

Estudio geológico del Manto Ferrífero II de la Formación Lipeón (Silúrico), noroeste argentino: consideraciones paleoambientales y genéticas

Vanina LOPEZ DE AZAREVICH¹, Martín AYENDEZ², Miguel AZAREVICH³ y Marianela DE PAUL CAMACHO⁴

Resumen: ESTUDIO GEOLÓGICO DEL MANTO FERRÍFERO II DE LA FORMACIÓN LIPEÓN (SILÚRICO), NOROESTE ARGENTINO: CONSIDERACIONES PALEOAMBIENTALES Y GENÉTICAS. La Cuenca Ferrífera del noroeste argentino (NOA) comprende dos unidades litoestratigráficas: Formación Zapla (Ordovícico-Silúrico) y Formación Lipeón (Silúrico). Esta última es una secuencia sedimentaria compuesta por areniscas medias oolíticas intercaladas con limolitas micáceas, que fueron depositadas en ambiente marino somero. En estas secuencias se aloja una mineralización de Fe sedimentario tipo Minnette, con 3 Horizontes Ferríferos (I-II-III). En el Distrito Minero Unchimé (provincia de Salta) aflora el Horizonte Ferrífero II (20-45 % Fe), compuesto por minerales ferruginosos con contenidos menores de Mn: chamosita, hematita, limonita y siderita. La hematita y chamosita son dominantes y se encuentran como cemento o recubrimiento de oolitas, las cuales se desarrollan a partir de granos subangulosos de cuarzo o chamosita, fragmentos líticos de conchillas o de oolitas previas. La distribución de algunos elementos trazas indica un origen del Fe a partir de la meteorización continental. La oscilación de Fe vs Mn en los perfiles analizados demuestra que la sedimentación de cuenca silúrica fue condicionada por una oscilación periódica del nivel del mar, a partir de lo cual se producen condiciones oxidantes y reductoras que favorecieron la concentración de Fe en forma de hematita (Fe³⁺), y de Mn y Fe en forma de chamosita (Fe²⁺), respectivamente. Las evidencias soportan la interpretación de un ambiente marino entre *shoreface* y transicional al *offshore*, sometida a la acción de procesos oscilatorios debidos al oleaje, a lo largo de una plataforma localizada en latitudes entre 30-45° y de clima húmedo. A partir de la alternancia de bancos arenosos (oolíticos ferruginosos) y limolíticos a esa paleolatitud, y de las condiciones paleoclimáticas instaladas para la época (postglacial), se puede reconocer esta periodicidad como respuesta a una estacionalidad climática, que pudo haber estado vinculada a la generación de esos cortos ciclos de transgresión/regresión.

Abstract: GEOLOGICAL STUDY OF IRON MANTLE II OF THE LIPEÓN FORMATION (SILURIAN), NORTHWEST ARGENTINA: PALEOENVIRONMENT AND GENETIC CONSIDERATIONS. The ferriferous basin of Northwest Argentina (NOA) includes 2 lithostratigraphic units: Zapla Formation (Ordovician-Silurian) and Lipeón Formation (Silurian). This last is a sedimentary sequence compound by medium oolite-sandstones interlayered with micaceous limolites, which were deposited in a shallow marine environment. This sequence hosts a Fe-mineralization of the Minnette Type, with 3 Ferriferous Horizons (I-II-III). In the Unchimé District (Salta province) outcrops the Ferriferous Horizon II (20-45 % Fe), conformed by Fe-rich minerals with minor Mn contents: chamosite, hematite, limonite and siderite. Hematite and chamosite are dominant, and are found in the cement or recovering oolites, which develops from sub-angular grains of quartz or chamosite, lithic or shell's fragments and even around previous oolites. Distribution of some trace elements indicates that Fe origin was by continental meteorization. Oscillation of Fe vs Mn along profiles shows that sedimentation in the Silurian basin was conditioned by periodic oscillation of the sea level, which produced oxidant and reducing conditions that favored concentration of Fe as hematite (Fe³⁺), and Mn and Fe as chamosite (Fe²⁺), respectively.

¹ Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta, e INSUGEO - CEGA - CONICET, Av. Bolivia 5150, CP 4400, Salta (capital), Argentina. villopez@yahoo.com.ar

² Compañía Minera El Aguilar, El Aguilar, CP 4634, Jujuy, Argentina. martinayendez@gmail.com

³ INSUGEO - CEGA - CONICET, Av. Bolivia 5150, CP 4400, Salta (capital), Argentina. miguel_azarevich@yahoo.com.ar

⁴ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, CP 4400, Salta (capital), Argentina. maydepaul@hotmail.com

Evidences support the interpretation of a marine environment among shoreface and transitional to offshore, submitted to the action of oscillatory process by waves, along a platform locates at 30°-45° latitude and humid climate. Interlayering of sandy (Fe-oolitic) and limolite banks, at that paleolatitud, and the paleoclimatic conditions installed by that epoch (postglacial), it can be recognized slightly periodicity as related to a climatic seasonality, which would be linked to generation of such short transgressive/regressive cycles.

Palabras clave: Silúrico. Ferrífero. Oolitas. Fe-Mn. Noroeste Argentino.

Key words: Silurian. Ferriferous. Oolites. Fe-Mn. Nortwest Argentina.

Introducción

La Formación Lipeón es una secuencia sedimentaria marino somera de edad Silúrico (Turner, 1960) que forma parte de la Cuenca Ferrífera del Noroeste Argentino (NOA), cuyos afloramientos se extienden desde los países vecinos Perú y Bolivia hasta el Sistema de Santa Bárbara en las provincias de Salta y Tucumán, Argentina (Aceñolaza *et al.*, 1999. figuras 1 y 2). En esta provincia morfoestructural se localiza el Distrito Minero Unchimé (Dpto. General

