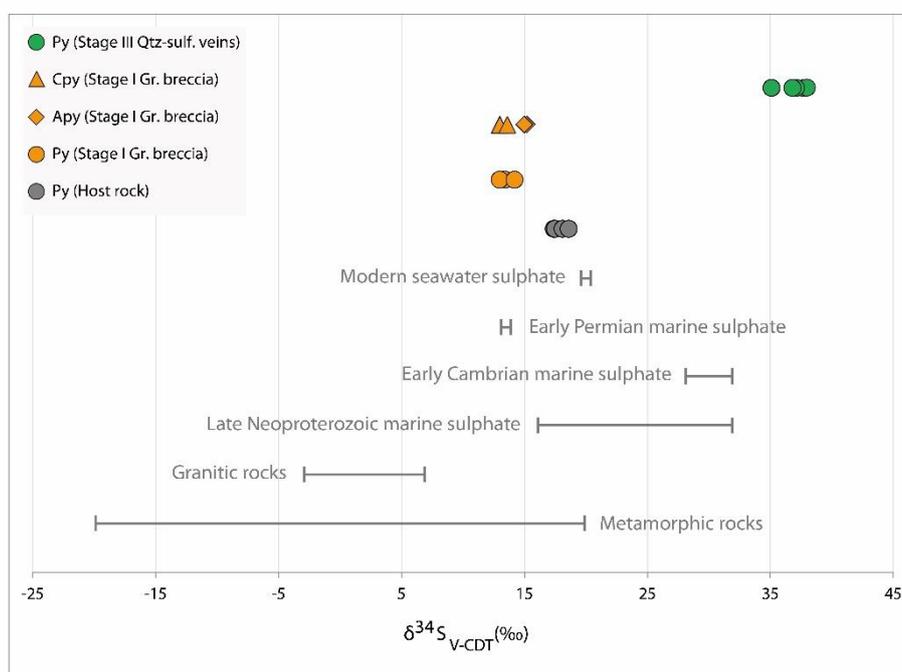


Fig. 21. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros de Peña do Seo. Datos de sulfuros globales de Hoefs (2009). Datos de sulfato marino de Claypool *et al.* (1980). V-CDT: *Viena-Canyon Diablo Troilite*. Los resultados muestran que las fuentes de azufre son marinas.

Los resultados de los análisis microtermométricos en los diferentes tipos de inclusiones fluidas indican que, en Peña do Seo, el estaño y el wolframio se depositaron a temperaturas entre 435 °C y 270 °C, y los sulfuros se depositaron en las venas de cuarzo a temperaturas más bajas, en el rango entre 340 °C y 260 °C. El CO_2 es el componente principal de la fase volátil, mientras que el N_2 y el CH_4 se encuentran en pequeñas

cantidades. El N_2 probablemente procede de minerales que contienen trazas de amonio (NH_4^+), principalmente feldespatos y micas (Wang *et al.*, 2018; Cunningham *et al.*, 2022).

El metamorfismo térmico (además de favorecer la circulación y movilización de fluidos) podría haber deshidratado parcialmente la moscovita (y la clorita), una fase mineral que puede tener contenidos relativamente elevados de W (Michaud *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2021). Esto conduciría a la liberación de W y H_2O y, en última instancia, a la mineralización de W. Se necesitan elementos adicionales (Fe y Mn) para la deposición de wolframita. La fuente de estos elementos es debatida. En Peña do Seo, el contenido de Mn en los esquistos es relativamente alto (532 ppm en promedio) y disminuye en los esquistos alterados (371 ppm en promedio), lo que indica que los cuarzoesquistos encajantes pueden haber proporcionado al menos una parte del Mn requerido para la deposición de wolframita. Los cuarzoesquistos también pueden ser la fuente de Fe para la deposición de wolframita dado su alto contenido en Fe_2O_3 (7,28 wt. %).

En Peña do Seo un hecho relevante es que la mineralización de wolframita ($(Fe,Mn)WO_4$) solo aparece en las venas de cuarzo, mientras que la mineralización de casiterita (SnO_2) se encuentra principalmente en las brechas graníticas (aunque también está presente en menor proporción en las venas de cuarzo). Este diferente comportamiento del W y Sn puede explicarse por la partición opuesta fluido-fundido de ambos elementos, con una marcada preferencia de W por el fluido ($D_W, \text{fluid/melt} \sim 10-30$) y de Sn por el fundido ($D_{Sn}, \text{fluid/melt} \sim 0,3-1$) en condiciones de $750^\circ C$ y 2kbar, y para valores del índice de saturación en aluminio ($ASI = Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + CaO) - (5/3 * P_2O_5)$) ~ 1 , como es el caso de las brechas graníticas (Schmidt *et al.*, 2020).

Es significativa, también, la abundancia de F, en forma de fluorita, y Sn, en forma de casiterita en las brechas graníticas, que sugiere que el Sn podría haber sido transportado en forma de complejos fluoruro, como se ha descrito previamente en la literatura (Barsukov, 1974; Štemprok, 1982).

El enriquecimiento de F en el fundido residual reduce la tendencia del Cl a concentrarse en el fluido (Audétat *et al.*, 2000). Este aumento de F en el fundido de las brechas graníticas reduciría, por tanto, la actividad del Cl y a su vez el valor del $D_{Sn, \text{fluid/melt}}$ sin afectar al $D_W, \text{fluid/melt}$. Esto favorecería la tendencia del Sn a concentrarse en el fundido y la del W a concentrarse en el fluido. Esto se traduce en que, en las últimas fases de los procesos magmáticos, los fluidos en disolución sean más propensos a transportar W y menos a transportar Sn, que queda concentrado en el fundido (Audétat *et al.*, 2000; Schmidt *et al.*,

2020) y, por lo tanto, puede generar mineralizaciones en las propias rocas ígneas, como es el caso de las brechas graníticas de Peña do Seo.

En cuanto a los mecanismos involucrados en la deposición de W y/o Sn, la mezcla de fluidos de diferente origen (magmáticos, metamórficos, meteóricos) es el más comúnmente propuesto como el principal desencadenante en los yacimientos de W-Sn a nivel mundial. En el caso de Peña do Seo, no hemos encontrado evidencia de mezcla de los fluidos mineralizadores con aguas meteóricas, pero no podemos excluir la mezcla entre fluidos magmáticos y metamórficos, o la rápida descompresión inducida por hidrofracturación de las rocas metamórficas encajantes. Por lo tanto, los mecanismos determinantes en la precipitación de wolframita y casiterita aún no están completamente identificados, aunque varios procesos (interacción fluido-roca, mezcla de fluidos, descompresión, enfriamiento) podrían haber causado la precipitación de los minerales.

6.2.5. Geocronología de la mineralización y los granitos asociados

Para determinar la edad de las mineralizaciones y su relación temporal con los granitos se realizaron dataciones ^{40}Ar - ^{39}Ar en moscovitas de las salbandas de las venas de cuarzo mineralizadas y de los granitos. El método utilizado fue fusión en granos individuales, ya que se considera el método más preciso de datación con $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en contextos metamórficos.

En el caso del granito de Ponferrada, los datos presentan una importante heterogeneidad, con los dos picos de mayor probabilidad en ~ 290 Ma y ~ 296 Ma, respectivamente, y tres picos de menor probabilidad en ~ 267 Ma, ~ 280 Ma y ~ 305 Ma, respectivamente.

Para el granito de Cadafresnas los datos son más homogéneos que para el granito de Ponferrada, pero también se identifican varios picos. Los dos picos de mayor probabilidad están en ~ 293 Ma y ~ 297 Ma, con picos de menor probabilidad en ~ 291 Ma, ~ 302 Ma y ~ 305 Ma.

En cuanto a las venas de cuarzo de W-Sn de Peña do Seo, los datos presentan la mayor homogeneidad entre las muestras estudiadas, con un pico bien definido en ~ 294 Ma, con picos menores en ~ 278 Ma, ~ 288 Ma, ~ 292 Ma y ~ 301 Ma.

Los datos obtenidos sugieren que la intrusión de los granitos se produjo en varios pulsos magmáticos, ligeramente más antiguos en el caso de Cadafresnas que en el de Ponferrada. La distribución de las edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (*single grain fusion*) parece indicar que la formación de las venas mineralizadas, relacionada con fluidos magmáticos, tuvo lugar

principalmente a ~294 Ma (con posterioridad al primer pulso magmático en Cadafresnas (297 Ma), aunque la formación de la moscovita en las venas continuó hasta ~286 Ma, probablemente favorecida por el metamorfismo de contacto (295-285 Ma, Fernández-Suárez *et al.*, 2000). Las edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenidas para la moscovita en las venas mineralizadas (~294 Ma) son similares a las edades obtenidas para los leucogranitos postectónicos en la Zona Astur-Occidental Leonesa (WALZ): 293-297 Ma, 290-296 Ma (plutones de Cadafresnas y Ponferrada, respectivamente, este trabajo), 290 ± 3 Ma (Fernández-Suárez *et al.*, 2000, plutón de Ponferrada, U-Pb en circones), 289 ± 3 Ma (Fernández-Suárez *et al.*, 2000, Leucogranito de Ancares, U-Pb en circones).

Esta coincidencia en el tiempo entre las intrusiones ígneas y las venas de cuarzo mineralizadas indica que los granitos están directamente implicados en la génesis de las venas de cuarzo mineralizadas de Peña do Seo.

La edad obtenida del granito de Cadafresnas ($292,58 \pm 0,81$ Ma) se encuentra en el rango de edad definido para los granitos postorogénicos de la ZAOL de la Península Ibérica (295 - 285 Ma, Fernández-Suárez *et al.*, 2000), conocidos como G3-G4 o granitos tardíos (Capdevila, 1969; Capdevila y Floor, 1970; Galán *et al.*, 1996).

Comparación con las edades de otros yacimientos similares

La geocronología de yacimientos similares de W-Sn en Iberia se ha abordado a través de varios métodos, principalmente U-Pb. El uso de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ es menos común, y principalmente de tipo *step-heating*. En Borralha (Portugal) Bobos *et al.* (2019) obtuvieron edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ entre $277,3 \pm 1,3$ y $281,3 \pm 1,2$ Ma para las salbandas de moscovita. En el yacimiento de Panasqueira, uno de los más importantes a nivel mundial, Clark (1970) obtuvo edades entre 295 y 299 ± 10 Ma para la salbanda de moscovita y el greisen. Se obtuvo una edad de 289 ± 4 para el granito por Rb-Sr (Priem y Den Tex, 1984). Launay *et al.* (2021) obtuvieron edades U-Pb de 292 ± 10 Ma para el greisen, 295 ± 5 Ma para las venas de cuarzo y 296 ± 4 Ma para el granito. En Carris, la mineralización de W-Mo-Sn en venas de cuarzo tiene una edad de $279 \pm 1,2$ Ma, obtenida por datación Re-Os de molibdenita (Moura *et al.*, 2014), mientras que el granito relacionado se emplazó a una edad de 280 ± 5 Ma, obtenido por U-Pb en circón (Dias *et al.*, 1998). Timón-Sánchez *et al.* (2019) obtuvieron edades U-Th-Pb de 295 ± 2 y 289 ± 4 Ma para la uraninita de las dos etapas con depósito de wolframio en el Batolito del Sistema Central Español. Tornos y Casquet (1993) obtuvieron edades K-Ar de $267,1 \pm 7,4$ Ma para la moscovita en las salbandas de las venas de cuarzo y de $291,4 \pm 9$ Ma para la moscovita en greisen en el

plutón de Navalcubilla relacionado con W-(Cu-Zn-Sn). Por lo tanto, las mineralizaciones W-Sn están relacionadas con la intrusión de stocks leucograníticos tardi-orogénicos, aproximadamente entre 300 y 285 Ma.

6.2.6. Modelo metalogénico del yacimiento de W-Sn de Peña do Seo

En base a los resultados obtenidos, se ha establecido un modelo metalogénico del yacimiento de Peña do Seo (Fig. 22).

La mineralización de W y Sn en las venas de cuarzo se habría formado principalmente a partir de fluidos magmáticos de composición $H_2O-NaCl$ derivados del leucogranito de Cadafresnas y las brechas graníticas (estas últimas presentan también mineralizaciones de Sn relevantes). Otra parte del W podría haber sido aportado por la deshidratación de la moscovita de los cuarzoesquistos encajantes en el metamorfismo de contacto. La mineralización de sulfuros en las venas de cuarzo se habría formado a partir de fluidos de composición $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl$ de origen puramente metamórfico, derivados de los cuarzoesquistos encajantes, o fluidos magmáticos que interactuaron con los esquistos encajantes.

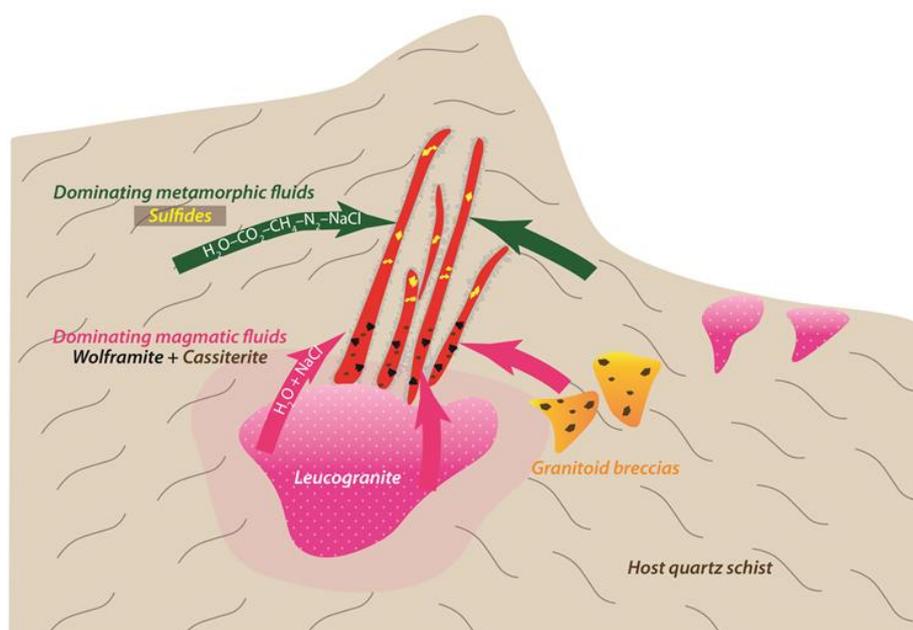


Fig. 22. Modelo de Relación espacial entre las rocas ígneas, fluidos y principales fases de mineralización en Peña do Seo. Fluidos de composición $H_2O-NaCl$ de origen magmático, derivados del leucogranito de Cadafresnas y las brechas graníticas generaron la mineralización de wolframita y casiterita en las venas de cuarzo. La mineralización de sulfuros en las venas de cuarzo está generada por fluidos de composición $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl$ de origen puramente metamórfico,

derivados de los cuarzoesquistos encajantes, o fluidos magmáticos que interactuaron con los esquistos encajantes.

7. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

Conclusiones

Se han investigado dos tipos distintos de yacimientos minerales en el basamento varisco del NW de Iberia.

Yacimientos de Au

Mediante mapeo NanoSIMS se identificaron cuatro tipos de piritas dentro de la formación Luarca en el Sinclinal de Truchas (framboidal -FmPy-, sobrecrecimientos, -OgPy-, subhedral -ShPy- y rica en As -Aspy-), asociadas a diferentes fases de precipitación/reemplazo de pirita en un contexto diagenético.

Los valores isotópicos del azufre implicado en la precipitación de las piritas analizadas están en buena concordancia con la hipótesis de una fuente marina de azufre del Ordovícico.

Se observaron dos fases distintas de precipitación de Au, asociadas con crecimientos excesivos de pirita (OgPy) y pirita subédrica (ShPy), respectivamente.

La existencia de piritas nodulares ricas en As (AsPy) reemplazando a piritas anteriores en este contexto geológico no había sido descrita previamente.

El reemplazo de OgPy por AsPy habría resultado en la liberación de Au al sistema.

Las investigaciones realizadas van en la línea de la hipótesis de Gómez-Fernández *et al.* (2019), en la que la fuente de Au en los OGD podría estar en parte ubicada en las pizarras negras de la Fm. Luarca. No se puede descartar que otra fuente externa hubiera aportado parte del Au a través de fluidos H₂O-CO₂ antes de interactuar con la Fm. Luarca.

Los yacimientos de oro orogénico del Sinclinal de Truchas (OGDs) están relacionados con fluidos metamórficos. Estos depósitos consisten en venas de Qtz que contienen Au y están encajadas en metasedimentos siliclásticos (lutitas, cuarcitas).

Rocas volcánicas máficas (+/- félsicas) de afinidad alcalina e intraplaca que afloran en este sinclinal muestran una carbonatación generada por la interacción con fluidos H₂O-CO₂ externos y profundos que percolaron justo después del pico del metamorfismo en la facies de esquistos verdes (374 °C, 1-2 kbar). Estos fluidos podrían haber lixiviado y transportado Au. Tanto los fluidos internos (H₂O >> CO₂) como los externos (H₂O+CO₂)

podrían haber tenido un papel en la mineralización, aunque el oro es transportado más frecuentemente por fluidos de tipo H₂O-CO₂ (Phillips & Evans, 2004).

Se ha encontrado fauna oretaniense-darriwilliense (braquiópodos órtidos) en rocas volcanoclásticas del Sinclinal de Truchas.

En la zona de estudio del Sinclinal de Truchas se identificaron capas metasomáticas enriquecidas en hierro, antes consideradas rocas volcánicas.

Yacimientos de W-Sn

En el área de Peña do Seo se identificaron dos pulsos magmáticos diferentes: los granitos de Cadafresnas y las brechas granitoides, ambos relacionados con la mineralización W-Sn.

Los granitos de Cadafresnas (granitos –incluidos los granitos greisenizados– y aplitas) presentan características de granitos peraluminosos de tipo S, y probablemente derivados de una fuente pelítica metasedimentaria. W y Sn se agotaron en los fundidos graníticos debido a su posible compatibilidad con el fraccionamiento de biotita.

Las brechas granitoides se clasifican como granitoides metaluminosos de tipo I y se derivan de la fusión parcial de grauvacas intermedias ± máficas pobres en arcilla.

La fusión por deshidratación de Ms y Bt de fuentes metapelíticas y metagrauváquicas, respectivamente, puede explicar parte de los contenidos de Ba, Sn y W de los granitos estudiados y las brechas graníticas de la zona de Cadafresnas, aunque se necesitan enriquecimientos adicionales para alcanzar algunas de las concentraciones más altas observadas.

El Sn y parte de la mineralización W podrían estar relacionados con fluidos magmáticos derivados de granitos de Cadafresnas y las brechas graníticas, especialmente estas últimas en vista de la disminución magmática de Sn y W en los granitos con la diferenciación. Otra parte de la mineralización W pudo haber sido aportada por los esquistos a través del metamorfismo de contacto (por reacciones de deshidratación de la moscovita).

En el depósito de W-Sn de Peña do Seo se han identificado tres fases diferentes de mineralización (una con W y dos con Sn), relacionadas con al menos dos tipos de fluidos.

I) Etapa de óxido-haluro-sulfuro en las brechas graníticas, relacionadas con fluidos magmático-hidrotermales.

II) Mineralización de wolframita y casiterita relacionada con fluidos magmático-hidrotermales acuosos ($H_2O-NaCl$), en dos subetapas: mineralización de wolframita en las salbandas; y mineralización de wolframita con proporciones menores de casiterita en las venas de cuarzo.

III) Mineralización de sulfuros relacionada con fluidos $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl$ que podrían haber derivado de las rocas metasedimentarias encajantes o ser el resultado de la interacción de fluidos magmáticos con estas rocas.

La interacción fluido-roca podría haber desencadenado la precipitación de wolframio y estaño en las venas de cuarzo durante la etapa II.

La dilución observada en la evolución del fluido fue probablemente el principal mecanismo que impulsó la deposición de sulfuros.

Las edades $^{40}Ar/^{39}Ar$ obtenidas para los granitos ($\sim 297-293$ Ma) y las venas de cuarzo mineralizado (~ 294 Ma) en Peña do Seo sugieren una relación directa entre los granitos y las venas.

Conclusions

Two distinct types of ore deposits have been investigated in the Variscan basement of NW Iberia.

Au deposits

Four types of pyrites were identified by NanoSIMS mapping within the Luarca formation in the Truchas Syncline (framboidal -FmPy-, overgrowth, -OgPy-, subhedral -ShPy- and As-rich -Aspy-), associated with different pyrite precipitation/replacement phases in a diagenetic context.

The isotopic values of the sulfur involved in the precipitation of the pyrites analyzed are in good agreement with the hypothesis of a marine source of sulfur from the Ordovician.

Two distinct phases of Au precipitation were observed, associated with overgrowths of pyrite (OgPy) and subhedral pyrite (ShPy) respectively.

The existence of As-rich nodular pyrites (AsPy) replacing previous pyrites in this geological context had not been previously described.

Replacing OgPy with AsPy would have resulted in the release of Au to the system.

The investigations carried out are in line with the hypothesis of Gómez-Fernández *et al.* (2019), in which the source of Au in the OGDs could be in part located in the black slates of the Fm. Luarca. It cannot be ruled out that another external source would have supplied part of the Au through H₂O-CO₂ fluids before interacting with the Luarca Fm.

The Truchas Syncline Orogenic Gold Deposits (OGDs) are deposits related to metamorphic fluids. These deposits consist of Au-bearing Qtz veins hosted in siliclastic metasediments (shales, quartzites).

Mafic (+/- felsic) volcanic rocks of alkaline and intraplate affinity located in this syncline show a carbonation generated by the interaction with external and deep H₂O-CO₂ fluids that percolated right after the peak of greenschist metamorphism (374 °C, 1-2 kbar). These fluids could have leached and transported Au. Both internal (H₂O >> CO₂) and external fluids (H₂O+CO₂) could have had a role in the mineralization, although gold is more easily transported in H₂O-CO₂ fluids (Phillips & Evans, 2004).

Oretanian -Darriwillian fauna (orthid brachiopods) has been found in volcanoclastic rocks in the Truchas Syncline.

Iron-enriched metasomatic layers, previously regarded as volcanic rocks, were identified in the studied zone of the Truchas Syncline.

W-Sn deposits

Two different magmatic pulses were identified in the Peña do Seo area: the Cadafresnas granites and the granitoid breccias, both related the W-Sn mineralization.

The Cadafresnas granites (granites –including greisenized granites– and aplites) show features of peraluminous S-type granites, and probably derived from a metasedimentary pelitic source. W and Sn were depleted in the granitic melts due to their possible compatibility with the biotite fractionation.

The granitoid breccias are classified as metaluminous I-type granitoids, and derived from partial melting of clay-poor, intermediate ± mafic greywackes.

Dehydration melting of Ms and Bt from metapelite and metagreywacke sources respectively can explain part of the Ba, Sn and W contents of the studied granites and granitoid breccias of the Cadafresnas zone, although additional enrichments are needed to reach some of the highest concentrations observed.

The Sn and part of the W mineralization could have been related to magmatic fluids derived from Cadafresnas granites and granitoid breccias, especially the latter in view of the magmatic decrease of Sn and W in the granites with differentiation. Another part of the W mineralization could have been contributed by the schists through contact metamorphism (by muscovite dehydration reactions).

Three different phases of mineralization have been identified in the Peña do Seo W-Sn deposit (one with W and two with Sn), related to at least two types of fluids.

I) Oxide-halide-sulfide stage in granitoid breccias, related to magmatic-hydrothermal fluids.

II) Mineralization of wolframite and cassiterite related to aqueous magmatic-hydrothermal fluids (H₂O–NaCl), in two substages: mineralization of wolframite in the selvages; and wolframite mineralization with minor proportions of cassiterite in quartz veins.

III) Mineralization of sulfides related to H₂O–CO₂–CH₄–N₂–NaCl fluids that could have either derived from the host metasedimentary rocks or be the result of the interaction of magmatic fluids with host metamorphic rocks.

Fluid-rock interaction could have triggered the precipitation of tungsten and tin in the quartz veins during stage II.

Dilution observed in fluid evolution was probably the main mechanism driving sulfide deposition.

The ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages obtained for the granites (~297-293 Ma) and the mineralized quartz veins (~294 Ma) in Peña do Seo indicate a likely direct relationship between them.

Futuras líneas de investigación

Las investigaciones desarrolladas han permitido avanzar en el conocimiento de los procesos metalogénicos involucrados en la génesis de los yacimientos de Au y de W-Sn en el noroeste de la Península Ibérica. Las investigaciones futuras seguirán esta línea, y se centrarán principalmente en los siguientes objetivos:

- Investigar las mineralizaciones presentes en zonas cercanas a la zona de estudio de esta tesis doctoral.
- Continuar el estudio de las rocas ígneas relacionadas con las mineralizaciones, con el desarrollo de nuevas modelizaciones geoquímicas.
- Continuar la caracterización de los fluidos metamórficos y magmáticos relacionados con las mineralizaciones, con nuevos análisis de inclusiones fluidas y de la composición de estos fluidos.
- Estudiar detalladamente el metamorfismo en la zona de estudio.
- Realizar nuevos estudios geocronológicos.

REFERENCIAS

- Abril-Hurtado, J, Matte, P., & Rodríguez-Fernández, L.R. (1981). Memoria de la Hoja nº 157 (Oencia). Mapa Geológico de España E 1:50.000. Segunda Serie (MAGNA), Primera Edición. IGME. 48 pp. Depósito Legal: M-15396-1981.
- Anovitz, L.M. & Essene, E.J. (1987). Phase equilibria in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$. *Journal of Petrology*, 28(2), 389-414. <https://doi.org/10.1093/petrology/28.2.389>
- Arenas, R. (1988). Evolución petrológica y geoquímica de la unidad alóctona inferior del complejo metamórfico básico-ultrabásico de Cabo Ortegal (Unidad de Moeche) y del Silúrico paraautóctono, Cadena Hercínica Ibérica (NW de España). *Corpus Geologicum Gallaeciae*, 4, 543 p.
- Arribas, A. Jr. (1982a). Geología y metalogénia del yacimiento "Virgen de La Encina", Ponferrada, León. BSc Thesis. Universidad de Salamanca, Salamanca (Spain).
- Arribas, A. Jr., Gonzalo, F.J., & Iglesias, M. (1982b). Génesis de una mineralización asociada a una cúpula granítica: el yacimiento de estaño de Golpejas (Salamanca). *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe: Revista de xeoloxía galega e do hercínico peninsular*, Nº 3, 563-594.
- Audétat, A. (2019). The Metal Content of Magmatic-Hydrothermal Fluids and Its Relationship to Mineralization Potential. *Economic Geology*, 114 (6): 1033-1056. doi: <https://doi.org/10.5382/econgeo.4673>
- Audétat, A., Günther, D., & Heinrich, C.A. (1998). Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science*, 279(5359): 2091-2094. <https://doi.org/10.1126/science.279.5359.2091>
- Audétat, A., Günther, D., & Heinrich, C.A. (2000). Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: a microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), 0-3393. doi:10.1016/s0016-7037(00)00428-2
- Babin, C., Gutiérrez-Marco, J. C. (1991). Middle Ordovician bivalves from Spain and their phyletic and palaeogeographic significance. *Palaeontology*, 34, 109-147.
- Bach, W., Jöns, N., & Klein, F. (2013). Metasomatism within the Ocean Crust. In D. E. Harlow & H. Austrheim (Eds.), *Metasomatism and the chemical transformation of rocks. The role of fluids in terrestrial and extraterrestrial processes* (pp. 253-288). Springer Berlin Heidelberg.

