

A POSSIBLE SYNSEDIMENTARY ORIGIN FOR THE CALA MAGNETIC IRON ORES (WESTERN SIERRA MORENA). A THERMODYNAMICAL MODEL\*)

POR

BENJAMÍN CALVO PÉREZ\*\*)

ABSTRACT

The Magnetic Metallogenic Province of southwestern Spain has a large number of iron mines, in which magnetite and pyrite are the main ores. The largest of these mines, the Cala Mine, is placed in a Lower Cambrian environment, in the contact between a granitic apophysis and limestones. As a result, an important zone of skarn rocks (bearing pyroxene, amphiboles, garnet, epidote, etc.) is formed, and dealing with these rocks are the main stratiform orebodies.

There is an old discussion about the origin of the mineral deposits. Some authors believe in a sedimentary genetic type, while others propose a contact-pneumatolitic process, related with the granitic stock.

In this paper we try to prove that a primary sedimentary origin is possible for the magnetite. So, we discuss three points:

- The environment of the possible deposition, that was a shallow sea, low energy and closed environment, with a high degree of elementary life.
- The most probable atmosphere in the Cambrian time, with which the superficial waters would be in equilibrium.
- The theoretical, thermodynamical model related with the precipitation of iron ores in this environment.

As a conclusion, the simultaneous sedimentation of magnetite and pyrite can be theoretically proved, and the possible variations of temperature, partial pressure of CO<sub>2</sub>, Eh and pH are also considered.

Some interesting considerations about the Precambrian Banded Iron Formations, and their possible origin in an anoxic atmosphere are also provided in this paper.

RESUMEN

La Provincia Metalogénica de Menas Magnéticas del Suroeste de la Península Ibérica tiene un gran número de minas de hierro, en las que la mineralización principal e compone de magnetita y pirita. La mayor de ellas, la mina de Cala, se encuentra en el Cámbrico Inferior, en contacto entre una apófisis granítica y calizas. Se forma así una amplia zona de rocas de skarn (con piroxeno, anfíboles, granate, epidota, etc.). En contacto con estas rocas se hallan los principales cuerpos mineralizados, que son estratiformes.

Existe una antigua polémica sobre el origen de este yacimiento. Algunos autores propugnan un origen sedimentario, y otros una génesis debida a procesos neumatolíticos de contacto, en relación con la apófisis granítica.

En la comunicación que se presenta se trata de probar que es posible un origen primitivo sedimentario para la magnetita. Se consideran, pues, tres aspectos:

- El medio de la posible deposición, que era un mar somero, de baja energía, cerrado, y con un alto grado de vida elemental.
- La atmósfera que probablemente existiría durante el Cámbrico, con la cual las aguas superficiales estarían en equilibrio.
- El modelo termodinámico teórico referido a la precipitación de hierro en este medio.

Puede demostrarse, en conclusión, la posibilidad de precipitación simultánea de magnetita y pirita, considerándose también el efecto de la posible variación en ciertos intervalos de temperatura, presión parcial de CO<sub>2</sub>, Eh y pH.

También se esbozan algunas interesantes consideraciones sobre el posible origen en atmósfera anoxigénica de las Formaciones de Hierro Precámbricas.

INTRODUCCION

La provincia metalogénica de menas magnéticas del Suroeste de España comprende numerosos yacimientos de magnetita pirita-calcopirita, y otros óxidos y sulfuros, que se distribuyen de forma irregular por las provincias de Huelva, Sevilla y Badajoz. Desde un punto de vista geológico, dos características aparentemente contradictorias son comunes a estos yacimientos: el hecho de encontrarse siempre en niveles carbonatados pertenecientes al Cámbrico Inferior, y la asociación común con rocas intrusivas posteriores (hercínicas) de carácter ácido o intermedio. Estos dos hechos han dado pie a las dos hipótesis más comunes en cuanto a la génesis de estos yacimientos: la hipótesis sinsedimentaria,

según la cual la mineralización se habría formado singenética con las calizas del Cámbrico Inferior, debida o no a procesos exhalativos volcánicos submarinos, y la hipótesis epigenética, que explicaría dicho origen por fenómenos metasomáticos debidos a las intrusiones posteriores.

El yacimiento de Cala se encuentra en el Norte de Huelva, cercano al límite de Sevilla y Badajoz, en las calizas dolomíticas del Cámbrico Inferior que se integran en el borde Sur del anticlinorio Olivenza-Monesterio. Pertenece, desde luego, a la provincia metalogénica citada, aunque tiene algunas características distintivas, tales como el mayor volumen de mineral (60 millones de toneladas de magnetita, un volumen relativamente alto para un yacimiento de tipo skarn) y el hecho de que los lechos de magnetita se encuentran intercalados en las calizas y más bien a techo de las mismas, y no a muro, como sucede con los demás yacimientos.

El trabajo que presentamos tiene un carácter eminentemente teórico, y en él se trata de buscar apoyo a la hipótesis

\*) In Spanish. Only title and Abstract in English.

\*\*) Dr. B. Calvo Pérez, c/o Geoprin S.A., Alonso Cano, 85, Madrid 3, España.

sinsedimentaria, que nos parece, por criterios geológicos, puede tener viabilidad.