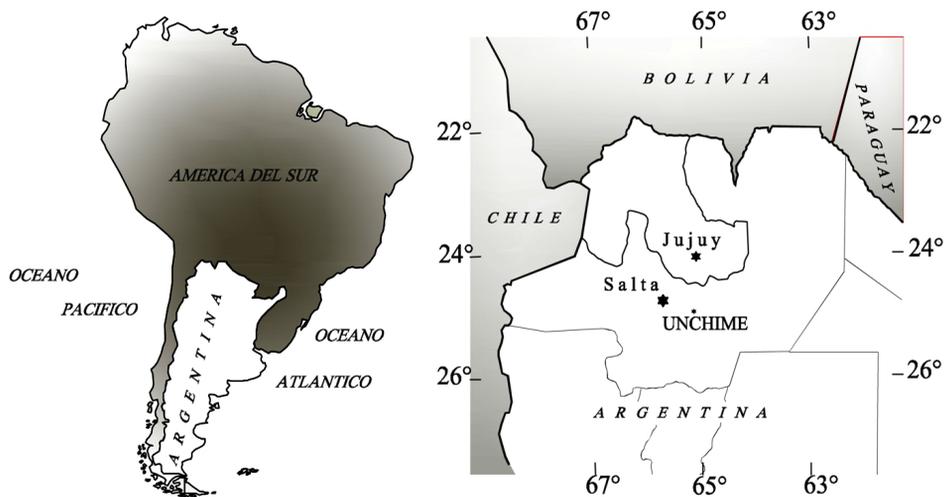


Figura 1. Localización del área de estudio, en el Distrito Unchimé, provincia de Salta, Argentina. **Figure 1.** Location of the study area, in the Unchimé District, Salta province, Argentina.

Güemes, Salta), que comprende un yacimiento de hierro sedimentario de 11.000 Has., con tres horizontes ferríferos de los cuales el Horizonte Ferrífero II es el de naturaleza económica por su espesor y distribución areal.

Se considera que el contenido de Fe de las rocas ferríferas (exceptuados los placeres) es mayor a 15 % de Fe (James, 1954), y una asociación sedimentaria de estratos ferríferos definen un manto ferrífero, e incluye diferentes minerales de mena y arreglos texturales (Boso y Monaldi, 1990, 1999). El depósito se define como un yacimiento de hierro oolítico de baja ley, de Tipo Minnette, con un espesor entre 2 y 8 metros. Los minerales de mena son hematita (Fe_2O_3) y chamosita ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10,3}\text{H}_2\text{O}$) subordinada, con menor proporción de siderita, gohetita, limo-

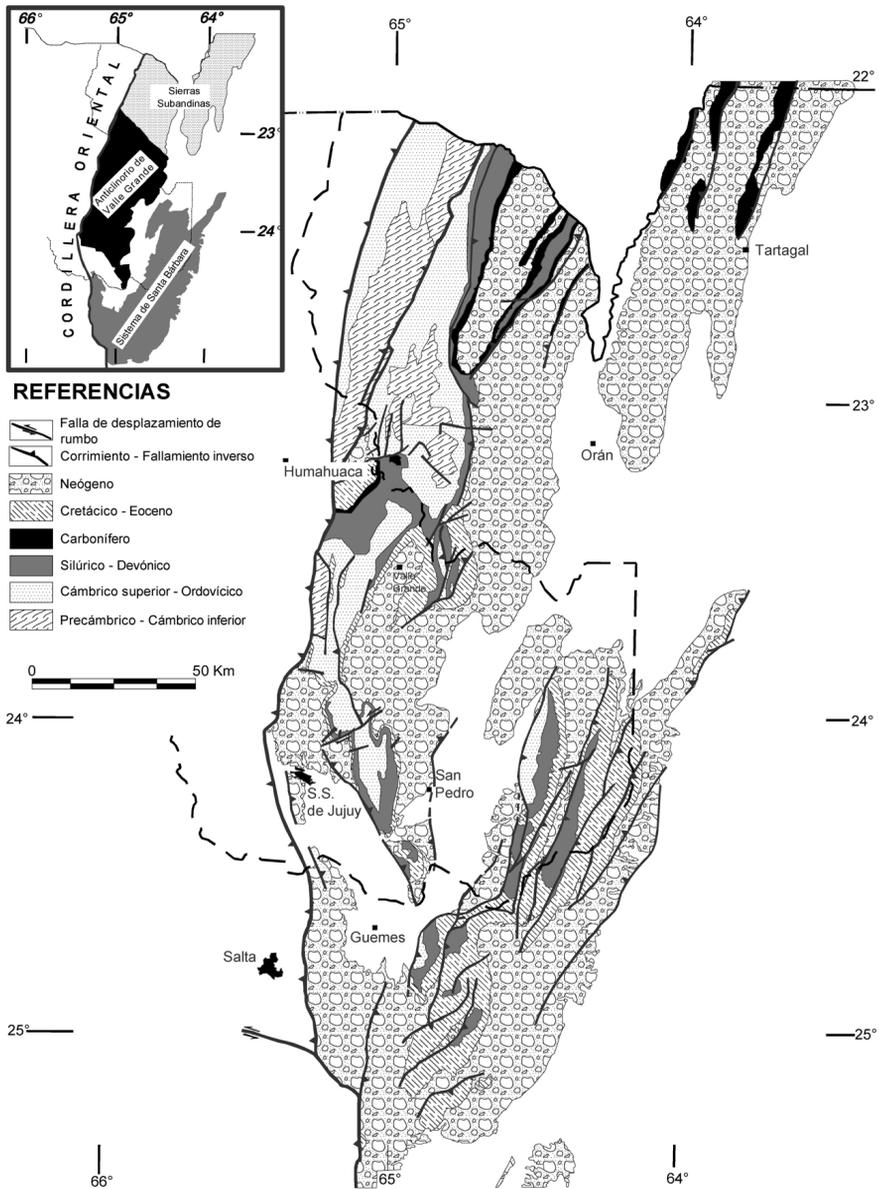


Figura 2. Cuenca siluro-devónica del NO Argentino, aflorante en las provincias geológicas de Cordillera Oriental, Sierras Subandinas y Sistema de Santa Bárbara. **Figure 2.** Silurian-Devonian Basin in NW Argentina, outcropping in the geological provinces of Eastern Cordillera, Subandean Ranges and Santa Bárbara System.

nita y pirita. Las leyes conocidas para esta tipología de yacimiento son de 55 a 65% de Fe_2O_3 , equivalente a 37,6 - 44,5 % Fe (Pages, 1970).

Esta contribución tiene como propósito reconocer la dinámica del paleoambiente vinculada a la génesis del Horizonte Ferrífero II en un sector del Distrito Minero Unchimé denominada El Quemado, a partir de la integración de datos sedimentológicos, mineralógicos y geoquímicos.