- Bakker R.J., & Brown, P.E. (2003). Computer modelling in fluid inclusion research. In: Fluid Inclusions, Analysis and Interpretation (eds. Samson I, Anderson A, Marshall D), Short Course v. 32, Mineralogical Association of Canada, pp. 175-212.
- Bakker, R. J. (1999). Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl system. *Chemical Geology*, Volume 154, Issues 1-4, pp. 225-236, ISSN 0009-2541. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00133-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00133-8)
- Bakker, R.J. (1997). Clathrates: Computer programs to calculate fluid inclusion V-X properties using clathrate melting temperatures. *Computers and Geosciences*, v. 23, pp. 1-18. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(96\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(96)00073-8)
- Bakker, R.J. (2003). Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, v. 194, pp. 3-23. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00268-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00268-1)
- Bakker, R.J., Boiron M.C, Thiéry, R., Dubessy J., & Cathelineau, M. (1996). Computerised clathrate stability model: specification of metamorphic fluids in inclusions. V.M. Goldschmidt Conference (Abstracts), v. 1, p. 37.
- Bakker, R. J. (1998) Improvements in clathrate modelling II: the H₂O-CO₂-CH₄-N₂-C₂H₆ fluid system. Geological Society, London, Special Publications 137 (1), pp. 75-105. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.137.01.06>
- Ballouard, C., Poujol, M., Boulvais, P., Branquet, Y., Tartèse, R., & Vignerresse, J.L. (2016). Nb-Ta fractionation in peraluminous granites: A marker of the magmatic-hydrothermal transition. *Geology*, v. 44, p. 231-234. doi:10.1130 /G37475.1
- Barker, S.L.L., Hickey, K.A., Cline, J.S., Dipple, G.M., Kilburn, M.R., Vaughan, J.R., & Longo A.A. (2009). Uncloaking invisible gold: use of NanoSIMS to evaluate gold, trace elements, and sulfur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits. *Economic Geology* 104, 897-904. <https://doi.org/10.2113/econgeo.104.7.897>
- Barros Lorenzo, J.C. (1989). New geological and cartographic data about the south limb of the Truchas Synclinorium (Ourense-León), NW Spain. *Cadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe* 14, 93-116.
- Bea, F. (1996). Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protholiths; Implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of Petrology*, 37, 3, 521-552. <https://doi.org/10.1093/petrology/37.3.521>

- Bebout, G. E., Cooper, D. C., Bradley, A. D., & Sadofsky, S. J. (1999). Nitrogen-isotope record of fluid-rock interactions in the Skiddaw aureole and granite, English Lake District. *American Mineralogist*, 84(10), 1495-1505. <https://doi.org/10.2138/am-1999-1002>
- Bergström, S. (2020). Fluid inclusions and geochemistry of the Peña del Seo W-deposit, northwest Spain: Controlling mechanisms for tungsten deposition (MSc dissertation). Luleå University of Technology, Sweden.
- Bierlein, F.P., Cartwright, I., McKnight, S. (2001). The role of carbonaceous 'indicator' slates in the genesis of lode gold mineralization in the Western Lachlan Orogen, Victoria, Southeastern Australia. *Economic Geology* 96, 431-451. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.96.3.431>
- Blamart, D. (1991). Les concentrations tungstifères et stannifères: caractérisations isotopiques (HO) des fluides minéralisateurs, sur l'exemple du gisement Sn-W de Walmès (Maros Central): détermination de quelques fractionnements isotopiques (HO) entre minéraux et eau. PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Bodnar, R.J. (1993). Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90378-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90378-A)
- Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C.J., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jørgensen, B.B., Witte, U., & Pfannkuche, O. (2000). A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407, 623-626. doi: 10.1038/35036572
- Boiron, M. C., Barakat, A., Cathelineau, M., Banks, D. A., Durisová, J., & Moravek, P. (2001). Geometry and P-V-T-X conditions of microfissural ore fluid migration: the Mokrsko gold deposit (Bohemia). *Chemical Geology*, 173(1-3), 207-225. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00276-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00276-X)
- Boiron, M. C., Cathelineau, M., Banks, D. A., Fourcade, S., & Vallance, J. (2003). Mixing of metamorphic and surficial fluids during the uplift of the Hercynian upper crust: consequences for gold deposition. *Chemical Geology*, 194(1-3), 119-141. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00274-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00274-7)

- Borowski, W.S., Rodríguez, N.M., Paull, C.K., & Ussler, W. (2013). Are ^{34}S -enriched authigenic sulfide minerals a proxy for elevated methane flux and gas hydrates in the geologic record? *Marine and Petroleum Geology* 43, 381-395. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.12.009>
- Borthwick, J., & Harmon, R.S.A. (1982). Note regarding ClF_3 as an alternative to BrF_5 for oxygen isotope analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, pp.1665-1668. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90321-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90321-0)
- Böttcher, M.E., Smock, A., & Cypionka, H. (1998). Sulfur isotope fractionation during experimental precipitation of iron(II) and manganese(II) sulfide at room temperature. *Chemical Geology* 146(3-4), 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00004-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00004-7)
- Böttcher, M.E., & Thamdrup, B. (2001). Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(10), 1601-1609. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00628-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00628-1)
- Bouchot V, Ledru P, Lerouge C, Lescuyer J-L, & Milesi J-P. (2005). Late Variscan mineralizing systems related to orogenic processes: the French Massif Central. *Ore Geology Reviews*, 27: 169-197. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.017>
- Bowers, T.S., & Helgeson, H.C. (1983). Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ on phase relations in geological systems: equation of state for $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, pp.1247-1275. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90066-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90066-2)
- Boynton, W.V. (1984). Geochemistry of Rare Earth Elements: Meteorite Studies. In: Henderson, P., Ed., *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, New York, 63-114. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-42148-7.50008-3>
- Bray, C.J., & Spooner, E.T.C. (1983). Sheeted vein Sn-W mineralization and greisenization associated with economic kaolinization, Goonbarrow china clay pit, St. Austell, Cornwall, England; geologic relationships and geochronology. *Economic Geology* 78 (6): 1064-1089. doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.78.6.1064>

- Brown, M., & Korhonen, F. J. (2009). Some remarks on melting and extreme metamorphism of crustal rocks. In A. K. Gupta & S. Dasgupta (Eds.), *Physics and chemistry of the earth's interior* (pp. 67–88). New Delhi: Springer.
- Brüchert, V., Knoblauch, C., & Jørgensen, B.B. (2001). Controls on stable sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in arctic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(5), 763-776. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00557-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00557-3)
- Brunner, B., & Bernasconi, S.M., 2005. A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(20), 4759-4771. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.015>
- Bucher, K., & Grapes, R. (2011). *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer, 438 pp.
- Burkhardt, R., & García, A. (1985). Distribución de Au y Ag en filones de cuarzo mineralizados (W, Sn, sulfuros) del Oeste de España. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 10, 285-310.
- Burnard, P. G., & Polyá, D. A. (2004). Importance of mantle derived fluids during granite associated hydrothermal circulation: He and Ar isotopes of ore minerals from Panasqueira. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(7), 1607-1615. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.008>
- Minghai, C., Jingwen, M., Ting, L., Pirajno, F., & Huilan, H. (2007). The origin of the Tongkeng-Changpo tin deposit, Dachang metal district, Guangxi, China: clues from fluid inclusions and He isotope systematics. *Mineralium Deposita* 42, 613–626. <https://doi.org/10.1007/s00126-007-0127-5>
- Caldevilla, P., González-Menéndez, L., Martín-Crespo, T., Vindel, E., Guedes, A., Berrezueta, E., Castañón-García, A.M., & Gómez-Fernández, F. (2023). The Peña do Seo W-Sn deposit, NW Iberia: Petrology, fluid inclusions and O-H-S isotopes. *Ore Geology Reviews*, 105361. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105361>
- Calvert, S.E., & Pedersen, T.F. (1993). Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology* 113, 67–88. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90150-T](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-T)

- Canfield, D.E., Farquhar, J., & Zerkle, A.L. (2010). High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog. *Geology* 38(5), 415–418. <https://doi.org/10.1130/G30723>
- Canfield, D.E., & Teske, A. (1996). Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies. *Nature* 382, 127–132. <https://doi.org/10.1038/382127a0>
- Canfield, D.E., & Thamdrup, B. (1994) The Production of ³⁴S-Depleted Sulfide During Bacterial Disproportionation of Elemental Sulfur. *Science* 266, 1973-1975. DOI: 10.1126/science.11540246
- Cárdenes, V., Merinero, R., De Boever, W., Rubio-Ordóñez, A., Dewanckele, J., Cnudde, J.P., Boone, M., Van Hoorebeke, L., & Cnudde, V. (2016). Characterization of micropyrrite populations in low-grade metamorphic slate: A study using high-resolution X-ray tomography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 441, 924–935. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.10.044>
- Cárdenes, V., Rubio-Ordóñez, A., Wichert, J., Cnudde, J.P., & Cnudde, V. (2014). Petrography of roofing slates. *Earth-Science Reviews* 138, 435–453. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.07.003>
- Castro, D. (2017). La minería del wolframio en el noroeste de la península ibérica (1939-1959). Las explotaciones del Bierzo y su recuperación patrimonial. La Peña del Seo. Tesis doctoral. Universidad de León. 1026 pp.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., González-Nistal, S., & Barrero, M. (2008). Gold-bearing As-rich pyrite and arsenopyrite from the El Valle gold deposit, Asturias, northwestern Spain. *The Canadian Mineralogist*, 46(1), 233-247.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., García-Nieto, J., & Boiron, M.C. (2013). An intrusion-related gold deposit (IRGD) in the NW of Spain, the Linares deposit: igneous rocks, veins and related alterations, ore features and fluids involved. *J. Geochem. Explor.*, 124, pp. 101-126. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.08.010>.
- Chappell, B.W., & White, A.J. (2001). Two contrasting granite types: 25 years later. *Australian Journal of Earth Sciences*, 48(4), pp. 489-499. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2001.00882.x>

- Cheval-Garabédian, F., Faure, M., Marcoux, E., Gouin, J., & Picault, M. (2020). The La Bellière gold and antimony district (French Armorican Massif): a two-stage evolution model controlled by Variscan strike-slip tectonic. *Ore Geology Reviews*, 125, 103681. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103681>
- Chicharro, E. (2010). Caracterización geológica de las mineralizaciones de Sn-(W) asociadas al stock granítico de Logrosán (Cáceres). *Proyectos de Máster (UCM)*, 54 pp.
- Chicharro, E., Boiron, M.C., López-García, J.A., & Barfod, D.N. (2016). Origin, ore forming fluid evolution and timing of the Logrosán Sn-(W) ore deposits (Central Iberian zone, Spain): *Ore Geology Reviews*, v. 72, p. 896–913, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.020>
- Chicharro, E., Martín-Crespo, T., Gómez-Ortiz, D., López-García, J.Á., Oyarzun, R., & Villaseca, C. (2015). Geology and gravity modeling of the Logrosán Sn-(W) ore deposits (Central Iberian Zone, Spain). *Ore Geol. Rev.* 65, 294–307. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.10.005>.
- Clarke, D.B., Renno, A.D., Hamilton, D.C., Gilbricht, S., & Bachmann, K. (2021). The spatial association of accessory minerals with biotite in granitic rocks from the South Mountain batholith, Nova Scotia, Canada. *Geosphere*. 18, 1, 1-18. <https://doi.org/10.1130/GES02339.1>
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., & Zak, I. (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology* 28(C), 199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)
- Clayton, R.N., & Mayeda, T.K. (1963). The Use of Bromine Pentafluoride in the Extraction of Oxygen from Oxides and Silicates for Isotopic Analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 43-52. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90071-1](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(63)90071-1)
- Clayton, R. N., O'Neil, J. R., & Mayeda, T. K. (1972), Oxygen isotope exchange between quartz and water, *J. Geophys. Res.*, 77(17), 3057– 3067, doi:10.1029/JB077i017p03057.
- Clemens, J., & Stevens, G. (2012). What controls chemical variation in granitic magmas? *Lithos*, 134-135, 317-329. [10.1016/j.lithos.2012.01.001](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.01.001).

- Coggon, R. & Holland T. J. B. (2002). Mixing properties of phengitic micas and revised garnet-phengite thermobarometers. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 683-696
<https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00395.x>
- Coleman, M.L., & Raiswell, R. (1995). Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: evaluation of a dynamic model. *American Journal of Science* 295, 282–308. doi:10.2475/ajs.295.3.282
- Corretgé, L.G., Suárez, O., Galán, G., & Fernández-Suárez, J. (2004). Magmatismo (en: 2.3. Zona Asturoccidental-Leonesa). In: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España*. SGE-IGME. Madrid, pp. 63-68.
- Cotelo-Neiva, J.M. (1944). Jazigos portugueses de cassiterite e de volframite. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo XXV: 251pp.
- Cox, D.P., & Singer, D.A. (1986). Mineral Deposit Models. U.S. Geological Survey Bulletin, 1693, p. 379.
- Coveney Jr., R.M., Chen, N. (1991). Ni-Mo-PGE-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States. *Mineralium Deposita* 26, 83-88. <https://doi.org/10.1007/BF00195253>
- Cuesta, A., & Gallastegui, G. (2004). Magmatismo de la Zona Centroibérica: Galicia occidental. In: Vera, J.A. (ed.). *Geología de España*. Sociedad Geológica de España – Instituto Geológico y Minero de España (SGE-IGME), Madrid, 96-100.
- Cunningham, J.K., Gómez-Fernández, F., González-Menéndez, L., & Beard, A.D. (2019). Welsh and Spanish orogenic gold – a comparative study, in: *Life with Ore Deposits on Earth – 15th SGA Biennial Meeting 2019, Glasgow, Volume 2*, pp. 733-735.
- Cunningham, J. K., Gómez-Fernández, F., González-Menéndez, L., & Beard, A. D. (2023). Black shales and mesozonal quartz vein-hosted Au: The Truchas Syncline, Spain and the Harlech Dome, Wales, a comparative study. *Geological Journal*, 58(1), 85–107. <https://doi.org/10.1002/gj.4581>
- Dallmeyer, R.D., Martínez Catalán, J.R., Arenas, R., Gil-Ibarguchi, J.I., Gutiérrez Alonso, G., Farias, P., Aller, J., & Bastida, F. (1997). Diachronous Variscan tectonothermal activity in the NW Iberian Massif: Evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of regional fabrics: *Tectonophysics*, v. 277, p. 307337, doi: 10.1016/S0040-1951(97)00035-8.

