

# Aspectos químicos de la magnetita y clorita de las "ironstones" ordovicicas de Zamora (España)

*Chemical aspects of the magnetite and chlorite from ordovician "ironstones" of the Zamora province (España)*

A. Fernández Fernández (\*) y M. C. Moro Benito (\*)

(\*) Dpto. Geología, F. Ciencias, Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca.

## ABSTRACT

The chemical characteristics of the magnetites and the chlorites from Ordovician ironstones of Zamora are described in this paper. The unusually Hig contents of Ti, V, Cr, Ba and Ni magnetite indicates, probably, the existence of a basic precursor in the sourceland and Co/Ni ratio <1 that suggests a sedimentary origin to itself. Also it shows a clear depletion in Eu and a light enrichment in Ce. The latter, together with the  $\delta^{18}\text{O}$  value ranging from 3.6 to 8.6, also suggest a diagenetic or metamorphic origin to the magnetite. Starting from the major elements contents of the chamosite, the  $T$ ,  $f\text{O}_2$  and  $f\text{S}_2$  have been estimated ranging from 234 to 312°C,  $\log f\text{O}_2$  from -36 to -31,4 and  $\log f\text{S}_2$  from -11,9 to -9,8 respectively. These  $T$  are compatible with the metamorphism ones that affected this area during the Hercynian Orogeny, showing essentially a metamorphic origin to the chamosite.

**Key words:** Ordovician ironstones, magnetite, chlorite, chemistry, Zamora, Spain.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1531-1534  
ISSN: 0213683X

## Introducción

Las "ironstones" ordovicicas en España son muy numerosas (Gutiérrez Marco *et al.*, 1984), siendo especialmente importantes las existentes en las provincias de León, donde se encuentran los distritos mineros de Coto Wagner, Vivaldi y San Bernardo (Lunar, 1991), y de Zamora, estudiados desde diferentes puntos de vista por Fernández (1994). El objetivo de este trabajo es describir las características químicas de la magnetita y la clorita de las "ironstones" de Zamora y, en base a los contenidos en elementos traza y tierras raras (T. R.) y los valores de la  $\delta^{18}\text{O}$  de la magnetita y a la utilización de la clorita como geotermómetro, establecer las condiciones de formación de ambos minerales.

## Situación y contexto geológico

Las "ironstones" ordovicicas de la provincia de Zamora están situadas geográficamente en la región centro-occidental de dicha provincia. Los indicios más importantes se encuentran junto a las localidades de Latedo, Villarino tras la Sierra, San Mamed, Santa Ana, Vivinera, Berrillo de Alba, Cerezal de Aliste y Villafior (Fig. 1). Geológicamente, esta región está situada en el sector N de la zona Centro-Ibérica de Julivert *et al.*, (1972) y se corresponde con la megaestructura hercínica deno-

minada Sinforme de Alcañices que se caracteriza por la presencia de un zócalo néfisco de edad Cámbrico superior-Ordovícico inferior (Gebauer *et al.*, 1993) sobre el que se encuentra el Ordovícico muy bien desarrollado y a continuación, en contacto discordante o mecánico, el Silúrico y el Devónico inferior con litologías muy variadas. En los materiales ordovicicos de esta zona Fernández (1994) diferenció tres unidades o formaciones litoestratigráficas: (Fig. 2) Fm. Cabeza de las Viñas (Ordovícico inferior, Infra-Arenig), Fm.

Cuarcitas del Pielgo (Arenig) que contiene interestratificadas las "ironstones" estudiadas y Fm. Latedo (Llanvirn-Llandeilo).