Marco Geológico Regional

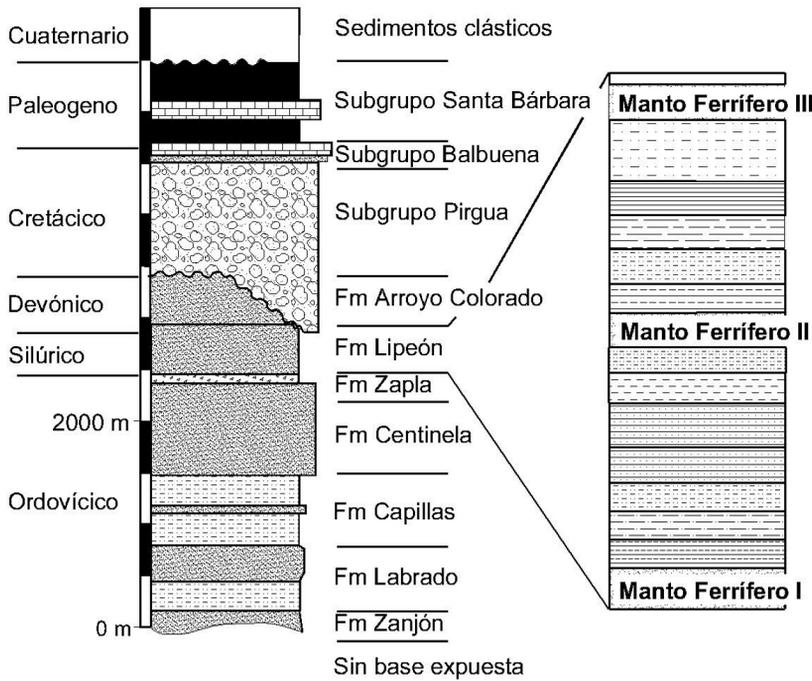
La cuenca siluro-devónica del NOA se desarrolla entre los 22° y 25°S y 64°15' a 65°15' O, y aflora en las provincias geológicas de Cordillera Oriental, Sierras Subandinas y Sistema de Santa Bárbara (figura 2). La sedimentación se inicia sobre una discordancia labrada en depósitos marino-someros de edad Arenigiano-Ashgilliano (Formaciones Zanjón, Labrado, Capillas y Centinela, Harrington en Harrington y Leanza, 1957). En la base se reconocen los niveles inferiores de la Formación Zapla, compuestos por tillitas (diamictitas) de matriz arcillo-limosa, que engloba rodados de hasta 50 cm de cuarcitas, cuarzo, metamorfitas y granitoides. Completan la secuencia areniscas y lutitas grises a negras, con horizontes ferríferos rojos cuyo espesor no supera los 20 centímetros (Mauri, 1968). También se conoce esta secuencia como "Horizonte Glacial de Zapla" (Schlagintweit, 1943). Presentan una continuidad uniforme hasta Perú, siendo su espesor muy variable, con máximos de 755 m en Bolivia. La presencia de trilobites y quitinozoos permite asignarle una edad Llandoveryano temprano-medio (Grahm y Gutiérrez, 2001).

En aparente concordancia se apoya la Formación Lipeón, con un espesor máximo de 800 metros. En su sección basal se compone de lutitas grises laminadas que contienen abundantes cristales de pirita, algunos fósiles, y ocasionales intercalaciones de grauvacas y calizas lentiformes y nodulares. Luego integra areniscas váquicas finas, muy micáceas, de color gris verdoso oscuro y amarillo ocre a verdoso oliva por meteorización, limolitas arcillosas micáceas y arcilitas gris oscuras, con estratificación muy fina a mediana, tabular y laminación plana poco definida, ondulosa y lenticular. Contiene abundantes fósiles en su tramo superior, que permitieron asignarle una edad Hirnantiano tardío - Llandoveryano temprano (Monteros *et al.*, 1993) hasta Devónico inferior (Baldis *et al.*, 1976a). La edad más antigua indica cierta superposición temporal con la Formación Zapla. La depositación se produjo en ambiente de plataforma marina silicoclástica, con subambientes de foreshore, lagoon de plataforma, barras de shoreface a plataforma externa proximal y zonas más profundas de plataforma externa distal (Boso, 1994).

En sus secciones inferior, media y superior, la Formación Lipeón registra niveles hematíticos morados denominados Horizontes Ferríferos I (0,70-10 m), II (0,70-8,50 m) y III (<3,50 m), respectivamente (figura 3). El espesor de la Formación Lipeón en la zona de estudio es variable entre 100 y 300 m (Boso y Monaldi, 1999). Los minerales de hierro precipitaron como cemento o cubriendo los granos minerales formando oolitas en condiciones de agitación episódica (oleaje). Los sectores de baja energía mecánica y condiciones anaeróbicas se caracterizan por presencia de chamosita y siderita, y registran bioturbación.

Durante el Devónico y en concordancia sobre la Formación Lipeón se depositan los sedimentos costeros de la Formación Arroyo Colorado (Hagerman, 1933), que comprenden areniscas cuarzosas gris-rosado, con intercalaciones de pelitas grises oscuras con restos de plantas. La parte superior es de color rojizo, y consta de areniscas medianas con intercalaciones delgadas de limolitas y conglomerados finos.

En discordancia sobre las unidades más antiguas se depositan las secuencias de rift continental del Grupo Salta (Salfity y Marquillas, 1994, y literatura incluida), que inician con con



REFERENCIAS

- | | | | |
|---|--|--|---|
|  Sedimentos Clásticos |  Arenisca |  Arcilita |  Caliza |
|  Conglomerado |  Limolita |  Diamictita | |

Figura 3. Columna estratigráfica regional, que incluye el detalle de la estratigrafía de la Formación Lipeón en el Distrito Unchimé. **Figure 3.** Regional stratigraphic column that includes a detail of the stratigraphy of the Lipeón Formation in the Unchimé District.

basálticos, seguidos por areniscas, carbonatos estromatolíticos y pelitas lacustres del Subgrupo Balbuena, y una intercalación de pelitas rojas, pelitas grises, calizas y areniscas rojas de sistemas fluvio-lacustres del Subgrupo Santa Bárbara.

Los depósitos de pedimentos y conos aluviales modernos se asientan en discordancia angular sobre las distintas unidades estratigráficas, y se encuentran en ocasiones disectados por cursos fluviales actuales que forman niveles de terrazas (Gebhard *et al.*, 1974).

