

$\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros silúricos tipo "sedex" de Latedo-Sejas de Aliste (Zamora, España)

$\delta^{34}\text{S}$ of the "sedex" type Silurian sulphides of Latedo-Sejas de Aliste (Zamora, Spain)

S. M. Timón Sánchez; M. C. Moro Benito y A. Fernández Fernández (*).

(*) Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias. Univ. Salamanca. 37008 Salamanca.

ABSTRACT

The sulphides of Latedo-Sejas are mainly constituted of pyrite-pyrrhotite and, on the basis of their textural and structural characteristics, two mineralogical stages have been differentiated: syn-diagenetic and/or metamorphic (before or syn-phase 1) and syn-phase 3. The mineralization is associated to two processes of alteration: carbonatization and chloritization. Owe to $\delta^{34}\text{S}$ values, a biogenic origin can be attributed to these sulphides with greater hydrothermal contamination in Latedo. The changes in $\delta^{34}\text{S}$ values are due to the transit from a deep anoxic to another shallow and coastal environment in the sedimentary basin.

Key words: $\delta^{34}\text{S}$, sedimentary sulphides, Silurian, Zamora.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1535-1538
ISSN: 0213683X

Introducción

En las investigaciones que se están llevando a cabo, cuyo objetivo fundamental es el estudio de las mineralizaciones fosfatas asociadas a las series silúricas de la Península Ibérica, se han reconocido y estu-

diado los sulfuros de Fe (Zn y Cu) asociados al Silúrico inferior de la zona de Latedo-Sejas de Aliste (Zamora).

Estas mineralizaciones, dado el escaso desarrollo que parecen presentar, no tienen por el momento interés económico, sin embargo, su estudio es importante para el co-

nocimiento metalogénico global de las series silúricas. No afloran en superficie o por lo menos, hasta el momento, no han sido reconocidas. Su estudio se ha llevado a cabo en cinco sondeos mecánicos de testigo continuo, realizados de 1982 a 1985, dentro del Proyecto de Investigación "Samir de los Caños", por el Instituto Tecnológico y Geominero de España (ITGE), Promotora de Recursos Naturales (PRN) y Billinton Española S.A. (BESA). Anteriormente, estas mineralizaciones han sido estudiadas desde un punto de vista geológico y mineralógico por Timón (1995) y Timón *et al.*, (1996).

El objetivo de este trabajo es describir las características isotópicas de estos sulfuros, las diferencias existentes entre los valores de la $\delta^{34}\text{S}$ de Latedo y Sejas de Aliste y la evolución de estos valores dentro de la secuencia sedimentaria que permitan discutir, junto con otros parámetros mineralógicos y químicos, la naturaleza de los fluidos mineralizadores e interpretarlos desde un punto de vista genético.

Situación y geología de la zona

Los sulfuros de Fe (Zn y Cu) de Latedo y Sejas de Aliste se encuentran interstratificados en los materiales silúricos de la región centro-occidental de la provincia de Zamora, geológicamente denominada "Sinforme de Alcañices" (Martínez García, 1973). Estos materiales de naturaleza vol-