## Las "ironstones"

Estas mineralizaciones se presentan en niveles de potencia centimétrica a métrica interestratificados en el miembro superior de la Fm. Cuarcitas del Pielgo (Arenig), tienen una estructura esquistosa y bandeada definida por la alternancia de lechos ferríferos

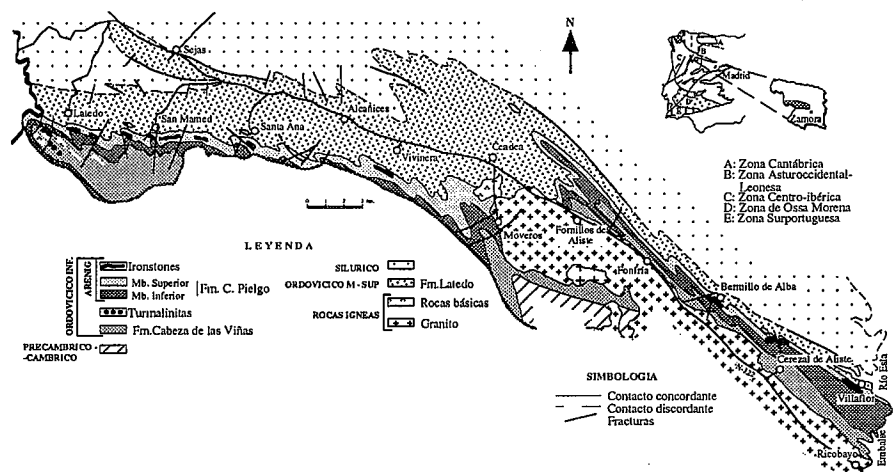


Fig. 1.- Mapa de localización (A) y geológico (B) de la zona de estudio.

Fig. 1.- Location map (A) and geological map (B) of the study zone.

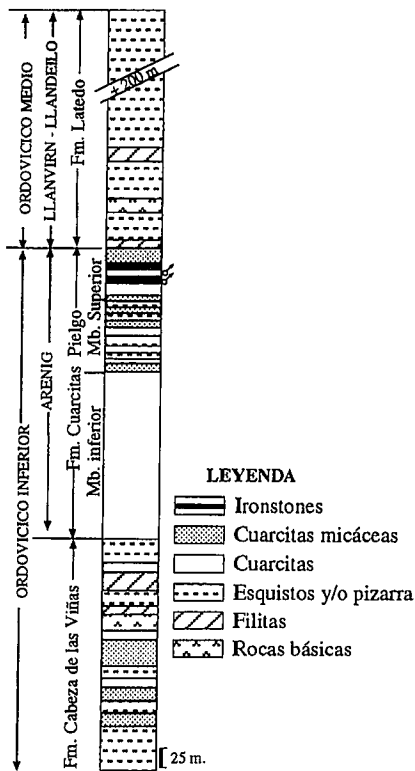


Fig. 2.- Columna estratigráfica general de los metasedimentos ordovícicos.

Fig. 2.- General stratigraphic column of the Ordovician metasediments.

(magnetita y hematites), cuarcíticos, chamosíticos y/o chamosíticos-biotíticos y fosfáticos (apatito). Mineralógicamente están constituidas por magnetita, hematites, clorita, biotita, cuarzo y apatito como minerales esenciales y por ilmenita, rutilo, moscovita, grafito, piritita, circón, turmalina y plagioclasas como accesorios y óxi-hidróxidos de Fe como

secundarios. El cuarzo en determinados niveles es accesorio y la ilmenita fundamental. En la zona de Latedo se ha identificado además un subnivel en el que la antofilita es un mineral esencial y en la zona de Vivinera otro donde el granate es accesorio.

**La magnetita**

La magnetita es el mineral ferrífero más abundante. Se presenta en cristales idiomorfos y subidiomorfos, en agregados cristalinos, con forma masiva y reemplazando a mallas de algas (*Girvanella*). Frecuentemente presenta inclusiones de cuarzo, chamosita, biotita y piritita y, normalmente, se encuentra parcial o totalmente hematitizada según los planos de exfoliación (111) y los bordes de los cristales y, a veces, goethitizada. La caracterización química de este mineral se ha llevado a cabo a partir de los análisis químicos realizados por vía húmeda en 4 muestras de concentrado de magnetita pertenecientes a diferentes indicios mineralizados. Además, se han analizado las T. R. y los contenidos isotópicos de la  $\delta^{18}O$  en 7 y 9 muestras respectivamente (Tablas 1, 2 y 3).