- De Capitani, C. & Petrakakis, K. (2010). The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. *American Mineralogist*, 95, 1006-1016. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3354>
- Deicha, G. (1973). Microfissuration du quartz granitique et circulation des fluides géochimiques d'origine plutonique. Coll. "Raguin", 8 méthodes d'études. Masson, Paris.
- Deusner, C., Holler, T., Arnold, G.L., Bernasconi, S.M., Formolo, M.J., & Brunner, B. (2014). Sulfur and oxygen isotope fractionation during sulfate reduction coupled to anaerobic oxidation of methane is dependent on methane concentration. *Earth and Planetary Science Letters* 399, 61-73. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.047>
- Dias, G., Leterrier, J., Mendes, A., Simões, P., & Bertrand, J.M. (1998). U-Pb zircon and monazite geochronology of syn- to posttectonic Hercynian granitoids from the Central Iberian Zone (Northern Portugal). *Lithos*, 45, 349-369. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(98\)00039-5](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(98)00039-5)
- Diener, J.F.A., Powell, R., White, R.W., & Holland, T.J.B. (2007). A new thermodynamic model for clino- and orthoamphiboles in the system Na₂O-CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 631-656 <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2007.00720.x>
- Díez Montes, A. (2007). La geología del dominio "Ollo de Sapo" en las comarcas de Sanabria y Terra do Bolo. Serie Nova Terra, nº34, 494 pp.
- Ding, H., Yao, S., & Chen, J. (2014). Authigenic pyrite formation and re-oxidation as an indicator of an unsteady-state redox sedimentary environment: Evidence from the intertidal mangrove sediments of Hainan Island, China. *Continental Shelf Research* 78, 85-99. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.02.011>
- Donald, R., & Southam, G. (1999). Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(13-14), 2019-2023. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00140-4)
- Dostal, J., Jutras, P., & Wilson, R.A. (2022). Geochemical and Nd isotopic constraints on the origin of uppermost Silurian rhyolitic rocks in the northern Appalachians (northern New Brunswick): Tectonic implications, in Kuiper, Y. D., Murphy, J. B., Nance, D., Strachan, R. A., & Thompson, M. D.. New developments in the

- Appalachian-Caledonian-Variscan orogen.
[https://doi.org/10.1130/2021.2554\(06\)](https://doi.org/10.1130/2021.2554(06))
- Drake, H., Tullborg, E.L., Whitehouse, M., Sandberg, B., Blomfeldt, T., & Åström, M.E. (2015). Extreme fractionation and micro-scale variation of sulphur isotopes during bacterial sulphate reduction in deep groundwater systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 161, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.014>
- Duan, Z., Møller, N., & Weare, J.H. (1996). A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 1209–1216. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00004-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00004-X)
- Dubessy, J. (1984). Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquences méthodologiques pour les inclusions fluides. *Bull. Minéral.*, 107, pp. 155-168. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1984.7746>
- Dubessy, J., Poty, B., & Ramboz, C. (1989). Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometry analysis of fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy*. 1. 517-534. [10.1127/ejm/1/4/0517](https://doi.org/10.1127/ejm/1/4/0517).
- Dubessy, J., Thiéry, R., & Canals, M. (1992). Modelling of phase equilibria involving mixed gas clathrates: application to the determination of molar volume of the vapour phase and salinity of aqueous solution in fluid inclusions. *Eur. Jour. Mineral*, 4 (5), pp. 873-884. [10.1127/ejm/4/5/0873](https://doi.org/10.1127/ejm/4/5/0873)
- Elmer, F.L., Powell, R., White, R.W., & Phillips, G.N. (2007). Timing of gold mineralization relative to the peak of metamorphism at Bronzewing, Western Australia. *Economic Geology*, 102, 379-392. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.3.379>
- Emig, C. C., & Gutiérrez-Marco, J. C. (1997). Signification des niveaux à lingulidés à la limite supérieure du Grès Armoricaïn (Ordovicien, Arenig, Sud-Ouest de l'Europe). Lingulid beds at the upper limit of the Armorican Quartzite (Ordovician, Arenig, SW Europe). *Geobios*, 30, 481-495. [https://doi.org/10.1016/S0016-6995\(97\)80116-7](https://doi.org/10.1016/S0016-6995(97)80116-7)
- Emsley, John. (2011) *Nature's Building Blocks, An A-Z Guide to the Elements*, New Edition, Oxford University Press.
- Essarraj, S., Boiron, M. C., Cathelineau, M., & Fourcade, S. (2001). Multistage deformation of Au-quartz vein: evidence for late gold introduction from microstructural, isotopic

- and fluid inclusion studies. *Tectonophysics*, 336, 79-99.
[https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00095-6)
- European Commission (2011). COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS. Tackling the Challenges in Commodity Markets and on Raw Materials. COM/2011/0025 final. Brussels.
- European Commission (2020a) COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS. Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability. COM/2020/474 final. Brussels.
- European Commission (2020b). Study on the EU's list of Critical Raw Materials – Final Report.
- European Commission (2020c). Study on the EU's list of Critical Raw Materials, Factsheets on Non-critical Raw Materials
- Evans, A.M., & Moon, C.J. (2006). Mineral deposit geology and models, in *Introduction to Mineral Exploration*, 2nd edition. Wiley-Blackwell, Oxford, 481 pp. ISBN 1 405113 17 0
- Farias, P., Gallastegui, G., González Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín-Parra, L.M., Martínez Catalán, L.R., Pablo Maciá, J.G., & Rodríguez-Fernández, L.R. (1987): Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. *Mem. Museo e Lab. Miner. Geol., Fac. Ciencias, Univ. Porto*, 1: 411-431.
- Fernández-Fernández, A., Prieto, R., Timón-Sánchez, S., & Moro-Benito, M. C. (2019). Indicios de oro en el Distrito Minero de Calabor: Área de Hermisende-La Tejera (Zamora). *Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, (24), 20.
- Fernández-Suárez, J. (1994). Petrología de los granitos peraluminicos y metamorfismo de la banda Boal-Los Ancares. PhD thesis, Departamento de Geología, Univ. de Oviedo, 418 pp.
- Fernández-Suárez, J., Dunning, G., Jenner, G.A., & Gutiérrez-Alonso, G. (2000). Variscan collisional magmatism and deformation in NW Iberia: Constraints from U-Pb

- geochronology of granitoids. *Journal of the Geological Society*, 157, 565-576. 10.1144/jgs.157.3.565.
- Finch, E. G.; Tomkins, A. G. (2017). Pyrite-Pyrrhotite Stability in a Metamorphic Aureole: Implications for Orogenic Gold Genesis. *Economic Geology*; 112 (3): 661–674. doi: <https://doi.org/10.2113/econgeo.112.3.661>
- Fuchs, Y., & Lang-Villemaire, C. (1981). Sur quelques concentrations plombo-zincifères du dévonien inférieur du massif schisteux rhénan. *Mineralium. Deposita* 16, 339–355. <https://doi.org/10.1007/BF01798962>
- Fuertes-Fuente, M., Cepedal, A., Lima, A., Dória, A., Ribeiro, M.A., & Guedes, A. (2016). The Au-bearing vein system of the Limarinho deposit (northern Portugal): Genetic constraints from Bi-chalcogenides and Bi-Pb-Ag sulfosalts, fluid inclusions and stable isotopes. *Ore Geology Reviews*, 72, 213-231. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.009>
- Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., Boiron, M.C., & Viñuela, J.M. (2000). P-T path and fluid evolution in the Franqueira granitic pegmatite, central Galicia, northwestern Spain. *Can. Mineral.* 38, 1163–1175. <http://dx.doi.org/10.2113/gscanmin.38.5.1163>.
- Gallastegui, G., Aramburu, C., Barba, P., Fernández, L.P., & Cuesta, A. (1992). El vulcanismo del Paleozoico Inferior de la Zona Cantábrica (NO de España). In: Rábano, J. C. Gutiérrez Marco, J. Saavedra (Eds.), *El Paleozoico Inferior de Ibero-América* (pp. 435–452). Gráficas Topacio, S.A., Madrid. ISBN: 84-604-2767-6
- García de Madinabeitia, S., Sánchez Lorda, M. E., & Gil Ibarra, J. I. (2008). Simultaneous determination of major to ultra trace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Analytica Chimica Acta*, 625 (2), 117–130. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.024>
- Gernon, T.M., Hincks, T.K., Tyrrell, T., Rohling, E.J., & Palmer, M.R. (2016). Snowball earth ocean chemistry driven by extensive ridge volcanism during Rodinia breakup. *Nature Geoscience*, 9, 242-248. <https://doi.org/10.1038/ngeo2632>
- Godfrey, J.D. (1962). The deuterium content of hydrous minerals from the east-central Sierra Nevada and Yosemite National Park. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, pp. 1215-1245. 10.1016/0016-7037(62)90053-4

- Goldfarb, R.J., & Groves, D.I., 2015. Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time. *Lithos* 233, 2–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2015.07.011>
- Gómez-Fernández, F., Matías, R., Méndez, A. J., & Cifuentes, J. (2005). Estudio preliminar de las mineralizaciones de la mina de oro romana de Llamas de Cabrera (León, NO de España). *Estudios Geológicos*, 61(3-6), 111-119.
- Gómez-Fernández, F., Castaño, M. A., Bauluz, B. & Ward, C. R. (2009). Optical microscope and SEM evaluation of roofing slate fissility and durability. *Materiales de Construcción*, 59, 296, 91-104. <https://doi.org/10.3989/mc.2009.44007>
- Gómez-Fernández, F., Ward, C.R., & Bauluz, B. (2009). XRD, electron microscopy (EMPA, SEM, TEM) and XRF characterization of roofing slates from NW Spain. *Cadernos do Laboratorio Xeoloxico de Laxe* 34, 127-142.
- Gómez-Fernández, F., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Sánchez, V., González Clavijo, E., & Matías, R. (2012). The Llamas de Cabrera gold district, a new discovery in the Variscan basement of northwest Spain: A fluid inclusion and stable isotope study. *Ore Geology Reviews* 46, 68-82. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.02.001>
- Gómez-Fernández, F., Ramajo, B., Roces, L., Castañón, A.M., & Guerrero, A.M. (2017). Splitting of roofing slates: Analysis of the process based on SEM, TMA, TG/DSC, and XRD. *Journal of Materials in Civil Engineering* 29(9), 04017094. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0001936](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001936)
- Gómez-Fernández, F., Cunningham, J. K., Caldevilla, P., Herrero-Hernández, A. & Beard, A. D. (2019). The source of Au and S of the orogenic gold deposits in the Llamas de Cabrera district (Iberian Variscan Massif). *Life with Ore Deposits on Earth – 15th SGA Biennial Meeting 2019, Glasgow*, 2, 842-845.
- Gómez-Fernández, F., Cunningham, J. K., Caldevilla, P., Herrero-Hernández, A., & Beard, A. D. (2021). Microscopic and NanoSIMS characterization of black shale-hosted pre-kinematic pyrites: Possible gold source of the orogenic gold deposits in the Truchas Syncline (Variscan Iberian Massif). *Ore Geology Reviews*, 138, 104344. [doi:10.1016/j.oregeorev.2021.104344](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104344)
- Gonçalves, A., Lima, L., Mota, A, Ramos, V., Barros, J., & Noronha, F. (2017). The Santa Helena Breccia Pipe (Borralha – North Portugal). A new type of W ore deposit in

- the Iberian Tin-Tungsten metallogenic province. *Comunicações Geológicas*, 104, 55-60.
- González-Menéndez, L., Gallastegui, G., Cuesta, A., Montero, P., Rubio-Ordóñez, A., Molina, J.F., & Bea, F. (2017). Petrology and geochronology of the Porriño late-Variscan pluton from NW Iberia. A model for post-tectonic plutons in collisional settings. *Geologica Acta*, 2017, Vol. 15, Núm. 4, p. 283-304. [10.1344/GeologicaActa2017.15.4.3](https://doi.org/10.1344/GeologicaActa2017.15.4.3)
- González-Menéndez, L., Gallastegui, G., Cuesta, A., González Cuadra, P., & Rubio-Ordóñez, A. (2019). Granitos y rocas metamórficas del Oeste de Galicia (costa occidental gallega - Isla de Ons). 6ª Reunión del Grupo Ibérico de Petrología, Geoquímica y Geocronología. Sociedad Geológica de España. 92 pp.
- González-Menéndez, L., Gómez-Fernández, F., Cunningham, J. K., Caldevilla, P., Gallastegui, G., & Menéndez, S. (2019). Rifting, deformation, metamorphism, hydrothermalism and gold precipitation recorded in volcanic rocks (The Truchas Syncline, Variscan Belt, NW Spain). *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 21, 9984-4.
- González-Menéndez, L., Gómez-Fernández, F., Cunningham, J.K., Menéndez, S., Caldevilla, P., Gallastegui, G., & Cuesta, A. (2021a). Ordovician volcanic rocks record rifting, metasomatism, metamorphism and hydrothermal-gold mineralization processes (Variscan Truchas Syncline, NW Iberia, Spain). *Journal of Iberian Geology*. doi.org/10.1007/s41513-020-00147-8
- González-Menéndez, L., Gallastegui, G., Cuesta, A., Montero, P., Valverde-Vaquero, P., Rubio-Ordóñez, A., & Bea, F. (2021b). Los primeros pulsos del magmatismo Varisco del NO de Iberia (Galicia, España). Datos preliminares de nuevas edades U-Pb SHRIMP y CA-ID-TIMS en granodioritas precoces. *Geotemas* 18, 430.
- Gonzalo, F.J., García, A.S. (1984). Yacimientos de estaño del oeste de España. Ensayo de caracterización y clasificación económicas. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*. 9. 265-294.
- Grant, J. A. (1986). The isocon diagram - a simple solution to Gressens equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81: 1976-1982. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.81.8.1976>
- Grant, J. A. (2005). Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth (Part A)*, 30(17-18), 997-1004. [10.1016/j.pce.2004.11.003](https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.11.003)

- Gregory, D.D., Large, R.R., Halpin, J.A., Baturina, E.L., Lyons, T.W., Wu, S., Danyushevsky, L., Sack, P.J., Chappaz, A., Maslennikov, V.V., & Bull, S.W. (2015). Trace Element Content of Sedimentary Pyrite in Black Shales. *Economic Geology* 110, 1389–1410. DOI: 10.2113/econgeo.110.6.1389
- Gregory, D.D., Mukherjee, I., Olson, S.L., Large, R.R., Danyushevsky, L.V., Stepanov, A.S., Avila, J.N., Cliff, J., Ireland, T.R., Raiswell, R., Olin, P.H., Maslennikov, V.V., & Lyons, T.W. (2019). The formation mechanisms of sedimentary pyrite nodules determined by trace element and sulfur isotope microanalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 259, 53–68. doi.org/10.1016/j.gca.2019.05.035
- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, L.R., & Dimek, R.F. (1984). The "North American Shale Composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2469-2482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9)
- Groves, D.I., Golding, S.D., Rock, N.M.S., Barley, M.E., & McNaughton, N.J. (1988). Archean carbon reservoirs and their relevance to the fluid source for gold deposits. *Nature*. 331, 254-257. <https://doi.org/10.1038/331254a0>
- Groves, D.I., Goldfarb, R.J., Gebre-Mariam, M., Hagemann, S.G., & Robert, F. (1998). Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geology Reviews* 13(1-5), 7–27, doi:10.1016/S0169-1368(97)00012-7
- Groves, D. I., Santosh, M., Deng, J., Wang, Q., Yang, L., & Zhang, L. (2020). A holistic model for the origin of orogenic gold deposits and its implications for exploration. *Mineralium Deposita*, 55, 275-292. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00877-5>
- Guilbert, J.M., & Park, C. F. (1986). *The Geology of Ore Deposits*. W. H. Freeman and Company, New York.
- Guinea, J. G., & Martínex-Frías, M. (1992). *Recursos minerales de España (No. 15)*. Editorial CSIC-CSIC Press.
- Gutiérrez-Alonso, G., Collins, A.S., Fernández-Suárez, J., Pastor-Galán, D., González-Clavijo, E., Jourdan, F., Weil, A.B. & Johnston, S.T. (2015). Dating of lithospheric buckling: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of syn-orocline strike-slip shear zones in northwestern Iberia. *Tectonophysics*, 643, pp.44-54. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2014.12.009>