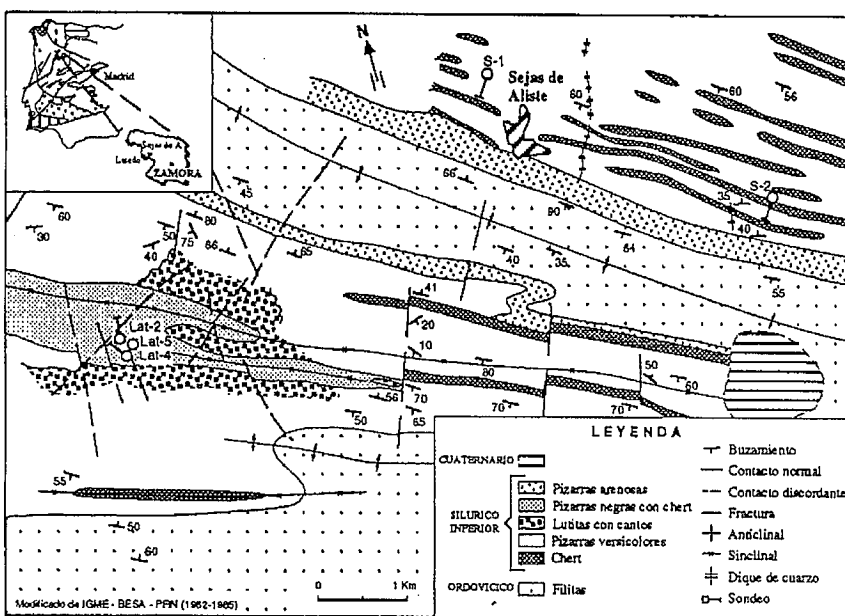


Fig.1. Esquema geológico de la zona Latedo-Sejas de Aliste con la situación de los sondeos mecánicos realizados.

Fig.1. Geological schema of Latedo-Sejas de Aliste zone with the situation of the mechanical sounding.

canosedimentaria presentan gran variedad de litologías (Fig. 1). A partir de las columnas litoestratigráficas de los sondeos mecánicos realizados en la zona se determinó que la serie silúrica encajante de los sulfuros estudiados corresponde a una alternancia de pizarras negras, pizarras grises, pizarras areno-limosas, calizas, epiclastitas, tobas, filitas, argilitas y meta-andesitas afectada por dos fases de deformación hercínicas: la F1 que es subparalela a la So, genera la orientación preferente de los minerales dando lugar a una verdadera esquistosidad de flujo, mientras que la F3 produce una esquistosidad de crenulación.

La correlación litoestratigráfica efectuada en los dos sondeos de Sejas y en los tres de Latedo ha definido una línea de correlación que separa dos cuerpos litológicos: uno superior que, excepto en Sejas 2, se identifica en todos los sondeos y está constituido por pizarras negras que hacia el E pasan a pizarras grises con niveles de calizas, tobas y metalimolitas intercalados y otro inferior, constituido por filitas, argilitas, pizarras grises y metavulcanitas con numerosas interdigitaciones entre si, identificables sólo en los dos sondeos de Sejas (Figs. 2, 3 y 4). En consecuencia, en ambas zonas se produjo una sedimentación de tamaño de grano muy fino existiendo, en la zona de Sejas, unas condiciones de mayor inestabilidad como indican los abundantes cambios laterales de facies existentes y en Latedo, de mayor estabilidad por la mayor acumulación de materia orgánica y de sulfuros que en ella se producen.

En estas rocas y en estrecha asociación con los niveles mineralizados se han diferenciado dos tipos de alteración: cloritización y carbonatización. En el primer caso, la clorita se encuentra formando agregados laminares de color grisáceo orientados según la S1 y crenulados según la S3. Diferentes análisis químicos semicuantitativos, mediante el microscopio electrónico de barrido con analizador de energía dispersiva acoplado (M.E.B. y E.D.X.), fueron efectuados para su caracterización química, determinándose que ésta es muy variable (Tabla 1): así, el SiO₂ varía de 26,97 a 35,27%, el Al₂O₃ de 20,6 a 30,58%, el FeO de 0 a 24,92% y el MgO de 13,2 a 29,54%. Con estos resultados se calculó su fórmula estructural en base a 14 cationes determinándose según la nomenclatura recomendada por el Comité Internacional (Bayliss, 1975 y Bailey, 1980) que las cloritas estudiadas tienen una composición intermedia entre la del clinocloro y la chamosita.