Se trata, en efecto, de aplicar criterios termodinámicos a la precipitación de minerales de hierro en medios que trataremos de asimilar a los supuestos existentes en el Cámbrico Inferior, en Cala.

Es necesario constatar que este tipo de estudios termodinámicos no puede demostrar nada positivo, y solamente aporta datos sobre la posibilidad de que los fenómenos hayan sucedido con arreglo a un modelo preestablecido.

La primera parte del estudio se refiere a las condiciones físicas y químicas existentes en el Cámbrico Inferior, obtenidas a partir de estudios llevados a cabo por varios investigadores. En la segunda parte se utiliza el programa VODAM (Santoma, 1972), para obtener respuesta a determinadas hipótesis verosímiles sobre precipitación química de minerales de hierro en los medios definidos en la parte primera.

## CARACTERISTICAS DE LA ATMOSFERA CAMBRICA

En la atmósfera primordial debió predominar el hidrógeno, que rápidamente se combinó para formar agua, amoníaco y metano. El oxígeno libre existiría sólo como elemento traza. La desaparición del hidrógeno a lo largo de los tiempos precámbricos habrá llevado a un cambio gradual de composición. El efecto más profundo fue, sin duda, la aparición de organismos unicelulares, con propiedad de realizar la función fotosintética. Esto habrá llevado a un lento y progresivo enriquecimiento de la atmósfera en oxígeno libre, enriquecimiento que la simple acción de la radiación ultravioleta sobre el vapor de agua no habría podido suministrar, ya que la posterior transformación de las moléculas de oxígeno en ozono habría autoregulado la reacción (efecto Urey).

Se suele admitir la existencia de dos niveles críticos en la evolución posterior de la atmósfera. El primero correspondería a la aparición de los primeros organismos pluricelulares, a principios del Cámbrico; amplios estudios iniciados por Pasteur y seguidos por otros muchos investigadores en el último siglo han permitido fijar el nivel de oxígeno necesario para este cambio en una centésima parte del oxígeno actual, es decir, aproximadamente un 0,2 % en volumen sobre el total de la atmósfera. Se ha calculado que en este momento haría falta un espesor de lámina de agua de 0,30 metros para eliminar la radiación ultravioleta mortal para todo organismo. Progresivamente la creación de oxígeno libre daría lugar a un mayor contenido de ozono en la atmósfera, y se llegaría al momento en que serían posibles los primeros organismos de respiración aéreos. Este es el tiempo de segundo nivel crítico, correspondiente a finales del Silúrico, con un contenido en oxígeno libre en la atmósfera de un 2% aproximadamente (Sylvester-Bradley, 1975; Berkner y Marshall, 1975).

En cuanto al CO<sub>2</sub>, su contenido disminuyó mucho a lo largo del Precámbrico. Casi todos los autores coinciden en creer que su contenido en el Cámbrico era algo superior al actual, sin sobrepasar el 0,316 %, límite que corresponde, según Langmuir (1969) y Eugster e Ming Chou (1973) a la precipitación de carbonatos. Tal vez ésta sea la explicación de

las masivas formaciones ferríferas tipo 'Algoma', únicas entre las Formaciones Precámbricas en las que se observa abundancia de carbonatos.

Después de lo expuesto, se dispone de una idea bastante aproximada de lo que debían ser los ambientes de meteorización y sedimentación durante el Cámbrico. Esta idea se puede representar en los siguientes puntos:

a) Durante el Cámbrico existían tres ambientes bien diferenciados. El primero comprendía todo el espacio subaéreo, aguas de los ríos y lagos someros. El segundo comprendía las aguas semiprofundas de mares y lagos (entre 0,5 m y el máximo alcance de la radiación visible en las aguas). El tercero abarcaba las aguas profundas, sin luz, y con escasa vida.

b) En el espacio subaéreo la atmósfera estaba compuesta esencialmente por nitrógeno (90-98%), oxígeno (2,1-10%), CO<sub>2</sub> (0,1-0,3%) algo de ozono y cantidades variables de vapor de agua. La intensa radiación ultravioleta impedía en este espacio cualquier forma de vida. El escaso oxígeno libre se empleaba rápidamente en la reacción con los elementos más oxidables (primeras capas o rojas (red beds) durante el Cámbrico).

c) En el espacio marino y lagunar semiprofundo se desarrollaba una vida elemental e intensa. Los organismos animales y vegetales flotantes eran en parte destruidos por el contacto con radiaciones ultravioletas de zonas superficiales. Los organismos fijos, sobre todo los de esqueleto calcáreo, se desarrollaban a favor de una elevada presión parcial de CO<sub>2</sub> y de una profundidad y luminosidad constante. La abundancia de algas verdes (Chlorophyceae) y azules (Cyanophyceae) favorecía la función clorofílica, desprendiendo oxígeno, que confería al conjunto un carácter progresivamente oxidante.

d) Por último, las aguas profundas, afóticas, poco influenciadas por el tipo de atmósfera de transición, tenía unas características similares a las que presenta en la actualidad: Aguas oscuras y poco oxigenadas, constantemente frías, y con desarrollo de la vida relativamente escaso. Ambiente reductor, que favorece la removilización y redisolución de los minerales de hierro precipitados.