- Gutiérrez-Marco, J. C. (1997). *Tolmachovia babini* nov. sp., nuevo ribeiroide (Mollusca, Rostroconchia) del Ordovícico Medio de la Zona Centroibérica Española. *Geobios-Mémoire Spécial*, 20, 291-298.
- Gutiérrez-Marco, J. C., Aramburu, C., Arbizu, M., Bernárdez, E., Hacar Rodríguez, M. P., Méndez-Bedia, I., Montesinos López, R., Rábano, I., Truyols, J., & Villas, E. (1999). Revisión bioestratigráfica de las pizarras del Ordovícico Medio en el noroeste de España (Zonas Cantábrica, Asturoccidental-Leonesa y Centroibérica septentrional). *Acta Geológica Hispánica*, 34(1), 3-87.
- Gutiérrez-Marco, J., Robardet, M., Rábano, I., Sarmiento, G.N., de San José, M., Herranz Araújo, P., & Pieren, A. (2002). Ordovician. In W. Gibbons & T. Moreno (Eds.), *The Geology of Spain* (pp. 31–49), Geological Society of London.
- Habicht, K., Canfield, D.E, Rethmeier, J. (1998). Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(15), 2585–2595. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00167-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00167-7)
- Hammond, R. I. (2004). Shock and ballistic properties of bainitic steels and tungsten alloys. PhD Thesis. University of Cambridge. <https://doi.org/10.17863/CAM.16625>.
- Hannah, J.L, & Stein, H.J. (1990). "Magmatic and hydrothermal processes in ore-bearing systems", in Stein, H.J., Hannah, J.L., eds., *Ore-bearing granite systems; Petrogenesis and mineralizing processes: Geological Society of America Special Paper 246*. <https://doi.org/10.1130/SPE246-p1>
- Harlaux, M., Kouzmanov, K., Gialli, S., Marger, K., Bouvier, A.S., Baumgartner, L.P., Rielli, A., Dini, A., Chauvet, A., Kalinaj, M., Fontboté, L. (2021b). Fluid mixing as primary trigger for cassiterite deposition: Evidence from in situ $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{11}\text{B}$ analysis of tourmaline from the world-class San Rafael tin (-copper) deposit, Peru. *Earth and Planetary Science Letters*, 563, 116889. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.116889>.
- Harlaux, M., Marignac, C., Mercadier, J., Poujol, M., Boiron, M.C., Kouzmanov, K., Camacho, A., Alikouss, S., Roméo, B., Mouthier, B., & Cuney, M. (2021a) Multistage development of a hydrothermal W deposit during the Variscan late-orogenic evolution: the Puy-les-Vignes breccia pipe (Massif Central, France): *BSGF-Earth Sciences Bulletin*, v. 192, p. 33. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2021023>

- Harlaux, M., Romer, R.L., Mercadier, J., Morlot, C., Marignac, C., & Cuney, M. (2018a). 40 Ma of hydrothermal W mineralization during the Variscan orogenic evolution of the French Massif Central revealed by U-Pb dating of wolframite. *Mineralium Deposita*, v. 53, p. 21-51. <https://doi.org/10.1007/s00126-017-0721-0>
- Harlaux, M., Mercadier, J., Marignac, C., Peiffert, C., Cloquet, C., & Cuney, M. (2018b). Tracing metal sources in peribatholithic hydrothermal W deposits based on the chemical composition of wolframite: The example of the Variscan French Massif Central. *Chemical Geology*, v. 479, p. 58-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.029>
- Harms, W. (1994). Bronze Age source of tin discovered. *The University of Chicago Chronicle*, 13 (9).
- Haynes, W.M. (Ed.). (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95th ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b17118>
- Heinrich, C.A. (1990). The chemistry of hydrothermal tin(-tungsten)ore deposition. *Econ. Geol.* 85, 457-481. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.85.3.457>
- Heinrich, C.A. (2007). Fluid-Fluid Interactions in Magmatic-Hydrothermal Ore Formation. *Rev. Mineral. Geochem.*, 65(1): 363-387. <https://doi.org/10.2138/rmg.2007.65.11>
- Heinrich, C. A., & Candela, P. A. (2014): 13.1 - Fluids and Ore Formation in the Earth's Crust, in Holland, H. D., and Turekian, K. K., eds., *Treatise on Geochemistry* (Second Edition): Oxford, Elsevier, 1-28.
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.F.W., Patrick, R.A.D., Garner, C. D., & Vaughan, D.J. (1996). Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3631-3642. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00195-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00195-0).
- Heraul, G. (1984). Géomorfologie et géologie de l'or détritique. Piémont et bassins intramontagneux du Nord-Ouest de l'Espagne. Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Paris.
- Herron, M. (1988). Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data. *Journal of Sedimentary Research*, 58(5), 820-829. <https://doi.org/10.1306/212F8E77-2B24-11D7-8648000102C1865D>

- Hildenbrand, A., Marques, F.O., Quidelleur, X., & Noronha, F. (2021). Exhumation history of the Variscan orogen in western Iberia as inferred from new K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data on granites from Portugal. *Tectonophysics*, 812, pp. 228863. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2021.228863>
- Hinrichs, K.U., Hayes, J.M., Sylva, S.P., Brewer, P.G., & DeLong, E.F. (1999). Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature* 398, 802–805. <https://doi.org/10.1038/19751>
- Hoefs, J. (2009). Isotope Fractionation Processes of Selected Elements. In: *Stable Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-70708-0_2
- Hoefs, J., & Emmermann, R. (1983). The oxygen isotope composition of Hercynian granites and pre-Hercynian gneisses from the Schwarzwald, S.W. Germany. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 83, pp. 320-329. <https://doi.org/10.1007/BF00371200>
- Holland, T. J. B., & Powell R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16(3), 309-343. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1998.00140.x>
- Holland, T. J. B., & Powell, R. (2003). Activity-composition relations for phases in petrological calculations: an asymmetric multicomponent formulation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 492-501. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0464-z>
- Holland, T. J. B., Baker, J. M., & Powell, R. (1998). Mixing properties and activity-composition relationships of chlorites in the system $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *European Journal of Mineralogy*, 10, 395-406. [10.1127/ejm/10/3/0395](https://doi.org/10.1127/ejm/10/3/0395)
- Huyck, H.L.O. (1990). Proposed definition of “black shale” and “metalliferous black shale” for IGCP #254, in: *Book of Abstracts 8th IAGOD Symposium*, Geological Survey of Canada, Ottawa, pp. A183–A184.
- Ishikawa, Y., Sawaguchi, T., Iwaya, S., & Horiuchi, M. (1976). Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on modes of volcanisms of underlying dacite and alteration haloes (in Japanese). *Mining Geology*, 26, 105–117. <https://doi.org/10.11456/shigenchishitsu1951.26.105>

- Jackson, N.J., Halliday, A.N., Sheppard, S.M.F., & Mitchell, J.G. (1982). Hydrothermal activity in the St. Just mining district, Cornwall, England. In: Evans, M. (Ed.), *Metallization Associated With Acid Magmatism Chichester*. Wiley, pp. 137–179.
- Jackson, N.J., Willis-Richards, J, Manning, D.A., & Sams, M.S. (1989). Evolution of the Cornubian ore field, Southwest England; Part II, Mineral deposits and ore-forming processes. *Economic Geology*, 84:1101-1133.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.84.5.1101>
- Jenkin, G.R.T. (1988). Stable isotope studies in Caledonides of SW Connemara, Ireland. PhD thesis, Univ. Glasgow, UK.
- Jørgensen, B. B., Böttcher, M. E., Lüschen, H., Neretin, L. N., & Volkov, I. I. (2004). Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(9), 2095–2118.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.017>
- Jørgensen, B.B., Böttcher, M.E., Lüschen, H., Neretin, L.N., & Volkov, I.I. (2004). Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(9), 2095-2118.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.017>
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J., & Pellerin, A., 2019. The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments. *Frontiers in Microbiology* 10, 849.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>
- Jowett, E.C. (1991). Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. In: GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting. Program and Abstracts, 16, A62
- Julivert, M., & Truyols, J. (1973). Memoria del mapa Geológico de España E. 1: 50.000 n° 14 (Gijón). Segunda Serie MAGNA, Primera edición. IGME, 48 pp.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A. & Conde, L. (1972). Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares E. 1:1.000.000. Inst. Geol. Min. España, Madrid, 113 p.
- Junta de Castilla y León (1986). Estudio geológico-minero de la zona de Hermisende (Prov. de Zamora). Informe interno, 21.
- Kamenetsky, V. S., Naumov, V. B., Davidson, P., Van Achterbergh, E., & Ryan, C. G. (2004). Immiscibility between silicate magmas and aqueous fluids: a melt inclusion pursuit

- into the magmatic-hydrothermal transition in the Omsukchan Granite (NE Russia). *Chemical Geology*, 210(1-4), 73-90. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.016>
- Kelly, W. C., & Rye, R. O. (1979). Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. *Economic Geology*, 74(8), 1721-1822. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.74.8.1721>
- Kesler, S. (2005). Ore forming fluids. *Elements*, vol. 1, 13-18
- Ketris, M.P., & Yudovich, Y.E. (2009). Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78(2), 135-148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002
- King, P.L., & White, A.R.J. (2003). Granites, volatile solubility and tracking the formation of magmatic fluids. In P. Blevin, M. Jones, & B. Chappel (Eds.), *Magma to Mineralisation: The Ishihara Symposium*, Geoscience Australia, Record 2003/14, 85-88.
- Kleine, B.I., Pitcairn, I.K., & Skelton, A.D.L. (2016). Mineralogical controls on metamorphic fluid flow in metabasaltic sills from Islay, Scotland. *Lithos*, 248-251, 22-39. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.01.011>
- Knittel, K., & Boetius, A. (2009). Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annual Review of Microbiology* 63, 311-34. doi: 10.1146/annurev.micro.61.080706.093130.
- Korges, M., Weis, P., Lüders, V., & Laurent, O. (2017). Depressurization and boiling of a single magmatic fluid as a mechanism for tin-tungsten deposit formation. *Geology*, 46(1), 75-78. doi:10.1130/g39601.1
- Kronsell, I. (2019). Structural control on the Peña del Seo tungsten-greisen vein deposit, northwest Spain. (MsC dissertation). Luleå University of Technology, Sweden.
- Large, R. R., Gemell, J. B., Paulick, H., & Huston, D. L. (2001). The alteration box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and lithochemistry associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Economic Geology*, 96(5), 957-971. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.96.5.957>

- Large, R.R., Bull, S.W., & Maslennikov, V. (2011). A carbonaceous sedimentary source rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits. *Economic Geology* 106, 331–358. doi:10.2113/econgeo.106.3.331.
- Large, R.R., Maslennikov, V., Robert, F., Danyushevsky, L.V., & Chang, Z. (2007). Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia. *Economic Geology* 102(7), 1233-1267. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.7.1233>
- Large, R.R., Thomas, H., Craw, D., Henne, A., & Henderson, S., (2012). Diagenetic pyrite as a source for metals in orogenic gold deposits, Otago Schist, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 55(2), 137–149. <https://doi.org/10.1080/00288306.2012.682282>
- Lecumberri-Sanchez, P., Heinrich, C. A., Wälle, M., Codeço, M. S., Weis, P., Pinto, F., & Vieira, R. (2017a). Fluid Sources at the Panasqueira Tungsten-Vein Deposit - Abstracts, AGU 2017 Fall Meeting (New Orleans, USA 2017).
- Lecumberri-Sanchez, P., Vieira, R., Heinrich, C.A., Pinto, F., & Wälle, M. (2017b). *Geology*, 45, (7), 579–582. Fluid-rock interaction is decisive for the formation of tungsten deposits. <https://doi.org/10.1130/G38974.1>
- Legros, H., Richard, A., Tarantola, A., Kouzmanov, K., Mercadier J., Vennemann, T., Marignac, C., Cuney, M., Wang, R.C., Charles, N., Bailly, L., & Lespinasse, M.Y. (2019). Multiple fluids involved in granite-related W-Sn deposits from the world-class Jiangxi province (China). *Chemical Geology*, Elsevier, 508, pp. 92–115. [10.1016/j.chemgeo.2018.11.021](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.021)
- Lehmann, B. (2021). Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, 402–403, 105756. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105756>.
- Li, J., Hu, R., Zhao, C., Zhu, J., Huang, Y., Gao, W., Li, J., Zhuo, Y. (2019). Sulfur isotope and trace element compositions of pyrite determined by NanoSIMS and LA-ICP-MS: new constraints on the genesis of the Shuiyindong Carlin-like gold deposit in SW China. *Mineralium Deposita* 55(7), 1279-1298. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00929-w>
- Li, X.H., & McCulloch, M.T. (1998). Geochemical characteristics of Cretaceous mafic dikes from northern Guangdong, SE China: age, origin and tectonic significance. *Mantle*