Y en el segundo tipo de alteración se observa que la caliza encajante, de tipo micrítico-esparítico, presenta zonas recrystalizadas y mineralizadas que corresponden a dolomita y

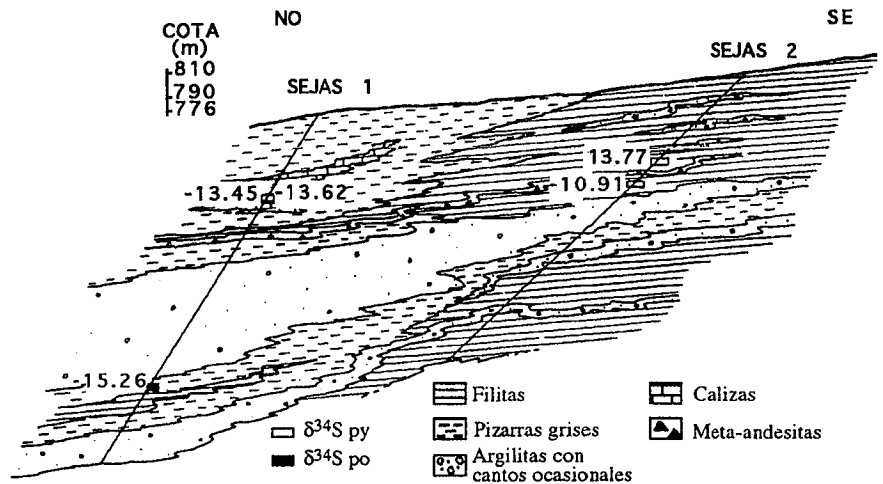


Fig.2. Correlación litoestratigráfica esquemática de los sondeos de Sejas de Aliste.

Fig.2. Schematic lithostratigraphic correlation of Sejas de Aliste drill holes.

siderita. Tanto en la cloritización como en la carbonatización se diferencia una fase pseudo-concordante con la estratificación y asociada a los lechos de sulfuros sin-diagenéticos crenulados y otra, discordante y posterior que corresponde a la removilización de la anterior. En ocasiones, se observa como la siderita engloba a los niveles dolomíticos lo que junto con la existencia de cloritas zonadas, con núcleos magnésicos y bordes férricos, indica que la sideritización es un proceso posterior a la dolomitización.

La mineralización

La mineralización está constituida por pirita y pirrotina esencialmente y, de forma accesorio por calcopirita, esfalerita y arsenopirita. Estos sulfuros se presentan en lechos de po-

tencia milimétrica a centimétrica interestratificados en los metasedimentos silúricos y, en ellos se han diferenciado, teniendo en cuenta sus características texto-estructurales, dos fases mineralógicas una, sindiagenética y/o metamórfica (pre o sin F1) y otra posterior, sin F3. En la primera, los sulfuros pueden haberse formado antes o al mismo tiempo que la F1 ya que corresponden a niveles paralelos a la So, posteriormente orientados y crenulados por la F3. La mineralización sin F3 corresponde a agregados de sulfuros orientados según la esquistosidad de crenulación que proceden probablemente de una removilización de la anterior.

La pirita se presenta con formas framboidales aisladas o constituyendo agregados, o bien, en cristales idiomorfos o subidiomorfos. En ellas, las texturas en atolón son muy frecuentes como consecuencia de la recrystalización.