## HIPOTESIS SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE LA CUENCA DE MINAS DE CALA EN EL MOMENTO DE SU FORMACION

Como es sabido, la mineralización de Cala está formada por una serie de capas irregulares en potencia y longitud, que se intercalan con apariencia concordante en calizas dolomíticas del Cámbrico Inferior, junto a una apófisis granítica-granodiorítica de pequeña extensión, que ha dado lugar a una notable aureola de metamorfismo térmico.

Las calizas dolomíticas parecen tener un origen biogénico (Simon, 1939) y en ellas hemos podido encontrar algunos restos fósiles microscópicos de difícil clasificación y estructuras de algas.

Infrayacentes a estas 'calizas de Cañuelo' existen alternancias de grauwacas y pizarras, que constituyen las 'capas de Arroyomolinos'. A techo, una potente serie de margas arcillosas de colores verdosos y morados se conoce con el nombre de 'margas de las Herrerías'. Están datadas como pertenecientes a los tramos superiores del Cámbrico Inferior por

HIPOTESIS	T	pH	Eh	Fe	Mn	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	CO <sub>2</sub>
1	20	5,5	-0,25	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
2	20	6,5	-0,25	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
3	20	5,5	0	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
4	20	6,5	0	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
5	20	5,5	0,15	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
6	20	6,5	0,15	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
7	20	5,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
8	20	6,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
9	20	5,5	0,45	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
10	20	6,5	0,45	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
11	0	6,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
12	10	6,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
13	30	6,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,7</sup>
14	20	6,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-3,5</sup>
15	20	6,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-3,0</sup>
16	20	6,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,5</sup>
17	20	6,5	0,30	10	2,5	15	4,1	11	13	7,8	10 <sup>-2,3</sup>

NOTAS: Temperatura en grados centígrados. Eh en voltios. Contenidos iónicos en miligramos por litro. Presión parcial de CO<sub>2</sub> en atmósferas.

Tabla 1. Hipotesis de entrada en ordenador. Composición de aguas superficiales durante el Cámbrico.

R. y E. Richter (1940), a partir de restos de trilobites hallados por Schneider (1939).

El tipo de materiales, su situación en la serie y los restos biológicos que poseen parecen indicar que la formación de las calizas se llevó a cabo en medio marino, litoral de poca profundidad, influenciada en cuanto a intervalos de acidez y potencial redox por una atmósfera cuya composición ya se ha visto, rica en CO<sub>2</sub> y con una cantidad de oxígeno que estaba alrededor del 2-5 % del actual.

En base a todos estos datos se han confeccionado unas hipótesis de entrada en ordenador para el programa VODAM ya citado. El objeto es averiguar las fases solubles y precipitables de hierro, con lo que se puede establecer una aproximación a los mecanismos de meteorización y sedimentación químicas de minerales de hierro durante el Cámbrico. Siempre debe considerarse el importante factor que supone la ausencia de vida subaérea en este período.

En las hipótesis de entrada se consideran intervalos de variación de pH, Eh, presión parcial de CO<sub>2</sub>, temperatura, etc. En la Tabla 1 se indican los parámetros considerados en cada hipótesis para aguas superficiales. La Tabla 2 corresponde a las hipótesis referentes a aguas marinas, y en la 3 se contemplan los casos de aguas profundas, y ambientes volcánicos submarinos. En todos los casos se han considerado los coeficientes de actividad iónica iguales a la unidad, lo que permite asimilar las condiciones a las de dilución infinita. Esto es aproximadamente cierto para las hipótesis fluviales (1 a 17) e introduce un cierto error en las restantes. El cálculo de los coeficientes de actividad a aplicar podría hacerse con poca dificultad por la teoría de Debye-Hückel.

Hipótesis	T	pH	Eh	Fe <sup>++</sup>	Mn <sup>+++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	(SiO <sub>3</sub> ) <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
18	10	6,5	-0,25	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
19	10	7,5	-0,25	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
20	10	8,5	-0,25	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
21	10	6,5	0,0	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
22	10	7,5	0,0	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
23	10	8,5	0,0	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
24	10	6,5	0,25	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
25	10	7,5	0,25	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
26	10	8,5	0,25	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
27	10	6,5	0,50	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
28	10	7,5	0,50	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200
29	10	8,5	0,50	10	0,02	400	1.350	2.700	6,4	19.000	200

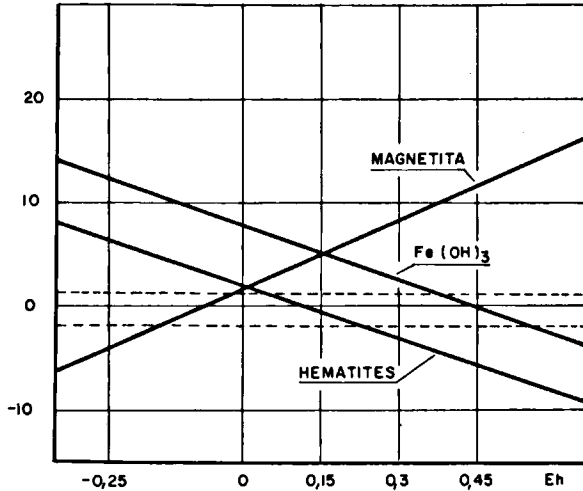
NOTA: T en grados centígrados. Eh en voltios. Contenidos iónicos en miligramos por litro.