- Dynamics and Plate Interaction in East Asia, AGU Geodynamics, 27. Washington, DC, pp. 405-419.
- Liang, J., Li, J., Sun, W., Zhao, J., Zhai, W., Huang, Y., Song, M., Ni, S., Xiang, Q., Zhang, J., Hao, J., Nan, Z., Li, J. (2019). Source of ore-forming fluids of the Yangshan gold field, western Qinling orogen, China: Evidence from microthermometry, noble gas isotopes and in situ sulfur isotopes of Au-carrying pyrite. *Ore Geology Reviews* 105, 404–422. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.12.029>
- Liang, J., Li, J., Liu, X., Zhai, W., Huang, Y., Zhao, J., Sun, W., Song, M., & Li, J. (2020). Multiple element mapping and in-situ S isotopes of Au-carrying pyrite of Shuiyindong gold deposit, southwestern China using NanoSIMS: Constraints on Au sources, ore fluids, and mineralization processes. *Ore Geology Reviews* 123, 103576. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103576>
- Lin, Q., Wang, J., Taladay, K., Lu, H., Hue, G., Sun, F., & Lin, R. (2016a). Coupled pyrite concentration and sulfur isotopic insight into the paleo sulfate–methane transition zone (SMTZ) in the northern South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences* 115, 547–556. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.11.001>
- Lin, Z., Sun, X., Peckmann, J., Lu, Y., Xu, L., Strauss, H., Zhou, H., Gong, J., Lu, H., & Teichert, B.M.A. (2016b). How sulfate-driven anaerobic oxidation of methane affects the sulfur isotopic composition of pyrite: A SIMS study from the South China Sea. *Chemical Geology* 440, 26-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.07.007>
- Lin, Z., Sun, X., Strauss, H., Lu, Y., Gong, J., Xu, L., Lu, H., Teichert, B.M.A., & Peckmann, J. (2017). Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 211, 153-173. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.015>
- Liu, X., Ma, Y., Xing, H., & Zhang, D. (2018). Chemical responses to hydraulic fracturing and wolframite precipitation in the vein-type tungsten deposits of southern China, *Ore Geology Reviews*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.08.027>
- Llorens, T. (2011). The Sn-W-(Nb-Ta) Magmatic-Hydrothermal Mineralizations of the Navasfrías District (SW Salamanca). Ph.D. thesis, Salamanca University. 290: pp 1-353. ISBN 978-84-7800-088-3

- Llorens, T., & Moro, M. C. (2012a). Oxide minerals in the granitic cupola of the Jálama Batholith, Salamanca, Spain. Part II: Sn, W and Ti minerals in intra-granitic quartz veins. *Journal of Geosciences*, volume 57, issue 3, 155 - 171. DOI: <http://dx.doi.org/10.3190/jgeosci.119>
- Llorens, T., & Moro, M. C. (2012b). Fe-Mn phosphate associations as indicators of the magmatic-hydrothermal and supergene evolution of the Jálama Batholith in the Navasfrías Sn-W District, Salamanca, Spain. *Mineral Mag* 76: 1-24. DOI: <http://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.1.1>
- Lotze, F. (1945). Zur Gliederung der Varisziden in der Iberischen Meseta: Geo-tektonische Forschungen, v. 6, p. 78-92.
- Loukola-Ruskeeniemi, K., & Lahtinen, H. (2013). Multiphase evolution in the black-shale-hosted Ni-Cu-Zn-Co deposit at Talvivaara, Finland. *Ore Geology Reviews* 52, 85-99. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.10.006>
- Lyons, T.W., (1997). Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(16), 3367-3382. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00174-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00174-9)
- Magnall, J.M., Gleeson, S.A., Stern, R.A., Newton, R.J., Poulton, S W., & Paradis, S. (2016). Open system sulphate reduction in a diagenetic environment - Isotopic analysis of barite ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and pyrite ($\delta^{34}\text{S}$) from the Tom and Jason Late Devonian Zn-Pb-Ba deposits, Selwyn Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 180, 146-163. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.015>
- Mangas, J., & Arribas, A. (1988a). Evolution of hydrothermal fluids in the Feli tin deposit, western Spain. *Bull. Minéral.* 111, pp. 343-358. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1988.8057>
- Mangas, J., & Arribas, A. (1988b). Hydrothermal fluid evolution of the Sn-W mineralization in the Parrilla ore deposits (Cáceres, Spain). *Journal of the Geological Society*, 145,147-153. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.145.1.0147>
- Marcos, A. (1973). Las series del Paleozoico Inferior y la estructura herciniana del occidente de Asturias (NW de España). *Trabajos de Geología de la Universidad de Oviedo* 6, 1-113. <https://doi.org/10.17811/tdg.6.1973.3-113>

- Marcos, A., Pérez-Estaún, A., Pulgar, J. A., Bastida, F. & Vargas, I. (1980). Memoria explicativa del Mapa Geológico de España E: 1:50.000 n^o 99 (Becerreá). 2^a serie MAGNA, Primera edición. IGME. 32 pp.
- Marignac, C., & Cuney, M. (1999). Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogensis of the Variscan collision belt. *Mineral. Deposita* 34, 472–504. <https://doi.org/10.1007/s001260050216>
- Martín-Izard, A., Fuertes-Fuente, M., Cepedal, A., Moreiras, D., Nieto, J. G., Maldonado, C., & Pevida, L. R. (2000). The Rio Narcea gold belt intrusions: geology, petrology, geochemistry and timing. *Journal of Geochemical Exploration*, 71(2), 103-117. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00148-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00148-5)
- Martínez, F.J., Suárez, O., & Corretgé, L.G. (2004). Características generales del metamorfismo sinorogénico (Zona Asturoccidental-Leonesa). In: *Geología de España*, J.A. Vera, Ed. Chp: 2.3., 55-58.
- Martínez-Abad, I., Cepedal, A., Arias, D., & Martín-Izard, A. (2015). The Vilalba gold district, a new discovery in the Variscan terranes of the NW of Spain: a geologic, fluid inclusion and stable isotope study. *Ore Geol. Rev.* 66, pp. 344–365. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.10.021>
- Martínez-Catalán, J.R., Aller, J., Alonso, J.L., & Bastida, F. (2009). The Iberian Variscan orogen. In A. García-Cortés (Ed.). *Spanish geological frameworks and geosites: an approach to Spanish geological heritage of international relevance*. Publications of the Geological Survey of Spain.
- Martínez-Catalán, J.R., Arenas, R., Díaz-García, F., Gómez-Barreiro, J., González-Cuadra, P., Abati, J., Castiñeiras, P., Fernández-Suárez, J., Sánchez-Martínez, S., Andonaegui, P., González-Clavijo, E., Díez-Montes, A., Rubio-Pascual, F.J., & Valle-Aguado, B. (2007). Space and time in the tectonic evolution of the northwestern Iberian Massif. Implications for the comprehension of the Variscan belt. In: Hatcher, R.D., Jr., Carlson, M.P., McBride, J.H., Martínez Catalán, J.R. (Eds.), *4-D framework of continental crust*. Geological Society of America Memoir.
- Martínez-Catalán, J.R., Perez Estaun, A., Bastida, F., Pulgar, & J.A., Marcos, A. (1990). Structure. In: Dallmeyer, R.D., Garcia, E.M. (eds) *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. IGCP-Project 233. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-83980-1_9

- Mason, J.S., Bevins, R.E., & Alderton, D.H.M. (2002). Ore Mineralogy of the mesothermal gold lodes of the Dolgellau Gold Belt, North Wales. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section B, Applied earth science)* 111, B203-B214. DOI: 10.1179/037174502765188600
- Matas, J. & Velando, F. (1982). Memoria explicativa del Mapa Geológico de España E: 1:50.000 nº 230 (Castrocontrigo). Información complementaria: Análisis Paleontológico. 2ª serie MAGNA, Primera edición. IGME. 27 pp.
- Matías, R., & Gómez-Fernández, F. (2003). La mina de oro romana de Llamas de Cabrera (León-España), in: Mata-Perelló J.M. (Ed.), *Actas del IV Congreso Internacional sobre Patrimonio Geológico y Minero, Utrillas (Teruel)*, pp. 383-398.
- Matte, P. (1968). Précisions sur le Precambrien supérieur schistogréseux de l'ouest des Asturies. Comparaison avec les autres affleurements precambrien du nordouest de l'Espagne. *Revue Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 10, pp. 205-211.
- Matte, P. (1986). Tectonics and plate tectonics model for the Variscan belt of Europe. *Tectonophysics*, 126(2-4), 329-374. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(86\)90237-4](https://doi.org/10.1016/0040-1951(86)90237-4)
- McDonough, W.F., & Sun, S.S. (1995). The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223-253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Michaud, J.A-S., Pichavant, M., & Villaros, A. (2021). Rare elements enrichment in crustal peraluminous magmas: insights from partial melting experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176: 96. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01855-9>
- Misra, K.C. (2000). *Understanding Mineral Deposits*. Springer, Dordrecht.
- Monnier, L., Salvi, S., Melleton, J., Bailly, L., Béziat, D., de Parseval, P., Gouy, S., Lach, P. (2019). Multiple Generations of Wolframite Mineralization in the Echassières District (Massif Central, France). *Minerals*, 9, 637. <https://doi.org/10.3390/min9100637>
- Moon, C.J., Whateley, M.K.G., & Evans, A.M. (2006). *Introduction to Mineral Exploration*, 2nd edition, Wiley-Blackwell, Oxford, 481 pp. ISBN 1 405113 17 0
- Mortensen, J., Izard, A., Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Lima, A., & Creaser, R. (2014). Gold Metallogeny of northwestern Iberia: Superimposed orogenic and intrusion-related

- mineralization in an evolving Variscan orogen. In Society of Economic Geologists Conference.
- Moura, A., Dória, A., Neiva, A.M.R., Leal-Gomes, C., & Creaser, R.A. (2014). Metallogeneses at the Carris W–Mo–Sn deposit (Gerês, Portugal): constraints from fluid inclusions, mineral geochemistry, Re–Os and He–Ar isotopes. *Ore Geol. Rev.* 56, 73–93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.08.001>.
- Murphy, J. B., Gutiérrez-Alonso, G., Fernández-Suárez, J., & Braid, J. A. (2008). Probing crustal and mantle lithosphere origin through Ordovician volcanic rocks along the Iberian passive margin of Gondwana. *Tectonophysics*, 461(1-4), 166-180. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2008.03.013>
- Naumov, V.B., Dorofeev, V.A., & Mironova, O.F. (2011). Physicochemical parameters of the formation of hydrothermal deposits: A fluid inclusion study. I. Tin and tungsten deposits. *Geochem. Int.* 49, 1002. <https://doi.org/10.1134/S0016702911100041>
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299,715-717.
- Ni, P., Wang, X.D., Wang, G.G., Huang, J.B., Pan, & J.Y. Wang, T.G. (2015). An infrared microthermometric study of fluid inclusions in coexisting quartz and wolframite from late Mesozoic tungsten deposits in the Gannan metallogenic belt, South China. *Ore Geol. Rev.*, 65, 1062– 1077. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.08.007>
- Noronha, F. (1983). Estudo metalogenético da área tungstífera da Borralha. PhD Thesis, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto.
- Noronha, F., Doria, A., & Dubessy, J. (1992). Characterization and timing of the different types of fluids present in the barren and ore-veins of the W–Sn deposit of Panasqueira, Central Portugal. *Miner. Deposita*, 27 (1992), pp. 72-79. <https://doi.org/10.1007/BF00196084>
- Noronha, F., Vindel Catena, E., López García, J.Á., Dória, A., García García, E., Boiron, M.C., & Cathelineau, M. (1999). Fluids related to tungsten ore deposits in northern Portugal and Spanish central system: a comparative study. *Rev. Soc. Geol. Esp.*, 12, pp. 397-403.
- Noronha, F., Cathelineau, M., Boiron, M-C., Banks D. A., Dória, A., Ribeiro, M.A., Nogueira, P., & Guedes, A. (2000). A three stage fluid flow model for Variscan gold

REFERENCIAS

- metallogenesis in northern Portugal. *Journal of Geochemical Exploration* 71, 2: 209-224. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00153-9](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00153-9)
- Noronha, F. (2017). Fluids and Variscan metallogenesis in granite related systems in Portugal- *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.002>
- Ohfuji, H., & Rickard, D. (2005). Experimental syntheses of frambooids – a review. *Earth-Science Reviews* 71(3-4), 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.02.001>
- Ohmoto, H., & Rye, R.O. (1979). Isotopes of sulphur and carbon, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, second edition: New York, John Wiley and Sons, Inc., p. 509-567.
- Ohmoto, H. (1986). Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16, 491-559.
- Ohmoto, H., & Goldhaber, M.B. (1997). Sulfur and carbon isotopes, in: Barnes, H. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Wiley, New York, pp. 517–612.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Lasaga, A., Naraoka, H., Johnson, I., Brainard, J. & Chorney, A. (2014). Oxygen, iron, and sulfur geochemical cycles on early Earth, *Paradigms and contradictions*. *GSA Special Paper*, 504, 55-95.
- Orejana, D., Villaseca, C., Valverde-Vaquero, P., Belousova, E. A., & Armstrong, R. A. (2012). U-Pb geochronology and zircon composition of late Variscan S- and I-type granitoids from the Spanish Central System batholith, *Int. J. Earth Sci. (Geol Rundsch)*, 101, 1789– 1815. <https://doi.org/10.1007/s00531-012-0750-y>
- Pancost, R.D., Sinninghe Damsté, J.S., de Lint, S., van der Maarel, M.J.E.C, & Gottschal, J.C. (2000). Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 66(3), 1126–1132. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.3.1126-1132.2000>
- Parviainen, A., & Loukola-Ruskeeniemi, K. (2019). Environmental impact of mineralised black shales. *Earth-Science Reviews* 192, 65–90. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.01.017>