Estructura

Estructuralmente, la cuenca siluro-devónica comprende una serie de anticlinales relativamente cortos y anchos, con ejes buzantes en dos direcciones y con rumbos que varían entre N-S y NE-SO. Los flancos occidentales son empinados y hasta invertidos, limitados por fallas inversas de alto ángulo en superficie, y flancos orientales planos inclinados suavemente hacia el este.

Materiales y Métodos

Las tareas de campo desarrolladas consistieron en el relevamiento geológico-estructural de superficie del sector El Quemado en el Distrito Minero Unchimé (figura 4), denominado Bloque XI por la Dirección de Fabricaciones Militares (Pages, 1970). Así mismo, se procedió a la descripción de las antiguas trincheras de exploración, equidistantes 100 m a lo largo del contorno del bloque, en las cuales se identificaron los diferentes estratos ferríferos que integran

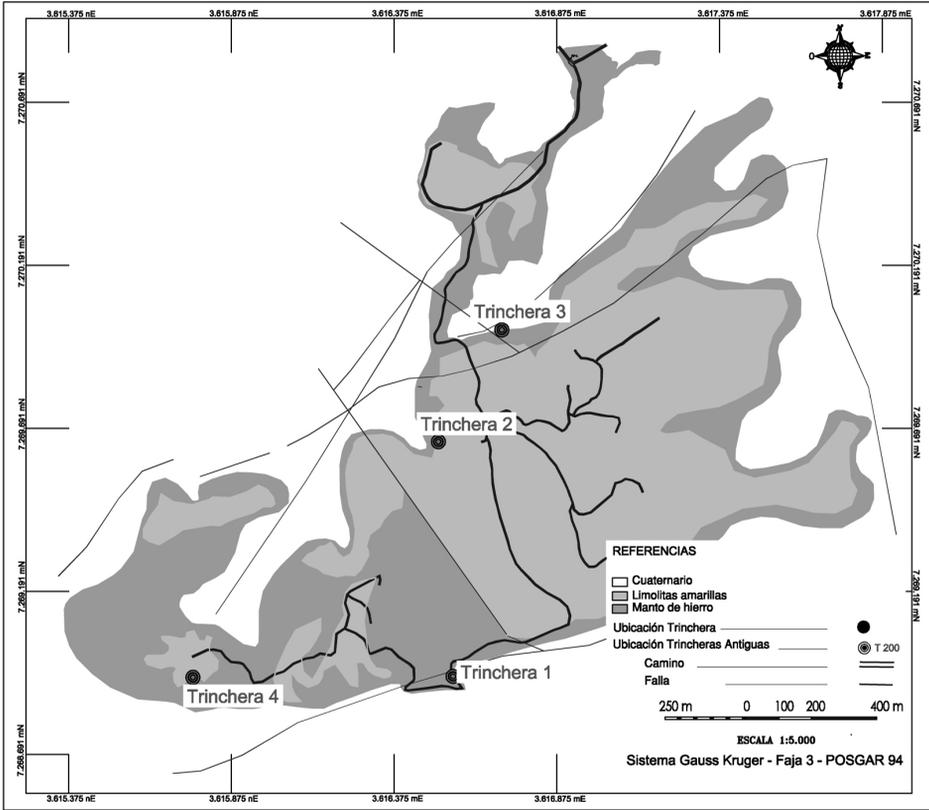


Figura 4. Mapa geológico del bloque XI, indicando localización de las trincheras analizadas. Figure 4. Geologic map of Block XI, showing location of the analyzed trenches.

el Manto Ferrífero II. Para estas tareas se utilizó un GPS Garmin Colorado 400 con altímetro barométrico de precisión 1 m en el eje z, piqueta geológica, brújula Brunton con clinómetro, libreta con escala milimetrada y cámara digital con zoom óptico x10.

De las 93 trincheras presentes en el sector de estudio, se escogieron 4 (figura 4) con registro geológico representativo, en las cuales se tomaron 33 muestras de ranurado continuo en canaleta, que fueron recolectadas en bolsas plásticas de 120 u de espesor, debidamente rotuladas y precintadas. Se realizaron los correspondientes cortes delgados en el Laboratorio de Petrotomía de la Escuela de Geología, Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de Salta. El análisis microscópico se realizó mediante una lupa digital con zoom x200 y un microscopio petro-calcográfico Carl Zeiss Axiolabs y petrográfico Olympus BX-51 de polari-

zación, que cuenta con una cámara digital y aumentos de 2X, 4X, 10X y 20X, en la Cátedra de Mineralogía de la misma unidad académica. Los análisis geoquímicos de Fe y Mn se efectuaron en el laboratorio del Instituto de Beneficio de Minerales (INBEMI), de la Universidad Nacional de Salta, siguiendo los protocolos de análisis tradicionales utilizados en dicho Instituto.

El protocolo desarrollado para la determinación de Mn contenido en la roca se basa en que las sales manganosas se oxidan a ácido permangánico (MnO_4H) por acción de un exceso de bismuto de sodio (BiO_3Na) en presencia de ácido nítrico, y en que el ácido permangánico es estable en una solución fría de ácido nítrico al 20 – 40 %.

El procedimiento para la determinación de Fe total es la siguiente: Se solubiliza la muestra molida y secada con HCl concentrado en caliente (70–90°C), se produce luego la reducción Fe^{3+} a Fe^{2+} agregando gota a gota la solución de Cl_2Sn y agitando, hasta que la solución en análisis tenga un color verde valido sin tinte amarillo entonces se agregan 2 o 3 gotas en exceso de Cl_2Sn , agregando rápidamente mientras se agita 10 ml de solución saturada (5%) de Cl_2Hg . Se deja reposar durante 5 minutos, se pasa cuantitativamente a un vaso de precipitado de 600 ml, usando ~400 ml de agua, y se agrega 25 ml de solución de Zimmerman–Reinhart y se titula lentamente con MnO_4K 0,1N (1ml MnO_4K 0,1N=0,005584g Fe).

Sedimentología y petrografía del área El Quemado

La estratigrafía del área de estudio se encuentra representada por la Formación Lipeón, en la sección que contiene el Manto Ferrífero II. Comprende una sucesión heterolítica de areniscas y limolitas de espesor variable (figura 5).