Respecto a los elementos traza, la magnetita presenta altos contenidos en Cr, V, Ba y Ni y una relación Co/Ni inferior a la unidad (Tabla 1). Esta relación según Frietsch (1970) indica que se trata de una magnetita de origen sedimentario. Y los altos contenidos en Cr, V y también en  $TiO_2$  de este mineral sugieren la presencia de rocas ígneas básicas en las áreas continentales emergidas que aportaron el Fe a la cuenca de sedimentación ordovícica. Respecto a las T. R., la representación gráfica de los contenidos obtenidos normalizados con respecto a la condrita de Eversen *et al.*, (1978), muestra

que, en conjunto, todos los elementos tienen un comportamiento muy parecido en las diferentes muestras analizadas, observándose un claro empobrecimiento en Eu y un ligero enriquecimiento en Ce (Tabla 2, Fig. 3). El empobrecimiento en Eu es propio de los sedimentos ricos en Fe del Fanerozoico (Wildeman y Haskin, 1973). Respecto al Ce, cabe señalar que los elevados contenidos de este elemento en la facies de óxidos de Fe puede estar relacionada con una incorporación a las mismas durante la diagénesis, dado que el Ce es un elemento que se fija preferentemente en las facies clásticas o silíceas (Fryer, 1977). Por lo tanto, el ligero enriquecimiento en Ce de estas magnetitas podría apoyar el origen diagenético o metamórfico propuesto por Fernández (1994) para las mismas.

Por último, los valores de la  $\delta^{18}O_{SMOW}$  de las magnetitas estudiadas varían de 3.6‰ en la zona de Villarino a 8.6‰ en la de Santa Ana (Tabla 3). Esta variación puede deberse a diferencias de profundidad en la cuenca de depósito y también a diferencias en las condiciones de metamorfismo. Así, en el sector más O del área estudiada (Latedo y Villarino) los valores de la  $\delta^{18}O_{SMOW}$  son más bajos debido, probablemente, a una T del metamorfismo más elevada como lo indica también la presencia de un nivel de antofilita y de cristales idiomorfos de magnetita de mayor tamaño en dicha zona. Igualmente, al comparar las T de formación obtenidas a partir de la composición química de la clorita (Tabla 5) con la  $\delta^{18}O$  de las magnetitas de las diferentes zonas mineralizadas, se observa que este parámetro es menor donde la T de formación es mayor. Por otro lado, los valores de la  $\delta^{18}O_{SMOW}$  de las magnetitas están dentro del rango de valores que presentan las aguas metamórficas, sugiriendo también, por todo ello, un origen metamórfico para las mismas.

**Las cloritas**

Las cloritas, dado que su composición química varía con la T, la  $fO_2$  y  $fS_2$  del medio de formación, pueden ser utilizadas como geotermómetro. Su caracterización química se efectuó a partir de un total de 15 análisis químicos puntuales realizados por microsonda electrónica (CAMEBAX-SX 50) en 8 muestras pertenecientes a los diferentes indicios mineralizados (Tabla 4). Con el contenido de los elementos mayores se determinó su fórmula estructural, de acuerdo con Brindley (1982) en base a 28 oxígenos, deduciéndose que las cloritas analizadas, según la clasificación recomendada por el Comité Internacional de Nomenclatura (Bayliss, 1975; Bailey, 1980), corresponden a chamositas, con una composición próxima a la ripidolita (weiwíora y weiss, 1990). También, se ha calculado la