Tabla 2. Hipotesis de entrada en ordenador. Composición de aguas marinas durante el Cámbrico.

HIPOTESIS	T	pH	Eh	Fe	Mg	Cl <sup>-</sup>	Mn	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>	Ca	SiO <sub>2</sub>
30	4	6,5	-0,4	10	2.700	19.000	2,5	2.700	100	800	2,7
31	4	7,5	-0,4	10	2.700	19.000	2,5	2.700	100	800	2,7
32	4	8,5	-0,4	10	2.700	19.000	2,5	2.700	100	800	2,7
33	20	3,5	-0,25	700	320	7.500	12	4.680	200	340	239
34	20	4,5	-0,25	700	320	7.500	12	4.680	200	340	239
35	20	5,5	-0,25	700	320	7.500	12	4.680	200	340	239
36	20	3,5	0	700	320	7.500	12	4.680	200	340	239
37	20	4,5	0	700	320	7.500	12	4.680	200	340	239
38	20	5,5	0	700	320	7.500	12	4.680	200	340	239

Tabla 3. Hipotesis de entrada en ordenador. Composición de aguas profundas y de ambiente volcanico submarino.

Δ log [Fe<sup>++</sup>]



Δ log [Fe<sup>++</sup>]

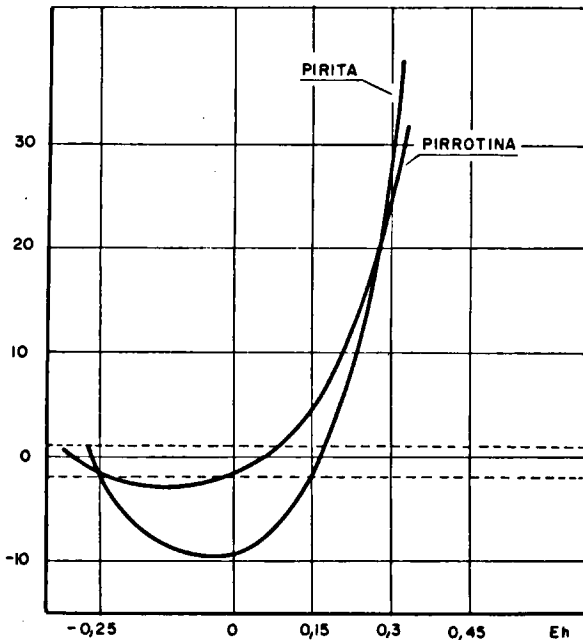


Fig. 1. Relaciones entre el Eh y el incremento de logaritmo de concentración en hierro necesario para precipitar los minerales que se indican en medio superficial. pH = 5,5. Temperatura = 20 °C. (Fe<sup>++</sup>) = 10 ppm.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos afectan a un gran conjunto de minerales, en concreto a los de hierro, y a todos los sulfatos, sulfuros, carbonatos y bicarbonatos.

En las figuras siguientes puede verse la interpretación gráfica de resultados relativos al hierro. Se toman en abscisas valores de Eh, en milivoltios, y en ordenadas, los incrementos de los logaritmos decimales de concentraciones de hierro, necesarios para precipitar, en las condiciones dadas, cada mineral. Las rectas horizontales por encima y por debajo del valor 0 indican los valores extremos de concentración en hierro, correspondientes a aguas naturales, es decir, el extremo superior corresponde a una concentración de hierro de 100 mg/l y el inferior a 0,1 mg/l.

La Figura 1 se refiere a las hipótesis 1, 3, 5, 7 y 9 (pH = 5,5). Una rápida interpretación indica:

- a) En ambiente reductor es posible la precipitación de hierro en forma de magnetita, pirita o pirrotina, incluso con concentraciones muy bajas en este metal. Se comprueba el pequeño campo de estabilidad de la pirrotina, que precisa además un exceso de azufre, para superar la precipitación de pirita.
- b) En ambientes próximos a los cámbricos superficiales, es posible la precipitación de hematites con bajas concentraciones de hierro. Esto puede explicar la formación de capas rojas (red beds).
- c) Las hipótesis 2, 4, 6, 8 y 10 (pH = 6,5), cuyos resultados no se han representado, muestran una distribución de fases muy similar a la expuesta, con las únicas diferencias de la mayor proximidad de los puntos de precipitación de hematites,

Δ log [Fe<sup>++</sup>]