Trinchera 1: 24°41'50,9''S, 64°50'53,6''O, 1239 msnm

Esta sección presenta base y techo cubiertos, y un espesor total de 3,56 m, y está conformada por 6 niveles alternantes de areniscas y limolitas, de los cuales se tomaron las muestras T01-001 a 006. Se inicia con 64 cm de areniscas cuarzosas micáceas de color rojo–violáceo, con estratificación tabular sin estructura interna, compuestas por cuarzo subredondeado a subanguloso, muscovita, oolitas ferruginosas y un cemento (40%) de hematita y chamosita. Continúan 43 cm de limolitas micáceas verde-amarillentas, en estratos tabulares con laminación paralela, muy deleznales. En superficie se observan patinas de hidróxido de Fe (limonitas) y micas diseminadas, mientras que en su interior presenta algunos pigmentos de hematita. Sobre las limolitas se depositan, transicionalmente, 74 cm de areniscas cuarzosas micáceas de color rojo–violáceo, de grano fino, con micas diseminadas en la superficie de estrato, y hacia el techo nódulos compuestos por oolitas ferruginosas. El cemento es de hematita y chamosita. Le continúan, transicionalmente, 30 cm de limolitas de color amarillo-verdoso, en estratos tabulares con laminación fina paralela discontinua. En superficie presenta micas diseminadas y patinas limonitas. Por encima continúan 50 cm de areniscas cuarzosas de grano fino, en estratos tabulares sin estructura interna, con cemento de hematita y chamosita. En todo el banco se observan micas diseminadas. La sucesión sedimentaria culmina con 95 cm de limolitas amarillo-verdosas, con laminación fina paralela, en cuya superficie se destacan micas diseminadas y patinas de limonitas. Además de lo mencionado en algunos sectores de este banco se encuentran presentes parches o manchas de hematita.

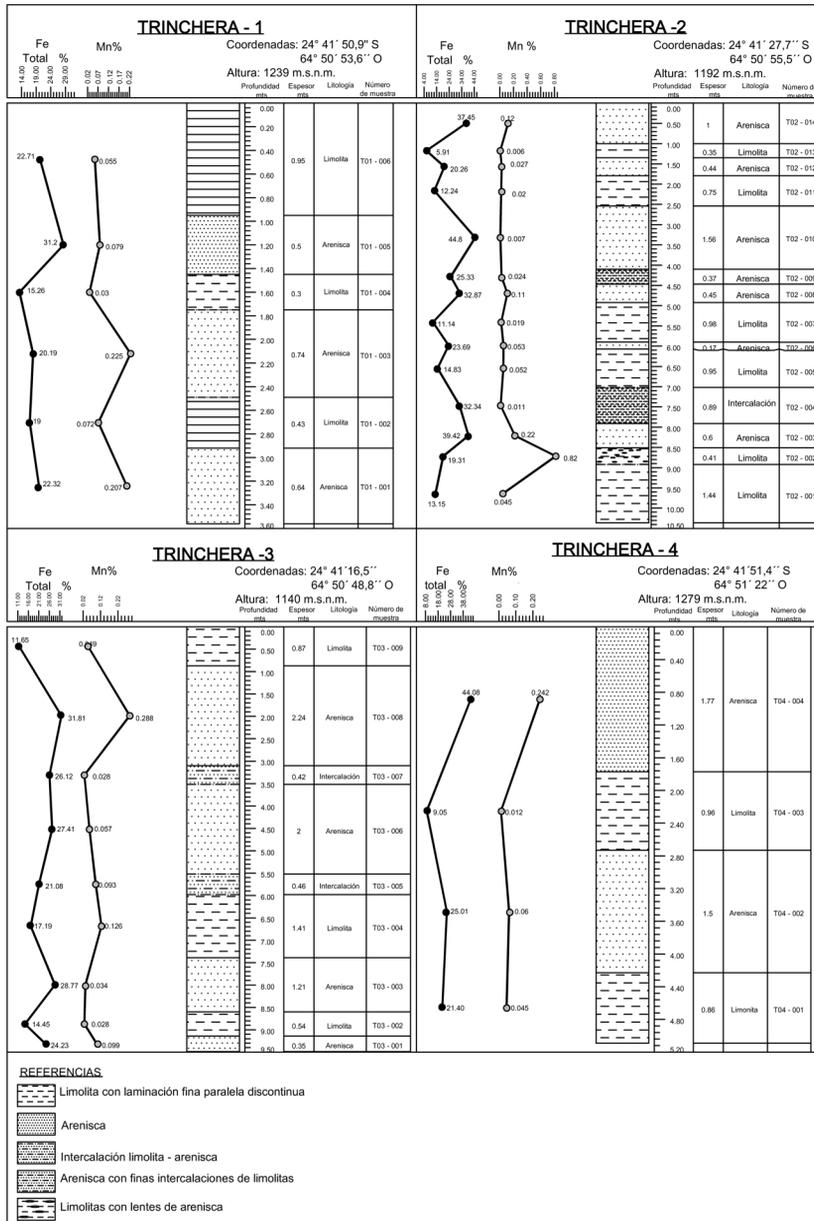


Figura 5. Perfiles litológicos de las 4 trincheras analizadas, con distribución geoquímica de Fe y Mn a lo largo de la columna. **Figure 5.** *Lithological profiles of the 4 analyzed trenches, with geochemical distribution of Fe and Mn along the column.*

Trinchera 2: 24°41'27,7"S, 64°50'55,5"O, 1192 msnm

Esta sección presenta base y techo cubiertos, un espesor total de 10,36 m, en la que se identificaron 14 niveles intercalados de areniscas y limolitas, de los cuales se tomaron las muestras T02-001 a 014. Esta sección comienza con 1,85 m de limolitas amarillo-verdosas, con lami-