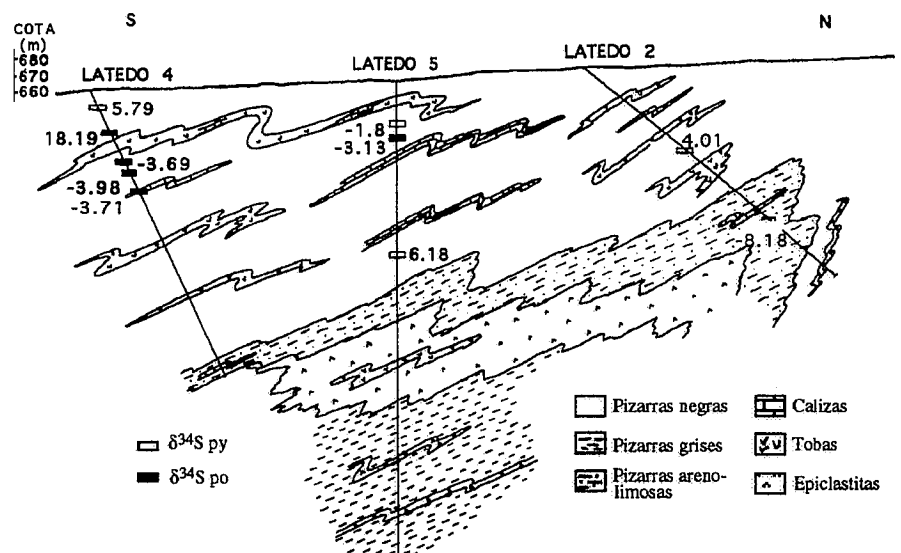


Fig.3. Correlación litoestratigráfica esquemática de los sondeos de Latedo.

Fig.3. Schematic lithostratigraphic correlation of Latedo drill holes.

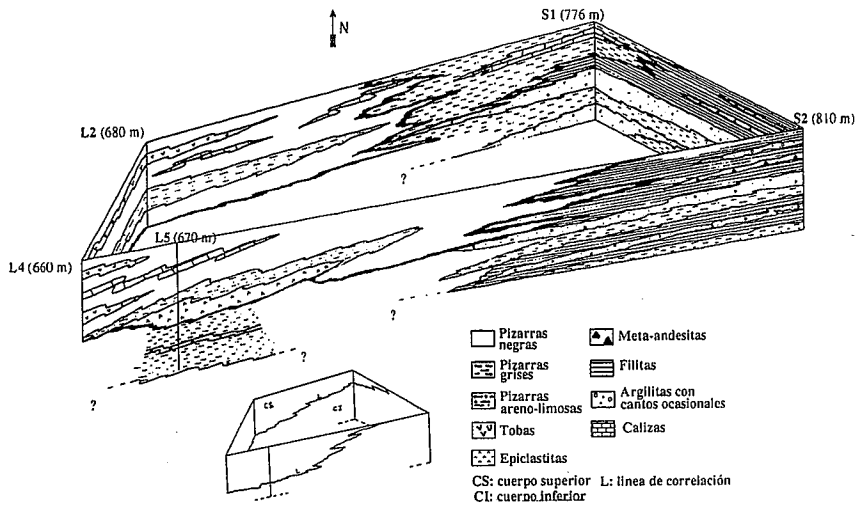


Fig.4. Panel de correlación litoestratigráfica de las zonas de Latedo y Sejas de Aliste.

Fig.4. Panel of lithostratigraphic correlation between Latedo and Sejas de Aliste zones.

Muestras (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO
Sej 1-2 c3	34,44	25,00	0,00	29,54
Sej 2-6 c3 (b)	31,01	20,60	20,6	15,66
Sej 2-6 c3 (c)	33,29	22,33	8,91	23,64
Lat 4-7 c1	30,71	24,46	14	19,86
Lat 4-11 c1	26,97	23,86	24,9	13,22
Lat 4-11 c2	31,80	25,85	13,9	17,02
Lat 5-2 c1	35,27	30,58	7,19	15,93

Nº de átomos en base a 14 cationes

Muestras	Si	Al(IV)	Al(VI)	Fe	Mg
Sej 1-2 c3	3,07	0,93	1,70	0,00	3,92
Sej 2-6 c3 (b)	3,10	0,90	1,53	1,72	2,33
Sej 2-6 c3 (c)	3,12	0,88	1,59	0,70	3,30
Lat 4-7 c1	2,95	1,05	1,71	1,12	2,84
Lat 4-11 c1	2,76	1,24	1,64	2,13	2,02
Lat 4-11 c2	3,04	0,96	1,96	1,11	2,43
Lat 5-2 c1	3,20	0,80	2,47	0,55	2,15

Tabla 1.- Composición química de la clorita

Table 1.- Chlorite chemical composition

zación de la pirita framboidal durante la diagénesis. La pirrotina se presenta normalmente en agregados masivos y, al igual que la pirita, determina lechos paralelos a la So que están normalmente crenulados por la F3. El resto de los sulfuros identificados: esfalerita, calcopirita y arsenopirita se encuentran diseminados en estos lechos.