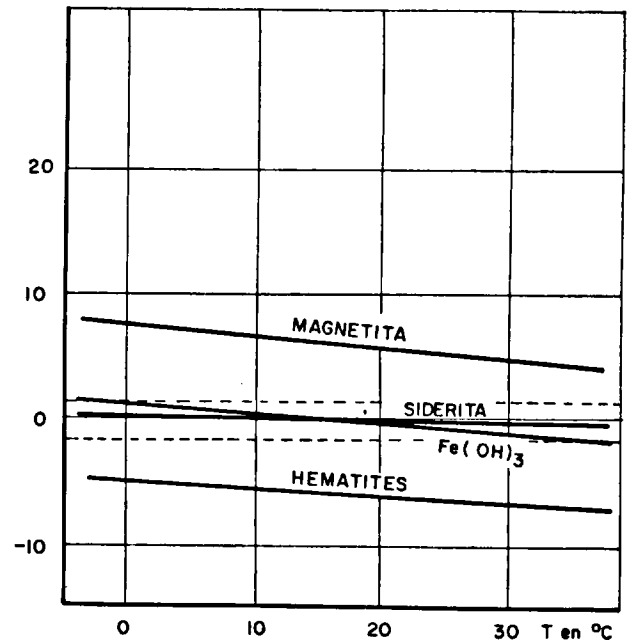


Fig. 2. Variación de la posibilidad de precipitación con la temperatura. Eh = 0,30 voltios. pH = 6,5. p<sub>p</sub> CO<sub>2</sub> = 10<sup>-2,7</sup>.

magnetita y siderita para un potencial redox nulo, y un campo de estabilidad de pirita en fase sólida más restringido.

La influencia de la temperatura de las aguas se considera en las hipótesis 11, 12 y 13. Los resultados pueden verse en la Figura 2. Todos los óxidos e hidróxidos presentan una concentración de precipitación menor para temperaturas mayores, pero las pendientes son tan leves que no existen variaciones apreciables en los minerales precipitados. Únicamente comenzaría a precipitar hidróxido férrico a partir de los 10 °C, con una concentración en hierro de 10 g/litro. La precipitación de siderita no experimenta apenas variación, y la pirita y pirrotina no se han considerado, por precisarse una concentración en hierro muy alta para su precipitación.

Se considera en la Figura 3 los resultados de aplicar el programa VODAM a las hipótesis 14, 15, 16 y 17, que se

refieren a la variación de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en una atmósfera ligeramente oxidante y ácida. Como era de prever, dicha variación solamente afecta a los carbonatos. A partir de una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-2.5}$  atmósferas, empezarán a precipitar carbonatos, por el siguiente orden, supuesta la correspondiente suficiencia catiónica: siderita, calcita, ara-

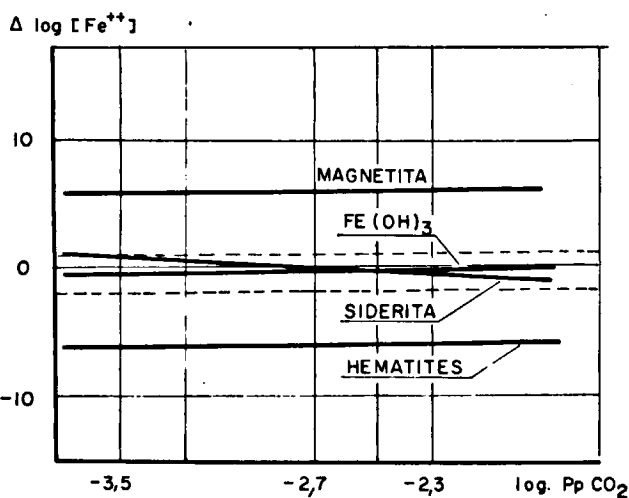
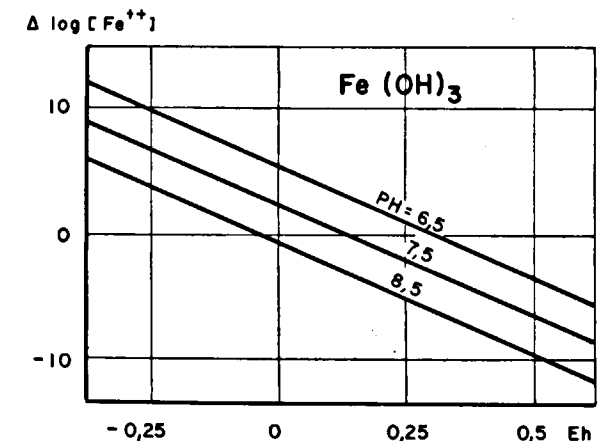
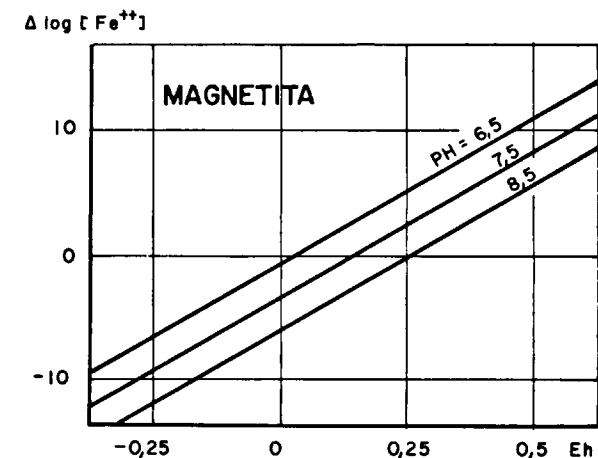
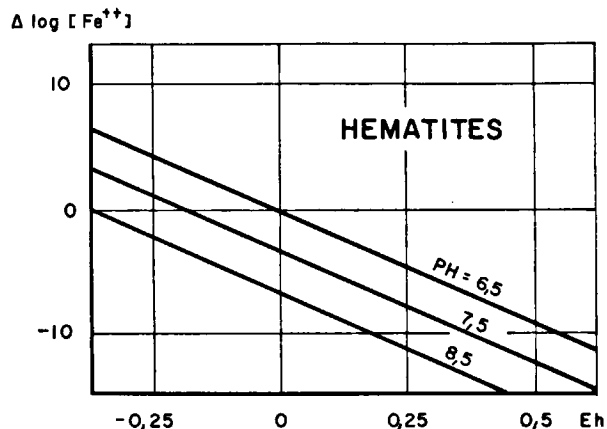