nación paralela discontinua en la sección inferior y superior, y estructura maciza hacia el medio. Presenta micas diseminadas en superficie, parches de hematita y pátinas de limonitas. En la sección superior hay pequeños lentes de areniscas finas con cemento hematítico. En contacto neto sigue un estrato tabular macizo de 60 cm de areniscas cuarzosas micáceas, color rojo-violáceas, con clastos redondeados, en cemento de hematita y chamosita. Transicionalmente pasan a una intercalación de limolitas y areniscas cuarzosas, ambas micáceas, estratificadas en capas de 2-4 cm, ricas en hematita. Luego en transición siguen 1,93 m de limolitas color verde amarillento, con micas diseminadas y pátinas de hematita; con una intercalación de 17 cm en la sección media de areniscas cuarzosas de color gris a negro, con cemento de chamosita y hematita subordinada (muestra T02-006). A continuación se depositan 45 cm de areniscas cuarzosas micáceas, de color gris negruzco, en estratos tabulares sin estructura interna, con clastos subredondeados, en algunos sectores presenta contactos puntuales (clasto soporte) y en otros sectores con cemento dominante de hematita y chamosita; también se presentan venas de hematita. Le suprayacen 37 cm de areniscas cuarzosas finas, de color rojo violáceo y en algunos sectores gris oscuro, con intercalaciones discontinuas de limolitas amarillas que no superan los 0,5 cm de espesor, y luego un nivel tabular de 1,56 m de areniscas cuarzosas finas de color rojo violáceo, sin estructura interna, con cemento de hematita y chamosita. Por encima de las areniscas se depositaron nuevamente una intercalación 75 cm de limolitas de color amarillo verdosas, con laminación fina paralela discontinua, con micas diseminadas y pátinas de limonitas, parches de hematita y chamosita; 44 cm de areniscas finas de color rojo violáceo con manchas de color gris oscuro (chamosita), cementada por hematita y chamosita; 35 cm de limolitas amarillo-verdosas, con pátinas de hematita; y finalmente 1 m de areniscas cuarzosas finas de color rojo-violáceo, en estrato tabular sin estructura interna, cementada por hematita y chamosita.

Trinchera 3: 24°41'16,5''S, 64°50'48,8''O, 1140 msnm

Esta sección presenta base y techo cubiertos, un espesor total de 9,50 m, en la que se identificaron 9 niveles intercalados de areniscas y limolitas, de los cuales se tomaron las muestras T03-001 a 009. La columna comienza con 35 cm de areniscas de color rojo-violáceo, de grano fino con granos subredondeados a redondeados y cemento de hematita y chamosita subordinada; hacia el techo presenta nódulos compuestos de oolitas y cemento hematítico, como así también la presencia de algunos clastos dispersos de cuarzo. Le suprayacen 54 cm de limolitas verdosas micáceas, con laminación fina paralela discontinua, pátinas de hematita y algunos lentes de arenisca cuarzosa fina con hematita y chamosita. Por encima continúan 1,21 m de areniscas cuarzosas finas rojo-violáceo, sin estructura interna, compuesta por cuarzo subanguloso, en cemento de hematita y chamosita; además la hematita también se presenta en venas. Le siguen 1,41 m de limolitas verdosas con laminación paralela discontinua, con abundantes micas diseminadas y pátinas de limonitas. Transicionalmente pasan a 46 cm de una intercalación de areniscas y limolitas, estratificadas en bancos de hasta 1,5 cm; domina el cemento hematítico-chamosítico y las pátinas de limonitas. Siguen en contacto neto 2 m de areniscas finas rojo-violáceas, sin estructura interna, con cuarzo subanguloso, con una fábrica clasto soporte y en algunos sectores domina cemento de hematita y chamosita. Prosigue una intercalación de 42 cm de limolitas y areniscas micáceas, estratificadas en bancos de hasta 5 cm; domina el cemento hematítico-chamosítico y las pátinas de limonitas. Por encima se depositan 2,24 m de areniscas finas de color rojo-violáceo, macizo, con una fábrica clasto soporte, y cemento de hematita y chamosita. La sección culmina con 80cm de limolitas amarillas en niveles tabulares con laminación paralela discontinua, con micas diseminadas y pátinas de limonitas.

Trincheras 4: 24°41'51,4''S, 64°51'22''O, 1279 msnm

Esta sección presenta base y techo cubiertos, un espesor total de 4,29 m, en la que se identificaron 4 niveles intercalados de areniscas y limolitas, de los cuales se tomaron las muestras T04-001 a 004. La columna comienza con 86 cm de limolitas amarillo-verdosas, con laminación paralela discontinua, dispersos lentes de areniscas cuarzosas finas con clastos subangulosos y clasto soporte con cemento de hematita y chamosita. Continúan 1,50 m de areniscas cuarzosas micáceas, color rojo-violáceo, en estrato tabular macizo, compuestas por granos de cuarzo subanguloso y por sectores se presenta clasto soporte; el cemento es de hematita y chamosita; también se encuentran venas de hematita. En el tramo medio de este nivel se intercalan pequeñas láminas de limolitas micáceas. Le suprayacen 96 cm de limolitas micáceas amarillo-verdosas, con laminación paralela discontinua, y pátinas de limonitas. Esta sección culmina con 1,77 m de areniscas finas de color rojo-violáceo, compuesta por clastos subredondeados, con oolitas ferruginosas dispersas y poco abundantes. El cemento está compuesto por chamosita y hematita, esta última también se presenta en venas.

Asociación Facial

Facies de areniscas ferruginosas

Bajo microscopio las areniscas se componen mineralógicamente por cuarzo (hasta 50%), micas y oolitas, inmersos en cemento hematítico o chamosítico (cloritas chamosíticas) que presenta una proporción de hasta 35% (figura 6). En baja proporción acompañan siderita y limonitas. La textura es arenosa fina a media, el cuarzo presenta bordes subredondeados y tinte hematítico; predomina una fábrica flotante con muy pocos contactos puntuales. Las micas componen un 10% de la roca, siendo la muscovita predominante y biotita subordinada o ausente, y se disponen como finos filamentos dispersos, sin una orientación preferencial.

Las oolitas se presentan dispersas, en proporción 15-20%, de formas circulares y elipsoidales, dimensiones entre 0,5-2 mm de diámetro, con núcleo de cuarzo subhedral, líticos, granos de chamosita o minerales opacos (probablemente pirita), y fragmentos de conchillas, cubiertos por hasta 5 capas concéntricas de hematita y/o chamosita. Algunas oolitas aplanadas se encuentran cortadas por venillas de hematita o sílice evidenciando un proceso de diagénesis.

Se observó un caso particular, que da evidencia de dos eventos de formación de oolitas, en donde se presenta una oolita esférica junto con fragmentos de cuarzo conformando el núcleo de una oolita de forma elipsoidal. Esta característica estructural se debe a un proceso de retrabajo del sedimento ya depositado, que es indicio de episodios con un oleaje de mayor intensidad que genera la re-suspensión del sedimento (oolita primera) posiblemente al romper la ola o a partir de un flujo de alto régimen (tormenta) que provoca erosión. Entonces, ese fragmento erosionado del sustrato actúa como núcleo de una nueva oolita.