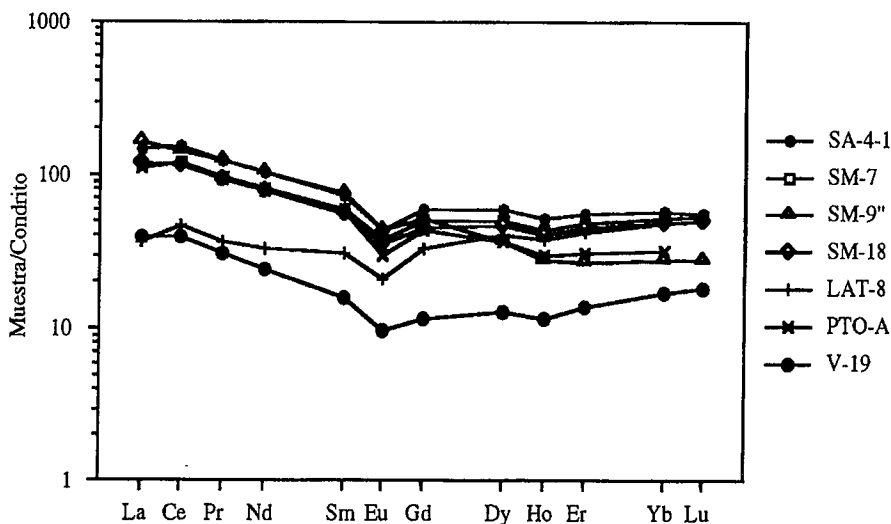


Fig. 3.- Espectro de distribución de las T. R. en las magnetitas normalizado frente a la condrita

Fig. 3.- Chondrite-normalized REE patterns of magnetites

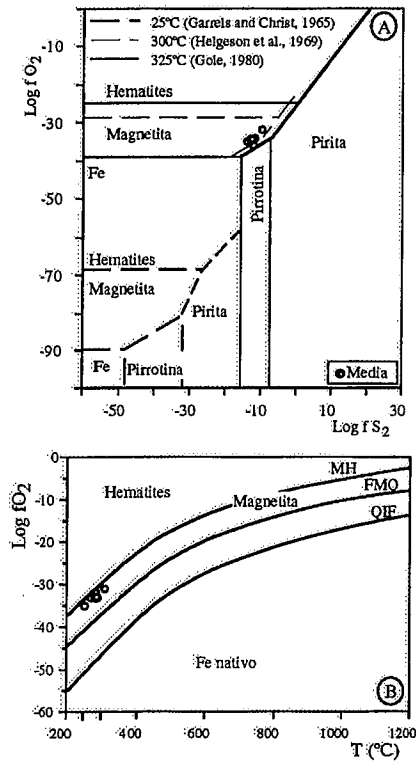


Fig. 4.- Diagramas (A)  $\text{Log } f\text{O}_2\text{-Log } f\text{S}_2$  con los campos de estabilidad de los principales minerales de Fe a 1 atm. y a 25, 300 y 325°C. y (B)  $\text{Log } f\text{O}_2\text{-T}$  con los campos de estabilidad relativos de los diferentes estados de oxidación del Fe en el sistema Fe-Si-O (Muestras estudiadas: círculos).

Fig. 4.- (A)  $\text{Log } f\text{O}_2\text{-Log } f\text{S}_2$  diagram showing the stability fields of the principal iron minerals at 1 Atm and at 25, 300 y 325°C and (B)  $\text{Log } f\text{O}_2\text{-T}$  diagram showing the relative stability fields of the various oxidation states of iron in the system Fe-Si-O (open circles: studied samples).

	LAT-8	PTO-A	V-19	SM-7	SM-18	SM-9"	SA-4-1
(ppm)							
La	12,10	36,10	12,70	37,60	39,00	52,90	48,30
Ce	39,92	102,71	33,70	103,04	101,01	122,39	133,39
Pr	4,45	11,41	3,77	11,64	11,25	14,99	15,06
Nd	20,60	50,20	14,90	50,70	48,50	66,20	65,00
Sm	6,15	11,69	3,20	12,14	11,37	15,34	15,02
Eu	1,59	2,27	0,73	2,86	2,70	3,32	3,29
Gd	8,93	11,83	3,13	13,58	12,53	14,21	16,19
Dy	13,95	12,59	4,40	17,28	16,06	12,38	20,36
Ho	2,83	2,26	0,88	3,34	3,09	2,10	3,93
Er	9,55	6,79	3,05	10,67	9,92	6,02	12,29
Yb	10,73	6,92	3,69	11,49	10,74	6,05	12,38
Lu	1,70	1,07	0,61	1,81	1,71	0,94	1,90
Eu/Sm	0,26	0,19	0,23	0,24	0,24	0,22	0,22

Table 2.-Contenidos en T. R. de la magnetita.