Fig. 3. Variación de la posibilidad de precipitación de minerales de hierro en aguas superficiales con la presión parcial de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Eh=0,30 voltios. pH=6,5. Temperatura = 20° C.

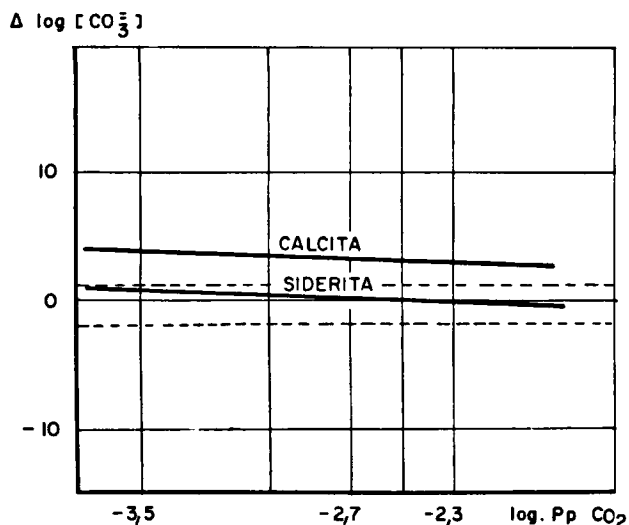


Fig. 3. (continuación). Variación de la posibilidad de precipitación de carbonatos en aguas superficiales con la presión parcial de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Eh=0,30 voltios. pH=6,5. Temperatura 20° C.

Fig. 4. Variación de la posibilidad de precipitación de minerales de hierro con el Eh y el pH. Ambiente cámbrico marino semiprofundo. Temperatura = 10° C.

gonito. Este resultado concuerda plenamente con lo indicado por Langmuir (1969) y ratificado por Eugster e Ming Chou (1973), trabajos a los que ya se ha hecho referencia.

Las hipótesis 18 a 29 corresponden a distintas posibilidades de precipitación de hierro en aguas marinas. Puede comprobarse que para todos los óxidos y carbonatos la precipitación es más fácil con pH básico, por lo que solamente se representarán las hipótesis correspondientes a  $\text{pH} = 8,5$ . El campo de precipitación de pirita queda restringido a zonas reductoras. En la Figura 4 se puede observar que el orden de precipitación para un  $\text{Eh} = 0,3$  V. que hemos supuesto verosímil, sería: Hematites, hidróxido de hierro y siderita. Magnetita, pirita y pirrotina no podrían precipitar.

Es necesario destacar, no obstante, que en ambiente suficientemente reductor podría precipitar pirita-magnetita, o incluso pirita-magnetita-hematites, en caso de un aporte continuo de hierro.

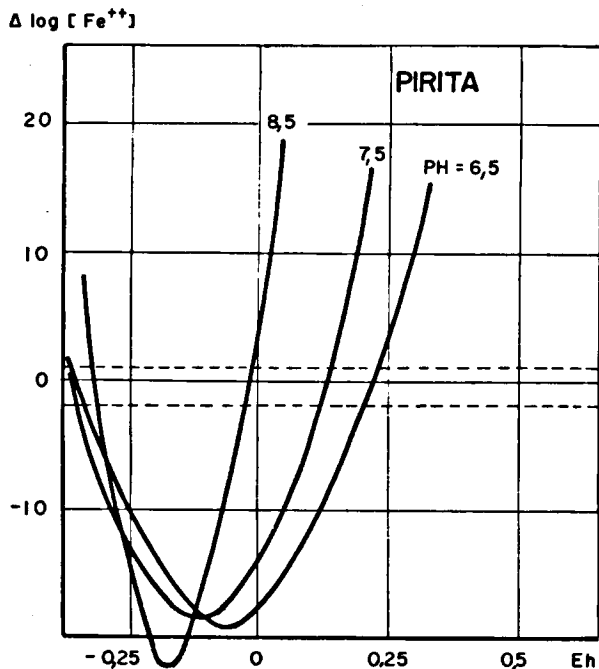
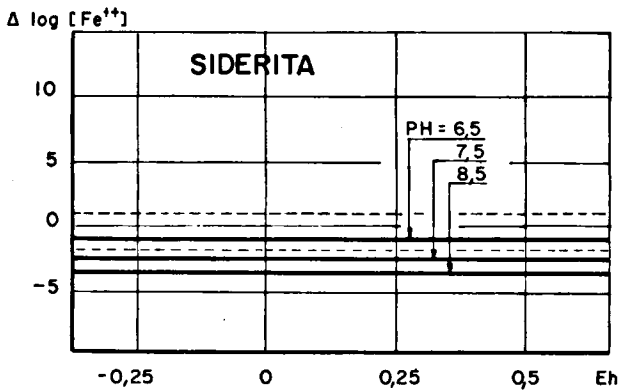