La precipitación de minerales formando oolitas está relacionado con la coagulación a gran escala, o floculación, de coloides de Fe y Si en el límite marítimo-terrestre. En el litoral, la zona de mezcla de agua dulce/salada crea una barrera geoquímica alcalina, mientras que la oxidación de los componentes orgánicos de compuestos metalorgánicos, crea una barrera de oxidación. Ambas barreras estimulan la intensa precipitación de coloides de hidróxidos de hierro en una mezcla compleja de silicatos de Fe, sílice, y carbonatos (Kholodov *et al.*, 2012).

Las oolitas ferruginosas en esta facies se encuentran conformadas por diferentes minerales de hierro: hematita, chamosita, con limonita y siderita subordinada.

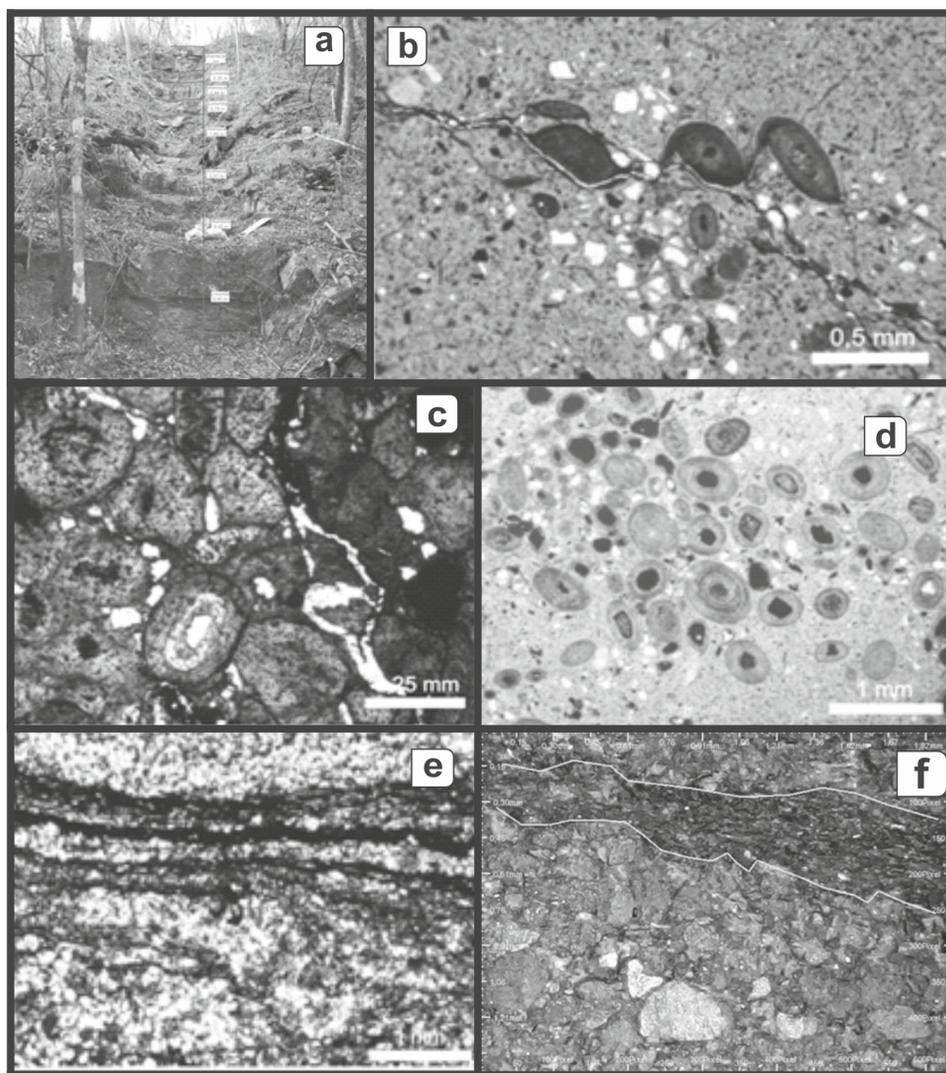


Figura 6. **A.** Trinchera 2, nótese los niveles alternantes de areniscas ferruginosas y limolitas, en niveles más y menos competentes, respectivamente. **B.** Microfotografía de una arenisca oolítica (corte delgado C01-003) con removilización de sílice y hematita por diagénesis rodeando oolitas. **C.** Microfotografía de una arenisca oolítica (oolitas ~ 80%), con escasos granos de cuarzo y cemento <10% (corte delgado C03-001). **D.** Microfotografías de arenisca oolítica (corte delgado C01-003), mostrando oolitas con núcleos de diferente composición y recubrimiento de hematita+chamosita. **E.** Microfotografía de una limolita (corte delgado C04-003), donde se observa alternancia de niveles clásticos y niveles ferruginosos (negro). **F.** Muestra de mano T04 – 004, en la que se observa una venilla de hematita (demarcada) en arenisca ferruginosa, debido a procesos diagenéticos (Aumento 60X). **Figure 6.** **A.** Trench 2, showing interlayering ferruginous sandstones and limolites, as more and less competent levels. **B.** Microphotograph of oolitic sandstone (sample T01-003), oolite 80%) showing silica and hematite removed by diagenesis surrounding oolites. **C.** Microphotograph of oolitic sandstone (oolite 80%), with scarce quartz grains and cement <10% (sample T03-001). **D.** Microphotograph of oolitic sandstone (sample T01-003), showing oolites with nucleus with different composition and hematite+chamosite recovering. **E.** Microphotograph of limolite (sample T04-003) showing interlayering of clastic and ferruginous levels (black). **F.** Hand sample (T04-004) showing a hematite veinlet (bounded) in Fe-sandstone produced by diagenetic process (zoom \times 60).

Las características estructurales de las oolitas indican un ambiente hidrodinámicamente activo durante su formación y permite relacionarlas a ambientes costeros con agitación por olas, desembocadura de ríos o deltas; mientras que la mineralogía rica en Fe refleja condiciones de sedimentación en clima húmedo.