- Pattison, D.R.M., De Capitani, C., & Gaides, F. (2011). Petrological consequences of variations in metamorphic reaction affinity. *Journal of Metamorphic Geology*, 29, 953-977.
- Pearce, J. A. (1982). Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In R. S. Thorpe (Ed.), *Andesites* (pp. 525-548). John Wiley & Sons.
- Pellitero, E. (1981a). La Zona volframífera centro-oriental de Salamanca. *Cuadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, vol. 2, p. 227-244.
- Pellitero, E. (1981b). Factores geológicos y genéticos de los yacimientos volframíferos del norte de la provincia de Salamanca. *Cuadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe*. Vol. 2, p. 245-258.
- Peng, X., Guo, Z., Chen, S., Sun, Z., Xu, H., Ta, K., Zhang, J., Zhang, L., Li, J., & Du, M. (2017). Formation of carbonate pipes in the northern Okinawa Trough linked to strong sulfate exhaustion and iron supply. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 205, 1-13, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.02.010>
- Pérez-Estaún, A. (1974). Algunas precisiones sobre la sucesión ordovícica y silúrica de la región de Truchas. *Breviora Geológica Asturica*, 18, 23-25.
- Pérez-Estaún, A. (1978). Estratigrafía y estructura de la Rama S. de la Zona Asturoccidental-leonesa. *Memorias del Instituto Geológico y Minero de España*, 92, 1-151.
- Pérez-Estaún, A.; Bea, F.; Bastida, F.; Marcos, A.; Martínez-Catalán, J.R.; Martínez-Poyatos, D.; Arenas, R.; Díaz-García, F.; Azor, A.; Simancas, J.F.; & González-Lodeiro, F. (2004). La Cordillera Varisca Europea: El Macizo Ibérico. In: *Geología de España* (J. Vera, ed.). SGE-IGME, Madrid, Spain, pp 21-25.
- Pérez-García, L. C., Sánchez-Palencia, F. J., & Torres-Ruiz, J. (2000). Tertiary and Quaternary alluvial gold deposits of Northwest Spain and Roman mining (NW of Duero and Bierzo Basins). *Journal of Geochemical Exploration*, 71(2), 225-240. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00154-0](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00154-0)
- Phillips, G.N., & Evans, K.A. (2004). Role of CO₂ in the formation of gold deposits. *Nature*, 429, 860-863. <https://doi.org/10.1038/nature02644>

- Phillips, G.N., & Powell, R. (2010). Formation of gold deposits: a metamorphic devolatilization model. *Journal of Metamorphic geology*, 28, 689-718. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00887.x>
- Pitcairn, I.K., Teagle, D.A.H., Craw, D., Olivo, G.K., Kerrich, R., & Brewer, T.S. (2006). Sources of metals and fluids in orogenic gold deposits; Insights from the Otago and Alpine schists, New Zealand. *Economic Geology* 101(8), 1525–1546. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.101.8.1525>
- Pitzer, K. S. & Sterner, S.M. (1994). Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures for H₂O and CO₂. *Journal of Chemical Physics*, 101 (4), 3111-3116. <https://doi.org/10.1063/1.467624>
- Polechová, M. (2016). The bivalve fauna from the Fezouata Formation (Lower Ordovician) of Morocco and its significance for palaeobiogeography, palaeoecology and early diversification of bivalves. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 460, 155-169. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.12.016>
- Polgári, M., Hein, J.R., Vigh, T., Szabó-Drubina, M., Fórizs, I., Bíró, L., Müller, A., & Tóth, A.L. (2012). Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary. *Ore Geology Reviews* 47, 87–109. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.10.001>
- Polya, D. A. (1988). Efficiency of hydrothermal ore formation and the Panasqueira W–Cu (Ag)–Sn vein deposit. *Nature*, 333(6176), 838. <https://doi.org/10.1038/333838a0>
- Polya, D. A. (1989). Chemistry of the main-stage ore-forming fluids of the Panasqueira W–Cu (Ag)–Sn deposit, Portugal; implications for models of ore genesis. *Economic Geology*, 84(5), 1134-1152. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.84.5.1134>
- Polya, D. A., Foxford, K. A., Stuart, F., Boyce, A., & Fallick, A. E. (2000). Evolution and paragenetic context of low δD hydrothermal fluids from the Panasqueira W–Sn deposit, Portugal: new evidence from microthermometric, stable isotope, noble gas and halogen analyses of primary fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), 3357-3371. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00459-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00459-2)
- Price, F.T., & Shieh, Y.N. (1979). Fractionation of sulfur isotopes during laboratory synthesis of pyrite at low temperatures. *Chemical Geology* 27(3), 245-253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(79\)90042-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(79)90042-1)

- Prieto, A.C., Guedes, A., Dória, A., Noronha, F., & Jiménez, J. (2012). Quantitative Determination of Gaseous Phase Compositions in Fluid Inclusions by Raman Microspectrometry, *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, 45:2, 156-160. <https://doi.org/10.1080/00387010.2011.628737>
- Raiswell, R., & Canfield, D.E. (1998). Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science* 298(3), 219-245. DOI: 10.2475/ajs.298.3.219
- Ramsay, J.G. (1967). *Folding and Fracturing of Rocks*. McGraw-Hill, New York, 568.
- Reeburgh, W.S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews* 107(2), 486-513. <https://doi.org/10.1021/cr050362v>
- Rickard, D. (2019). Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: A meta-analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 522, 62-75. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.03.010>
- Robb, L. (2004). *Introduction to Ore-Forming Processes*. Wiley-Blackwell, Oxford, 382 pp.
- Robinson, W., & Kusakabe, M. (1975). Quantitative preparation of sulfur dioxide, for 34S/32S analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Analytical Chemistry*, 47 (7), pp. 1179-1181. <https://doi.org/10.1021/ac60357a026>
- Rodríguez Fernández, L.R., Pedrera, A., Pous, J., Ayala, C., González-Menéndez, L. Ibarra, P., Martín González, F., González Cuadra, P., & Seillé, H. (2015). Crustal structure of the south-western termination of the Alpine Pyrenean-Cantabrian Orogen (NW Iberian Peninsula). *Tectonophysics*, 663, 322 - 338. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.06.010>
- Rodríguez Fernández, L.R., Toyos, J.M., Díez Montes, A., González Menéndez, L., Gallastegui, G., Heredia, N., Martín Parra, L.M., Rubio Pascual, F.J., Fernández Lozano, J. & Castaño de Luis, R. (2021). Memoria de la Hoja nº 18 (Ponferrada). Mapa Geológico de España, E. 1:200.000. IGME, CSIC. Madrid. 129 p.
- Rodríguez-Terente, L. M. (2007). Las mineralizaciones auríferas de la granodiorita de Salave (Tapia de Casariego, Asturias). Tesis doctoral. Universidad de Oviedo. 403 pp.
- Rodríguez-Terente, L. M., Martín-Izard, A., Arias, D., Fuertes-Fuente, M., & Cepedal, A. (2018). The Salave Mine, a Variscan intrusion-related gold deposit (IRGD) in the

REFERENCIAS

- NW of Spain: Geological context, hydrothermal alterations and ore features. *Journal of Geochemical Exploration*, 188, 364–389. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.011>
- Roedder, E. (1984). Fluid Inclusions, *Reviews in Mineralogy*, 12, Mineralogical Society of America, Michigan.
- Rosenberg, P.E. (1967). Subsolidus relations in system CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃. *American Journal of Science*, 52(5-6), 787-796.
- Roychoudhury, A.N., Kostka, J.E., & Cappellen, P.V. (2003). Pyritization: a palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57, 1183–1193. [https://doi.org/10.1016/S0272-7714\(03\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0272-7714(03)00058-1)
- Rubio Pascual, F. J., Matas, J., & Martín Parra, L.M. (2013). High-pressure metamorphism in the Early Variscan subduction complex of the SW Iberian Massif, *Tectonophysics*, 592, 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.02.022>
- Rudnicki, M.D., Elderfield, H., & Spiro, B. (2001). Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(5), 777-789. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00579-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00579-2)
- Sáez, R., Moreno, C., González, F., & Almodóvar, G.R. (2011). Black shales and massive sulfide deposits: causal or casual relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis, and Draa Sfar. *Mineralium Deposita* 46, 585–614. DOI 10.1007/s00126-010-0311-x
- Sánchez-Palencia, F.J. (1983). La explotación del oro de Asturias y Gallaecia en La Antigüedad. PhD Thesis, Univ. Complutense, Madrid.
- Sawlowicz, Z. (1993). Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau* 82, 148–156. <https://doi.org/10.1007/BF00563277>
- Schmidt, C., Romer, R.L., Wohlgemuth-Ueberwasser, C.C., & Appelt, O. (2020). Partitioning of Sn and W between granitic melt and aqueous fluid. *Ore Geology Reviews*, 117, 103263. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103263>
- Schufle, J.A. (1975). Juan Jose D'Elhuyar, Discoverer of Tungsten. *Journal of Chemical Education*, 52 (5), 325. DOI: 10.1021/ed052p325.1

- Scott, R.J., Meffre, S., Woodhead, J., Gilbert, S.E., Berry, R.F., Emsbo, P., 2009. Development of framboidal pyrite during diagenesis, low-grade regional metamorphism, and hydrothermal alteration. *Economic Geology* 104, 1143–1168. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.8.1143>
- Seltmann, R., & Štemprok, M. (1994). Textural evidence for the existence of two-phase granites in the Younger Intrusive Complex granites of the Krušné Hory/Erzgebirge province. *J Czech Geol Soc* 39:103–104.
- Sharp, Z.D. (1990). A laser-based microanalytical method for the insitu determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, pp. 1353–1357. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90160-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90160-M)
- Shepherd, T.J., & Bottrell, S.H. (1993). Dolgellau Gold-belt, Harlech district, North Wales, in: Patrick, R.A.D., Polya, D.A. (Eds.), *Mineralisation in the British Isles*. Chapman and Hall, London, pp. 187-205.
- Shepherd, T.J., Rankin, A.H., & Alderton, D.H.M. (1985). *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*. Glasgow and London (Blackie), 239 pp.
- Sheppard, S.M.F. (1986). Characterization and Isotopic Variations in Natural Water. *Reviews in Mineralogy*, 16, 165-183.
- Shpirt, M.Y., Punanova, S.A, & Strizhakova, Y.A. (2007). Trace elements in black and oil shales. *Solid Fuel Chemistry* 41, 119–127. <https://doi.org/10.3103/S0361521907020115>
- Sim, M.S., Ono, S., Donovan, K., Templar, S.P., & Bosak, T. (2011). Effect of electron donors on the fractionation of sulfur isotopes by a marine *Desulfovibrio* sp. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(15), 4244–4259. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.021>
- Sim, M.S., Paris, G., Adkins, J.F., Orphan, V.J., & Sessions, A.L. (2017). Quantification and isotopic analysis of intracellular sulfur metabolites in the dissimilatory sulfate reduction pathway. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 206, 57-72. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.02.024>
- Smith, M., Banks, D. A., Yardley, B. W., & Boyce, A. J. (1996). Fluid inclusion and stable isotope constraints on the genesis of the Cligga Head Sn-W deposit, SW England. *European Journal of Mineralogy*, 8(5), 961-974. <https://doi.org/10.1127/ejm/8/5/0961>

- Snee, L. W., Sutter, J. F., & Kelly, W. C. (1988). Thermochemistry of economic mineral deposits; dating the stages of mineralization at Panasqueira, Portugal, by high-precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum techniques on muscovite. *Economic Geology*, 83(2), 335-354. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.83.2.335>
- Spear, F.S. (1993). *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineralogical Society of America Monograph, 799 pp.
- Štemprok, M. (1967). Genetische Probleme der Zinn-Wolfram-Vererzung im Erzgebirge. *Mineral. Deposita* 2, 102–118. <https://doi.org/10.1007/BF00206583>
- Štemprok, M. (1982). Tin-fluorine relationships in ore-bearing assemblages. In: Evans AM (ed) *Metallization associated with acid magmatism*, 6:321–337, John Wiley, New York
- Streckeisen, A. (1976). To each plutonic rock its proper name. *Earth Sci. Rev.* 12, 1-33. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(76\)90052-0](https://doi.org/10.1016/0012-8252(76)90052-0)
- Stüwe, K., Will, T. M., & Zhou, S. (1993). On the timing relationship between fluid production and metamorphism in metamorphic piles: some implications for the origin of post-metamorphic gold mineralisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(4), 417-430. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90073-I](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90073-I)
- Stüwe, K. (1998). Tectonic constraints on the timing relationships of metamorphism, fluid production and gold-bearing quartz vein emplacement. *Ore Geology Reviews*, 13(1-5), 219-228. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(97\)00019-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(97)00019-X)
- Suárez, A., Barba, P., Heredia, N., & Rodríguez Fernández, L.R. (1994). Mapa Geológico de la Provincia de León. Escala 1:200.000. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE).
- Suárez, O. (1970a): Estudio petrológico de los afloramientos plutónicos de la zona Astur-Leonesa (NO de España). Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca.
- Suárez, O. (1970b). Estudio petrológico del plutón de Boal (Asturias, NW de España). *Studia geologica salmanticensis*, ISSN 0211-8327, Vol. 2, pp. 93-113.
- Suárez, O., Gallastegui, G., Cuesta, A., Corretgé, L.G., & Tarrío, L. (1993). Geoquímica de las rocas basálticas del Cabo Peñas (Zona Cantábrica). In V Congreso de Geoquímica de España (pp. 42-47). Serv. De. CEDEX. ISBN: 84-7790-156-2

- Suárez, O., & Suárez, V. (1970b). Sobre las rocas plutónicas de la zona de Tapia (Asturias, España). *Bol. Geol. Min. España*, 81 (2-3): 157-163.
- Suzuoki, T., & Epstein, S. (1976). Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 40, Issue 10, Pages 1229-1240, ISSN 0016-7037, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90158-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90158-7).
- Sylvester, P.J. (1998). Post-collisional strongly peraluminous granites. *Lithos*, 45, 29-44. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(98\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(98)00024-3)
- Tartèse, R., & Boulvais, P. (2010). Differentiation of peraluminous leucogranites “en route” to the surface. *Lithos* 114, pp. 353-368. 10.1016/j.lithos.2009.09.011.
- Taylor, H.P. (1978). Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38 (1), pp. 177-210. 10.1016/0012-821X(78)90131-0
- Taylor, K.G., & Macquaker, J.H.S. (2000). Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England. *Sedimentary Geology* 131(1-2), 77-86. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00002-6)
- Taylor, K.G., & Macquaker, J.H.S. (2011). Iron minerals in marine sediments record chemical environments. *Elements* 7(2), 113-118. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.2.113>
- Taylor, S.R. & McLennan, S.H. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell. Oxford, 312 pp.
- Thiéry, R., Van der Kerkhof, A.M., & Dubessy, J. (1994). vX properties of CH₄-CO₂ and CO₂ - N₂ fluid inclusions: modelling for T < 31 °C and P < 400 bars. *European Journal of Mineralogy*, 6, pp. 753-771. 10.1127/ejm/6/6/0753
- Timón-Sánchez, S. M., Moro, M. C., & Cembranos, M.L. (2009). Mineralogical and Physiochemical Evolution of the Los Santos Scheelite Skarn, Salamanca, NW Spain. *Economic Geology*, v. 104, pp. 961-995. <https://doi.org/10.2113/econgeo.104.7.961>
- Timón-Sánchez, S. M., López-Moro, F. J., Romer, R. L., Rhede, D., Fernández-Fernández, A., & Moro-Benito, C. (2019). Late-Variscan multistage hydrothermal processes unveiled by chemical ages coupled with compositional and textural uraninite variations in