Fig. 4. (continuación). Variación de la posibilidad de precipitación de siderita y pirita con el Eh y el pH. Ambiente cámbrico marino semiprofundo. Temperatura =  $10^{\circ}$  C.

$\Delta \log [Fe^{2+}]$

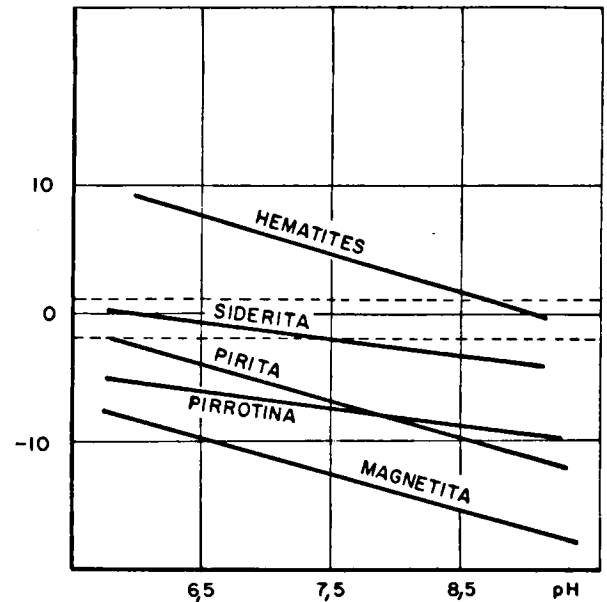


Fig. 5. Variación de la posibilidad de precipitación de minerales de hierro con el pH en medio marino profundo.  $\text{Eh} = 0,4$  voltios. Temperatura =  $4^{\circ}$  C.

Con respecto a la precipitación de minerales de hierro en mares profundos se han establecido las hipótesis 30, 31 y 32. En la Figura 5 puede observarse que para un pH levemente básico precipitarán, por este orden, magnetita, pirita, pirrotina y siderita. El hecho de que la magnetita desplace a la pirita en el orden de formación ha podido ser comprobado experimentalmente, por el hallazgo de magnetita singenética en algunos sondeos de mar profundo.

Por último se considera la posibilidad de un aporte local de tipo volcánico. Se han tomado, a modo de ejemplo, los valores medios de composiciones de aguas cercanas a numerosos volcanes. En el gráfico de la Figura 6 se muestran los resultados, que se pueden resumir en las siguientes afirmaciones:

- Todos los minerales presentan mejores características de precipitación en medios menos ácidos.
- La hematites y pirita precipitan con más facilidad en medio neutro que reductor. Lo contrario sucede a la magnetita; la pirrotina y la siderita, por su parte, son insensibles a los cambios de potencial redox.
- Salvo en ambientes muy reductores, que serán puntuales, es más probable la formación de sulfuros que de magnetita, sobre todo teniendo en cuenta la gran aportación de azufre que en estos medios suele tener lugar.

## CONCLUSIONES

Los medios en que era posible la precipitación de magnetita durante el Cámbrico Inferior eran probablemente los siguientes:

- Medios marinos, someros, localmente reductores, en que precipitaría en compañía de pirita, precisándose concentraciones en hierro más altas para la magnetita.

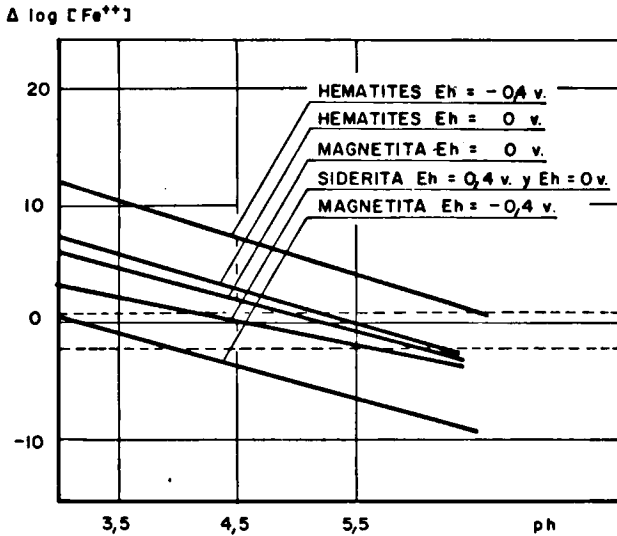


Fig. 6. Posibilidad de precipitación de minerales de hierro (hematites, magnetita y siderita) en medio exhalativo submarino.