Table 2.-REE contents of the magnetite.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1</sup>	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P. F. 2
	(Wt %)										
LAT-8	4,11	0,17	1,42	91,89	0,46	0,02	0,59	0,1	0,38	0,72	0
V-19	5,5	0,13	1,68	91,24	0,41	0,05	0,1	0,05	0,4	0,33	0
SM-7	8,26	0,85	2,98	82,04	1,3	0,06	0,46	0,03	0,67	0,92	2,07
SM-18	4,38	0,27	2,79	87,54	0,59	0,06	0,48	0,1	0,49	0,88	1,94
	(ppm)										
LAT-8	808	188	28	8	16	319	109	<5	721	0,26	
V-19	38	540	28	6	7	120	359	<5	859	0,08	
SM-7	38	77	31	16	7	161	116	<5	594	0,27	
SM-18	38	101	27	10	19	378	112	<5	780	0,25	

(1) Total de Fe como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2) Pérdida al fuego a 950°C

Tabla 1.- Composición química de la magnetita.

Table 1.- Chemical composition of the magnetite.

$f\text{O}_2$ , la  $f\text{S}_2$  así como su T de formación en base a los geotermómetros de Cathelineau y Nieva (1985), Walshe y Salomon (1981), Walshe (1986) y Cathelineau (1988). Los resultados obtenidos en base a la fórmula estructural de Walshe (1986) están recogidos en la Tabla 5, donde se observa que la T de equilibrio varía de 234°C en la zona de Santa Ana a 312°C en la de Villarino, el  $\text{log } f\text{O}_2$ , en el caso de la existencia de equilibrio entre la magnetita y el cuarzo de -36 a -31,4 respectivamente y el  $\text{log } f\text{S}_2$ , en el mismo supuesto, de -11,9 a -9,8 para las dos T señaladas respectivamente. Con el objeto de contrastar estos resultados, se utilizó también el geotermómetro A1 (IV)-T de Cathelineau y Nieva (1985), con las correcciones introducidas recientemente para el A1 (IV) por Zang y Fyfe (1995), obteniéndose unas T comprendidas entre 208°C (Zona de Vivinera) y 270°C (Zona de Villarino) siendo la T

media de 246°C (Tabla 5). Las T obtenidas mediante los dos geotermómetros son muy similares y son equiparables a las del metamorfismo que afectó a la zona durante la Orogenia Hercínica.

Los resultados obtenidos se han proyectado en los diagramas:  $\text{Log } f\text{O}_2\text{-Log } f\text{S}_2$ , en el que están representados los campos de estabilidad de los diferentes minerales de Fe a 25°C (Garrels y Christ, 1965) y a 325°C (Gole, 1980) y el límite magnetita-hematitas a 300°C (Helgeson *et al.*, 1969) y el de  $\text{Log } f\text{O}_2\text{-T}$  de Frost (1991). En ellos se observa que los puntos representativos de las muestras estudiadas se encuentran en el campo de estabilidad de la magnetita (Figs. 4A y B).

Conclusiones

Teniendo en cuenta todas las características y consideraciones anteriormente expuestas, se puede concluir que tanto la magnetita como la clorita de las "ironstones" de Zamora, de origen mayoritariamente metamórfico, se han formado bajo las siguientes condiciones: T (265 ó 246°C),  $\text{Log } f\text{O}_2$  (-33,9) y  $\text{Log } f\text{S}_2$  (-10,9).

Agradecimientos.

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de Investigación N° PB91-0563 subvencionado por la D.G.I.C.Y.T. (M.E.C.).

Referencias

Bailey, S. W. (1980). *Clays Clay Miner.*, 28: 73-78.  
 Bayliss, P. (1975). *Can. Mineral.*, 13: 178-180.  
 Brindley, G. W. (1982). *Clays Clay Miner.*, 30: 153-155.  
 Cathelineau, M. (1988). *Clay Miner.*, 23: 471-485.  
 Cathelineau, M., Nieva, D. (1985). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91: 235-244.  
 Evensen, M.N., Hamilton, P. y O'Nions, R.K. (1978). *Geochim. Cosmochim. Acta*,

42:1199-1212.