- W-Au deposits in the western Spanish Central System Batholith. *Geologica Acta*, 17, 1-19.
- Tischendorf, G., Förster, H.-J., & Gottesmann, B. (2001). Minor- and trace-element composition of trioctahedral micas: a review. *Mineralogical Magazine*, 65(2), 249-276.
- Tittel, J., Hüls, M., & Koschorreck, M. (2019). Terrestrial Vegetation Drives Methane Production in the Sediments of two German Reservoirs. *Sci. Rep.*9, 15944. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52288-1>
- Tomkins, A.G. (2010). Windows of metamorphic sulfur liberation in the crust: Implications for gold deposit genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3246–3259. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.003>
- Tornos, F., & Casquet, T. (1984). La mineralización de W-Sn-Cu-Pb de Otero de Herreros (Segovia). Un skarn con una zona de cizalla superpuesta. I Congreso Español de Geología. Tomo U, p. 703-717.
- Tornos, F., Spiro, B., Shepherd, T. J., & Ribera, F. (1997). Sandstone-hosted gold lodes of the southern West Asturian Leonese Zone (NW Spain): The role of depth in the genesis of the mineralization. *Chronique de la Recherche Minière* 528(1), 71–86.
- Tornos, F., Galindo, C., & Spiro, B.F. (2001). Isotope geochemistry of Los Santos (Spanish Central System) calcic scheelite skarn, constraints on the source of the fluids and tungsten, in Piestrzynski et al., eds., *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*, p. 921–924.
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., & Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232, 12–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Truyols, J., & Julivert, M. (1976). La sucesión Paleozoica entre el Cabo Peñas y Antromero (Cordillera Cantábrica). *Trabajos de Geología, Univ. Oviedo*, 8, 5-30.
- US Department of the Interior. (2018). Final list of Critical Raw Materials. *Federal Register* / Vol. 83, No. 97, pp. 23295-23296 / Friday, May 18, 2018 / Notices.
- Uunk, B., Wijbrans, J., & Brouwer, F. (2017). The single grain fusion dating approach: Determining the factors that control white mica $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age formation during

- HP metamorphism of the Cycladic Blueschist Unit, Greece. In EGU General Assembly Conference Abstracts (p. 15485).
- Uunk, B., Brouwer, F., ter Voorde, M., & Wijbrans, J. (2018). Understanding phengite argon closure using grain fusion age distributions in the Cycladic Blueschist Unit on Syros, Greece. *Earth and Planetary Science Letters*, 484, 192–203. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.12.031>
- Vallance, J., Cathelineau, M., Marignac, C., Boiron, M.-C., Fourcade, S., Martineau, F., & Fabre, C., (2001). Microfracturing and fluid mixing in granites: W-(Sn) ore deposition at Vaulry (NW French Massif Central). *Tectonophysics* 336, 43-61. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00093-2](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00093-2)
- Valle Aguado, B., Azevedo, M. R., Schaltegger, U., Catalán, J. M., & Nolan, J. (2005). U–Pb zircon and monazite geochronology of Variscan magmatism related to syn-convergence extension in Central Northern Portugal. *Lithos*, 82(1-2), 169-184. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.12.012>
- Valverde-Vaquero, P. (1992). Permo-Carboniferous magmatic activity in the Cantabrian Zone (NE Iberian Massif, NW Spain). Master of Science Boston College, 291 pp.
- Valverde-Vaquero, P., Cuesta, A., Gallastegui, G., Suárez, O., Corretgé, L. G., & Dunning, G. R. (1999). U-Pb dating of late Variscan magmatism in the Cantabrian Zone (Northern Spain). In *Terra Abstracts* (Vol. 11, p. 101).
- Villa, L., Corretgé, L.G., Arias, D. & Suárez, O. (2004). Los depósitos volcanoclásticossineruptivos del paleozoico inferior del área de lago-Fontarón (Lugo, España). *Trabajos de Geología, Univ. Oviedo*, 24, 185–205.
- Villar Alonso, P., Portero Urroz, G., González Cuadra, P., García Crespo, J., Nieto García, A.B., Rubio Pascual, F.J., Gómez-Fernández, F., & Giménez Benayas, S. (2019). Mapa Geológico Digital Continuo E. 1:50.000, Zona Centroibérica. Dominio Ollo de Sapo (Zona 1300). GEODE. Mapa Geológico Digital Continuo de España. Disponible en: <http://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/geodezona.aspx?id=Z1300>
- Villarros, A., Stevens, G., Moyen, J.F., & Buick, I.S. (2009). The trace element compositions of S-type granites: evidence for disequilibrium melting and accessory phase entrainment in the source. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158, 543-561.

- Villas, E., Gisbert, J. & Montesinos, R. (1989). Brachiopods from volcanoclastic Middle and Upper Ordovician of Asturias (Northern Spain). *Journal of Paleontology*, 63(5), 554-565.
- Villaseca, C., Barbero, L., & Villanueva, V. (1998). A re-examination of the typology of peraluminous granite types in intracontinental orogenic belts. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences*. 89. 10.1017/S0263593300007045.
- Vindel, E., López-García, J.A., Boiron, M. C., Cathelineau, M., & Prieto, A. C. (1995). P-V-T-X - f02 evolution from wolframite to sulfide depositional stages in intragranitic W-veins. An example from the Spanish Central System. *European journal of mineralogy*, 7, pp. 675-688. ISSN 0935-1221
- Voldman, G.G., & Toyos, J.M. (2019). Taxonomy, biostratigraphy and biofacies of an upper Ordovician (Katian) conodont fauna from the Casaio Formation, Northwest Spain. *Bulletin of Geosciences* 94(4), 455–478. <https://doi.org/10.3140/bull.geosci.1759>
- Wacey, D., Kilburn, M.R., Saunders, M., Cliff, J.B., Kong, C., Liu, A.G., Matthews, J.J., & Brasier, M.D. (2015). Uncovering framboidal pyrite biogenicity using nano-scale CNorg mapping. *Geology* 43(1), 27–30. doi:10.1130/G36048.1
- Wang, Y., Wang, K. & Konare, Y. (2018). N2-rich fluid in the vein-type Yangjingou scheelite deposit, Yanbian, NE China. *Sci Rep* 8, 5662. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22227-7>
- Ward, C.R. & Gómez-Fernández, F. (2003). Quantitative mineralogical analysis of Spanish roofing slates using the Rietveld method and X-ray powder diffraction data. *European Journal of Mineralogy* 15(6), 1051-1062. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-1051>
- Watson, E. B. & Harrison, T. M. (1983). Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth and Planetary Science Letters*, 64 (2), 295–304. doi:10.1016/0012-821x(83)90211-x
- Wei, H., Chen, D., Wang, J., Yu, H., & Tucker, M.E. (2012). Organic accumulation in the lower Chihhsia formation (Middle Permian) of South China: constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 353-355, 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.07.005>

- Wei, H., Wei, X., Qiu, Z., Song, H., & Shi, G. (2016). Redox conditions across the G-L boundary in South China: Evidence from pyrite morphology and sulfur isotopic compositions. *Chemical Geology* 440, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.07.009>
- Wei, W., Hu, R., Bi, X., Peng, J., Su, W., Song, S., & Shi, S. (2012). Infrared microthermometric and stable isotopic study of fluid inclusions in wolframite at the Xihuashan tungsten deposit, Jiangxi province, China. *Miner Deposita* 47, 589-605. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0377-0>
- Whalen, J.B., Currie, K.L., & Chapbell, B.W. (1987). A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.* 95, 407-419. <https://doi.org/10.1007/BF00402202>
- White, R.W., Powell, R., & Holland, T.J.B. (2007). Progress relating to calculation of partial melting equilibria for metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(5), 511-527.
- Wiedenbeck, M. (2012). Challenges and strategies for the calibration of SIMS geochemical analyses. *Microanalytical Reference Materials Topical Conference*. Colorado School of Mines Golden, May 15-17, Colorado.
- Wignall, P.B. (1994). *Black Shales*. Oxford University Press, New York.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., & Brantley, S.L. (1996). The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3897-3912. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00209-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8)
- Wilkinson, J.J. (1990). The role of metamorphic fluids in the development of the Cornubian Orefield: fluid inclusion evidence from south Cornwall. *Mineral. Mag.*, 54, pp. 219-230. [10.1180/minmag.1990.054.375.08](https://doi.org/10.1180/minmag.1990.054.375.08)
- Witt, W. K. (1987). Fracture-controlled feldspathic alteration in granites associated with tin mineralization in the Irvinebank Emuford area, northeast Queensland: *Australian Jour. Earth Sci.*, v. 34, p. 447-462. <https://doi.org/10.1080/08120098708729425>
- Wood, S.A. (1996). The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews* 11, 1-33. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(95\)00013-5](https://doi.org/10.1016/0169-1368(95)00013-5)

- Wood, S.A., & Samson, I.M. (2000). The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and mNaCl. *Economic Geology* 95: 143-182.
- Wortmann, U.G., Bernasconi, S.M., & Böttcher, M.E. (2001). Hypersulfidic deep biosphere indicates extreme sulfur isotope fractionation during single-step microbial sulfate reduction. *Geology* 29(7), 647–650. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0647:HDBIES>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0647:HDBIES>2.0.CO;2)
- Wu, Y-F., Evans, K., Fisher, L.A., Zhou, M-F., Hud, S-Y., Fougereuse, D., Large, R.R., & Li, J-W. (2020). Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 276, 345–362. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.03.006>
- Yan, J., Hu, R., Liu, S., Lin, Y., Zhang, J., & Fu, S. (2018). NanoSIMS element mapping and sulfur isotope analysis of Au-bearing pyrite from Lannigou Carlin-type Au deposit in SW China: New insights into the origin and evolution of Au-bearing fluids. *Ore Geology Reviews* 92, 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.10.015>
- Yardley, B.W.D., & Bodnar, R.I. (2014). Fluids in the continental crust. *Geochemical Perspectives*, 3, n°1.
- Yardley, B.W.D. & Warren, C. (2021). *An Introduction to Metamorphic Petrology* (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/9781108659550
- Yoshinaga, M.Y., Holler, T., Goldhammer, T., Wegener, G., Pohlman, J.W., Brunner, B., Kuypers, M.M.M., Hinrichs, K.U., & Elvert, M. (2014). Carbon isotope equilibration during sulphate-limited anaerobic oxidation of methane. *Nature Geoscience* 7, 190–194. DOI: 10.1038/ngeo2069
- Zamarreño, I. (1975). Peritidal origin of Cambrian carbonates in northwest Spain. In: R.N. Ginsburg, (ed.), *Tidal Deposits: a case book of recent examples and fossil counterparts*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg: 323-332. https://doi.org/10.1007/978-3-642-88494-8_33
- Zane, A. & Weiss, Z. (1998). A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche e Naturali Serie*, 9(1), 51-56.
- Zhang, A., Pan, Y., & Weng, C. (1995). The organic geochemistry of auriferous black shales, in: Pasava, J., Kribek, B., and Zak, K., (Eds.), *Mineral deposits: From their origin to*

- their environmental impacts. Society for Geology Applied to Mineral Deposits, Prague, pp. 829–831.
- Zhang, J., Lin, Y., Yan, J., Li, J., & Yang, W. (2017). Simultaneous determination of sulfur isotopes and trace elements in pyrite with a NanoSIMS 50L. *Analytical Methods* 9, 6653. doi: 10.1039/c7ay01440f
- Zhang, J., Liu, X., Zeng, Z., Li, W., Peng, L., Hu, H., Cheng, J., & Lu, K. (2021). Age constraints on the genesis of the Changkeng tungsten deposit, Nanling region, South China. *Ore Geology Reviews*, Volume 134, 104134. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104134>.
- Zhang, J., Lu, J., Zhai, J., & Fan, Y. (1997). Simulating experiments on enrichment of gold by bacteria and their geochemical significance. *Chinese Journal of Geochemistry* 16(4), 369–373. <https://doi.org/10.1007/BF02870923>
- Zhang, M., Konishi, H., Xu, H.F., Sun, X.M., Lu, H.F., Wu, D.D., & Wu, N.Y. (2014). Morphology and formation mechanism of pyrite induced by the anaerobic oxidation of methane from the continental slope of the NE South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences* 92(1), 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2014.05.004>
- Zhang, Y-G., & Frantz, J.D. (1987). Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.*, 64, pp. 335-350. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90012-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90012-X)
- Zhang, Y.; Evans, J.R.G., & Zhang, S. (2011). Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. *J. Chem. Eng. Data*. 56 (2): 328–337. doi:10.1021/je1011086.
- Zhao P., Chu, X., Williams-Jones, A.E., Mao, J., & Yuan, S. (2021). The role of phyllosilicate partial melting in segregating tungsten and tin deposits in W-Sn metallogenic provinces. *Geology*, 50, 1, 121-125.
- Zhao, J., Liang, J., Li, J., Huang, Y., Liu, X., Zhang, J., Hao, J., Sun, W., Li, J., & Xie, J. (2020). Gold and sulfur sources of the Taipingdong Carlin-type gold deposit: Constraints from simultaneous determination of sulfur isotopes and trace elements in pyrite using nanoscale secondary ion mass spectroscopy. *Ore Geology Reviews* 117(1), 103299. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103299>

REFERENCIAS

- Zhao, J., Liang, J., Long, X., Li, J., Xiang, Q., Zhang, J., & Hao, J. (2018). Genesis and evolution of framboidal pyrite and its implications for the ore-forming process of Carlin-style gold deposits, Southwestern China. *Ore Geology Reviews* 102, 426–436. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.09.022>
- Zhong, R., Brugger, J., Tomkins, A.G., Chen, Y., & Li, W. (2015). Fate of gold and base metals during metamorphic devolatilization of a pelite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 171, 338-352. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.013>
- Zuo, Q., Xu, Y., Yu, B., Zhang, C., Zhang, Y., Hou, C., Zhang, L., & Sun, M. (2021). NanoSIMS sulfur isotope studies of pyrite from the Early Paleozoic marine shale: Implications for the sedimentary environment. *Marine and Petroleum Geology* 124, 104802. doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104802