Isótopos de S

Las muestras de pirita y pirrotina analizadas isotópicamente se tomaron de muro a techo en cada uno de los sondeos (Figs.2 y 3). La Tabla 2 recoge los valores de la $\delta^{34}\text{S}$ ‰ (CDT) de estos sulfuros poniéndose de manifiesto los siguientes aspectos:

Los valores de la $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros estudiados presentan una gran dispersión, variando de +18.2 a -15.3‰. Al mismo tiempo, se observa una tendencia generalizada hacia el empobrecimiento en el isótopo pesado, que permite atribuir mayoritariamente al azufre un origen biogénico (Ohmoto, 1972, Nielsen, 1979 y Ohmoto y Rye, 1979).

Por otra parte, los valores de la $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros de Sejas y Latedo muestran entre sí algunas diferencias. Así, mientras en los de Sejas el valor medio de la $\delta^{34}\text{S}$ es de -13.3 en los de Latedo es de -4.1. En este sentido, Ohmoto (1986) puso de manifiesto que en las $\delta^{34}\text{S}$ de los depósitos sedex está presente por un lado, el S de los sulfuros biogénicos y por otro, el S de los sulfuros hidrotermales. Además, mientras el S biogénico se fija en la pirita, el S hidrotermal lo hace en la esfalerita, la galena y también en la pirita. En las mineralizaciones estudiadas debido al tamaño microscópico de la esfalerita y la calcopirita y a lo accesorio de las mismas no fue posible separarlas y como consecuencia no se ha podido probar este hecho. Por consiguiente si es así, en la zona de Latedo, como los valores están más enriquecidos en el isótopo pesado, existió probablemente una mayor contaminación hidrotermal. No obstante, es bien conocido que el pH de un fluido mineralizado y la proporción de las especies oxidadas y reducidas son muy importantes a la hora de interpretar los datos de la $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros Ohmoto, 1972. Así, a un pH=5, el S disuelto es H_2S no disociado, mientras que a un pH=9, el S disuelto es H_2S completamente disociado. Como en el primer caso concentra en ^{32}S en relación al segundo, un incremento en el pH conlleva un incremento en el $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros precipitados. Por otra parte, un incremento en la $f\text{O}_2$ tiene en la $\delta^{34}\text{S}$ un efecto mucho mayor debido al fuerte fraccionamiento isotópico existente entre el sulfato y el sulfuro.

Por último, en los sondeos de Sejas y mayoritariamente en los de Latedo se observa, de muro a techo, cierta tendencia al enriquecimiento en el isótopo pesado (Figs.2 y 3).

Ohmoto y Rye (1979) mantienen que la $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros sedimentarios depende, además de los factores ya expuestos, de la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato marino, del efecto isotópico cinético asociado a la reducción bacteriana y de si el sistema es abierto o cerrado con respecto al sulfato. Se sabe que un sistema es abierto cuando el ritmo de la reducción del sulfato es más lento que el de la entrada de este al sistema, situación que corresponde a cuencas eufónicas profundas en las que los valores de la $\delta^{34}\text{S}$ son inferiores a la del sulfato marino. En cambio, un sistema se considera cerrado, cuando la reducción del sulfato es más rápida que su aporte, situación que corresponde a cuencas poco profundas en las que el aligeramiento de la $\delta^{34}\text{S}$ es menor que en un sistema abierto. Por lo tanto, los cambios observados hacia valores más positivos en la $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros estudiados de muro a techo de la serie mineralizada se deben probablemente, al tránsito, en la cuenca de sedimentación de un medio profundo anóxico a otro más somero y costero (Figs. 2 y 3).