- Medios marinos profundos, similares a los actuales.
- Medios exhalativos submarinos, en los que de nuevo precipitarían antes los sulfuros.

Se comprueba, en general, que las condiciones para formarse magnetita en medio sedimentario eran, en el Cámbrico, tan restringidas como en la actualidad y, desde luego, no parecidas a las descritas para las cuencas litorales y someras de Cala, en las que se formaban carbonatos. No cabe pensar en cuencas marinas profundas, ni en fenómenos reductores locales tan acusados como para formar un yacimiento de la magnitud del estudiado, aunque sí puede muy bien existir, y se ha citado (Doestch y Romero, 1973) magnetita sedimentaria en cantidades menores.

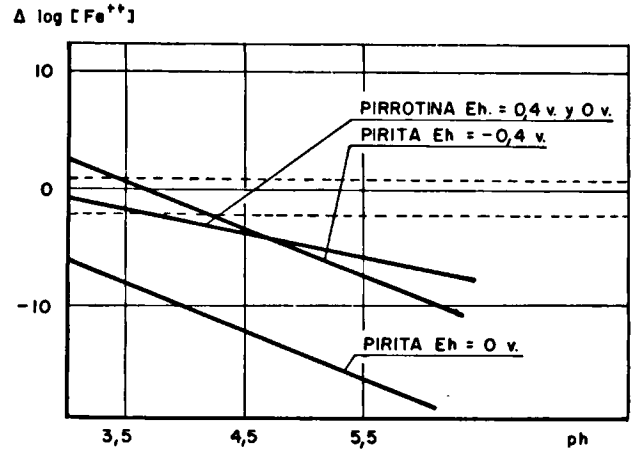


Fig. 6. (continuación). Posibilidad de precipitación de minerales de hierro (pirita y pirrotina) en medio exhalativo submarino.

El caso de un aporte volcánico cercano es, sin embargo, posible por las siguientes razones: En primer lugar, existe evidencia geológica de rocas volcánicas básicas cercanas y contemporáneas. Además se ha constatado la existencia de magnetita y hematites de origen exhalativo-sedimentario, singenéticas en sulfuros en diversos yacimientos del S. O. de España (Vazquez, 1976). Por último, la posibilidad teórica de esta paragénesis ha quedado de manifiesto.

De cualquier forma, debe considerarse una segunda fase, de removilización del hierro en el primitivo yacimiento, y de posible adición, por los fluidos residuales del granito, de hierro procedente de distintos horizontes estratigráficos, probablemente también volcánicos. Los dos procesos sucesivos habrían dado lugar al yacimiento tal y como se conoce en la actualidad, con un origen mixto y una apariencia predominante de tipo skarn.

## BIBLIOGRAFIA

- Berkner, L. V. & Marshall, L. C., 1975. Oxygen and Evolution. En 'Understanding the Earth' 2nd edition. Open University Set Book, Artemis Press, pp. 143-149.
- Doestch, J. & Romero, J. J., 1973. Contribución al estudio de menas magnéticas del suroeste de España, Minas de Cala (Huelva). Bol. Geol. y Min., T. LXXXIV-IV, pp. 236-253, Madrid.
- Eugster, H. P. & Ming Chou, I., 1973. The Depositional Environments of Precambrian Banded Iron Formations. Econ. Geol., 68, pp. 1144-1168.
- Langmuir, D., 1969. The Gibbs free energies of substances in the system  $FeO_2-H_2O-CO_2$  at 25° C. U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 650-B, pp. 180-184.
- Richter, R. & E., 1940. Die Fauna des Unter-Kambriums von Cala in Andalusien. Studien im Paläozoikum der Mittelmeer-Länder, 6. Abh. senckenb. naturf. Ges., 455, Frankfurt a. M.
- Santoma, L., 1972. Programa VODAM para tratamiento de datos de fisicoquímica mineral. Ejemplo de aplicación al caso del uranio. Publ. Junta de Energía Nuclear, nº 237, 38 pp., Madrid.
- Schneider, H., 1939. Altpaläozoikum bei Cala in der westlichen Sierra Morena. Diss. 72 pp., 10 Abb., 5 Tab. Berlin.
- Simon, W., 1939. Lithogenesis Kambrischer Kalk der Sierra Morena. Traducción española de B. Meléndez en: Public. Extranj. sobre Geología de España, T. VII nº 1, Inst. 'Lucas Mallada'. C. S. I. C. Madrid (1953).
- Sylvester-Bradley, P. C., 1975. An evolutionary model for the origin of life. En 'Understanding the Earth' 2nd. Ed. Open University Set Book, Artemis Press, pp. 123-142.
- Vazquez, F., 1976. Metalogenia de la mina Concepción (Almonaster la Real, Huelva, España). Su aplicación a la prospección de sulfuros masivos en el S. O. de la Península Ibérica. Comunic. Serv. Geol. Port., TLX, pp. 107-119, Lisboa.