Fernández, A. (1994). *Tesis Doctoral*. Univ. Salamanca. 340 p.  
 Frietsch, R. (1970). *Sveriges Geol. Unders. Arsbok*, 64: 1-136.  
 Frost, B. R. (1991). In: *Oxide minerals. Reviews in Mineralogy*, 25: 1-9.  
 Fryer, B. J. (1977). *Geochim Cosmochim Acta*, 41: 361-367.  
 Garres, R.M. y Christ, C.L. (1965). Solutions, minerals, and equilibria. *Harper & Row*, 450p  
 Gebauer, D., Martínez-García, E. y Hepburn, C. (1993). *Annual meeting of the Geological Society of America. Boston*.  
 Gole, M. J. (1980). *Amer. Miner.*, 65: 8-25.  
 Gutiérrez-Marco, J. C., Lunar, R. y Amoros, J.L. (1984). *Actas I Congr. Esp. Geol. II*, 501- 525.  
 Helgeson, H. C., Brown, T. H. y Leeper, R. H. (1969). *Handbook of Theoretical Activity Diagrams Depicting Chemical Equilibria in Geologic Systems Involving an Aqueous Phase at One Atm and 0° to 300° C. Freeman, Cooper & Company*, 253 p.  
 Julivert, M., Fontbote, J.M., Ribeiro, A. y Nabais Conde, L.E. (1972). *Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares a escala 1: 1.000.000*. IGME, Madrid  
 Lunar, R. (1991). En: *Yacimientos minerales. Ed. Centro de Estudios R. Areces*. 450-473.  
 Walshe, J. L. Solomon, M. (1981). *Econ. Geol.*, 76: 246-284.  
 Walshe, J.L. (1986). *Econ. Geol.*, 81:681-703.  
 Wiewióra, A. y Weiss, Z. (1990) *Clay Minerals*, 25:83-92.  
 Wildeman, T. R. y Haskin, L.A. (1973). *Geoshim. Cosmochim. Acta*, 37(3): 419-438.  
 Zang, W., Fyfe, W. S. (1995). *Mineral. Deposita*, 30-1: 30-38.

		$\delta^{18}O$
Latedo	(n=2)	3,75
Villarino	(n=1)	3,6
San Mamed	(n=2)	4,5
Santa Ana	(n=2)	8,6
Vivinera	(n=1)	7,4
Cerezal	(n=1)	8,2

### n: N° de muestras

Tabla 3.-  $\delta^{18}O_{SMOW}$  de la magnetita.

Table 3.-  $\delta^{18}O_{SMOW}$  of the magnetite.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>2</sup>	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr	V
n = 15 (1)	23,75	0,05	19,84	37,49	5,33	0,23	0,04	0,01	0,19	401	1123
	Proporciones atómicas en base a 28 oxígenos										
n = 15	Si	Al(IV)	Al(VI)	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Mn	Vacancia				
	5,45	2,55	2,82	7,19	1,81	0,04	0,13				

(1) n: número de análisis (Fernández, 1994)

(2): Total de Fe como FeO

Tabla 4.- Composición química media de la clorita

Table 4.- Average chemical composition of the chlorite

		T (°C) <sup>1</sup>	log fO <sub>2</sub>	log fS <sub>2</sub>	T (°C) <sup>2</sup>	
Latedo	n=4	251	-34,6	-11,2	n= 4	247
Villarino	n=2	312	-31,4	-9,8	n= 2	270
San Mamed	n=5	264	-33,6	-10,7	n= 8	248
Santa Ana	n=4	234	-36,0	-11,9	n= 5	239
Vivinera					n= 1	208
Media		265	-33,9	-10,9	Media	246

(<sup>1</sup>) T (°C) según geotermómetro de Walsh (1986);

(<sup>2</sup>) T (°C) según geotermómetro de Cathalineaú y Nieva (1985)

Tabla 5.- T. log fO<sub>2</sub> y log fS<sub>2</sub> de formación de la chamosita.

Table 5.- T. log fO<sub>2</sub> and log fS<sub>2</sub> of the chamosite formation.