Conclusiones

Los valores de la $\delta^{34}\text{S}$ de las pirritas y pirrotinas analizadas sugieren para el S un origen biogénico. Las diferencias existentes entre los valores de Sejas y Latedo se deben probablemente a una mayor contaminación hidrotermal en este último y también, a que el pH de los fluidos mineralizados sería ligeramente más básico que en Sejas. La evolución hacia valores más positivos a techo de la serie se debe al paso de un medio marino profundo y anóxico a otro más somero y costero.

Todos estos datos y consideraciones isotópicas expuestas junto con otras de naturaleza mineralógica y química descritas por Timón *et al.*, (1996) confirman la naturaleza exhalativa sedimentaria de la mineralización estudiada. Así, los sulfuros de Fe se habrían formado en una cuenca sedimentaria caracterizada por una importante acumulación de materia orgánica y una cierta inestabilidad tectónica ocasional. Durante la diagénesis y/o el metamorfismo, se produjo la removilización y recristalización de los sulfuros y la cloritización y sideritización descritas. Los elementos: Fe, Zn y Cu fueron probablemente aportados a la cuenca por focos exhalativos hidrotermales en base a las características y naturaleza de la serie y sobre todo, de acuerdo con Moro *et al.*, (1994 y 1995), a la coexistencia de mineralizaciones de Ba, P y Mn, interpretadas por estos autores como de origen exhalativo sedimentario.

Sondeo	Muestra	Descripción	$\delta^{34}\text{S}$ (CDT)
Sejas 1	n° 1-10	po (lechos)	(-13.6)
	n° 1-10'	po (lechos)	(-13.4)
	n° 1-4	po (nódulos)	(-15.3)
Sejas 2	n° 2-4	py (lechos)	13.8
	n° 2-6	py (lechos)	(-10.9)
Latedo 2	n° 2-6	py (nódulos)	4.0
	n° 2-9	py (vetas)	(-8.2)
Latedo 4	n° 4-2	py (nódulos)	5.8
	n° 4-4	py (lechos)	18.2
	n° 4-7	po (lechos)	(-3.7)
	n° 4-6	po (lechos)	(-3.9)
	n° 4-10	po (lechos)	(-3.7)
Latedo 5	n° 5-4	py (lechos)	(-1.8)
	n° 5-6	po (nódulos)	(-3.1)
	n° 5-17	py (lechos)	6.2

Tabla 2.- $\delta^{34}\text{S}$ de la pirita y pirrotina

Table 2.- $\delta^{34}\text{S}$ of pyrite and pyrrhotite

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto de Investigación de la D.G.I.C.Y.T. n° PB 91-0563.

Referencias

- Bailey, S.W. (1980). *Clays Clay Miner.*, 28:73-78.
 Bayliss, P. (1975). *Can. Mineral.*, 13: 178-180.
 Martínez García, E. (1973). *Stud. Geol. Salamant. Univ. Salamanca*, 5: 7-106.
 Moro, M. C.; Pérez Del Villar, L. y Cembranos, M.L. (1994). In: *Metallogeny of Collisional Orogens*. Selman, Kampf & Moller (eds). Czech Geological Survey, 376-382.

- Moro, M.C.; Fernández, A.; Cembranos, M.L. y Timón S.M. (1995). Pasava, Kribeš y Zák (eds.). In: *Mineral Deposits*. Czech Geological Survey. 961-965.
 Nielsen, H. (1979). In: *Lectures in isotope geology*. E. Jäger, y J.C. Hunziker (eds.). Springer-Verlag, Berlin, 283-310.
 Ohmoto, H. (1972). *Econ. Geol.*, 67: 551-578.
 Ohmoto, H. y Rye, R.O. (1979). In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. H.L. Barnes (ed.). John Wiley and Sons, New York, 509-561.
 Ohmoto, H. (1986). *Amer. Mineral.*, 16:491-559.
 Timón, S.M. (1995). Tesis de Licenciatura. Univ. Salamanca. 96 pp.
 Timón, S.M., Moro, M.C. y Fernández A. (1996). *Bol. Geol. Min.*, 106-6: 543-558.