Facies de limolitas amarillas

Bajo microscopio las limolitas se componen de cuarzo (hasta 65%), micas (muscovita y biotita subordinada; 10-15%), escasas oolitas, fragmentos de conchillas fosfáticas y algunos opacos dispersos, en ocasiones con cemento siderítico - hematítico (hasta un 10%). La textura dominante corresponde a limo - arcilla, el cuarzo se presenta redondeado a subredondeado, en algunos sectores dispersos y con fábrica flotante, ocasionalmente de > 1 mm, y en otros sectores se disponen como aglomerados junto a láminas de micas; en éstas últimas se puede apreciar una leve orientación. Las oolitas son circulares y elipsoidales, de 300 a 700 μ presentan chamositización, y no puede apreciarse la composición de su núcleo; algunas oolitas se encuentran atravesadas por finas venas de sílice microcristalina. La presencia de oolitas pequeñas y el material clástico de grano fino (tamaño limo) indican condiciones de depositación de menor energía que la facies de areniscas ferruginosas, dentro de la misma plataforma.

El material cementante corresponde a hematita roja y siderita parda subordinada, que se encuentran distribuidas heterogéneamente por toda la roca. En algunos niveles, venillas de sílice microcristalino se orientan de manera paralela a la estratificación definida por las micas, y solo en algunos sectores se desarrollan de forma irregular.

Geoquímica: variación estratigráfica del contenido de FE y MN

El hierro (Fe) es el elemento más abundante en la Tierra, con una abundancia media en la litósfera de 3,33% (Vinogradov, 1962). El volumen en las capas estratificadas y volcano-sedimentarias de la tierra es de 3,07 y 2,71% respectivamente (Ronov, 1993). Dependiendo del potencial redox, (ácido o básico), el Fe se presenta en dos estados diferentes: divalente Fe^{2+} o trivalente Fe^{3+} , pudiendo formar los óxidos ferrosos (FeO) y férricos (Fe_2O_3) respectivamente.

El manganeso (Mn), ocupa el doceavo lugar en abundancia en la corteza terrestre. Este elemento químico se presenta en distintos estados de oxidación (II, III, IV, V, VI, VII), siendo los estados II, IV, y VII los más estables. Se encuentra formando pirolusita (MnO_2), manganita ($MnO(OH)$), y en minerales de Fe que contienen Mn. Constituye mena de Mn cuando se presenta como nódulos en los fondos oceánicos.

Los porcentajes de Fe Total y Mn en las 33 muestras analizadas permiten reconocer que el porcentaje de Fe Total oscila desde los 5,91% a los 44,80%, y su promedio es de 23,14%. El valor de Fe se mantiene por bajo los 40%, salvo en 2 muestras que arrojaron valores entre los 44,08% y 44,80%. Por su parte, el Mn oscila entre 0,006 a 0,288 %, con un promedio de 0,090 %; se debe destacar que ninguna muestra supera el 1% de Mn.

La discriminación de estos elementos para cada trinchera permite evaluar los siguientes aspectos (figura 5):

- En la Trinchera 1, la proporción de Fe oscila entre 20-31 % en los estratos con areniscas ferruginosas, mientras que para los niveles limolíticos se registran contenidos levemente inferiores de 15-22 % Fe. La proporción de Mn también es mayor en los niveles ferruginosos que en los limolíticos, posiblemente asociado a la presencia de chamosita.

- En la Trinchera 2, la proporción de Fe oscila entre 20-45 % en los estratos con areniscas ferruginosas, mientras que para los niveles limolíticos se registran contenidos inferiores de 5-19 % Fe, con una sección que alcanza 32 % Fe debido a la intercalación de areniscas-limolitas ferruginosas. La proporción de Mn es en general homogénea en los niveles superiores tanto de areniscas como limolitas ferruginosas, mientras que en la base el Mn alcanza el mayor valor de 0,82% en limolitas.
- En la Trinchera 3, el contenido de Fe es de 24-32 % en los estratos con cemento ferruginoso, mientras que en los niveles limolíticos los contenidos son algo inferiores de 11-26 % Fe. La proporción de Mn es en general homogénea en los niveles inferiores tanto de areniscas como limolitas ferruginosas (<0,12 % Mn), mientras que hacia el techo el Mn alcanza el mayor valor de 0,29% en areniscas ferruginosas.
- En la Trinchera 4, la proporción de Fe oscila entre 25-44 % en los 2 estratos con areniscas de cemento ferruginoso, mientras que para los niveles limolíticos se registran contenidos de 9-21 % Fe. La proporción de Mn es en general homogénea en los niveles inferiores tanto de areniscas como limolitas ferruginosas (<0,04 % Mn), mientras que hacia el techo de la secuencia el Mn alcanza el mayor valor de 0,24% en areniscas ferruginosas, acompaña el mayor contenido de Fe.

En comparación con los contenidos promedio de Fe y Mn en las rocas de la corteza y, en especial, en las rocas sedimentarias (Mason y Moore, 1982; Poldervaart, 1955), los porcentajes de Fe en las rocas analizadas son mayores, demostrando un enriquecimiento de hierro que avala la denominación de las areniscas cuarzosas como ferrilitas. A su vez, solamente los valores de Mn de las Trincheras 1 y 3 superan el valor promedio en sedimentos.

La dispersión de Fe Total vs Mn (expresados en %), para cada trinchera demuestra que a mayor contenido de Fe Total disminuye el contenido en Mn y viceversa, existiendo correspondencia entre ambos contenidos solo en la Trinchera 4 ($R^2=0,9145$). A pesar de no constituir una anomalía geoquímica, el aumento de Mn con descenso de Fe es un indicador paleoambiental de importancia genética para este yacimiento.

Movilización y precipitación de los metales

La movilidad de los elementos en ambiente superficial está dominada por las soluciones ácuas que permiten la lixiviación y el transporte, que se encuentran a su vez condicionados por las características climáticas (precipitaciones, temperatura). La precipitación de los elementos estará condicionada, además de dichos factores, de las características de pH y Eh del medio al cual son aportados en solución. De acuerdo con los análisis de elementos trazas del Manto Ferrífero II de la Formación Lipeón (López de Azarevich y Azarevich, 2014b), el Fe proviene de la meteorización continental. Es decir que su lixiviación y transporte se produjo por el agua de la escorrentía superficial y subsuperficial, y su precipitación estuvo condicionada por las características de la zona litoral.

Una guía de la movilidad de los elementos en tales soluciones está dada por los potenciales iónicos (= carga iónica / radio iónico) (Whittaker y Muntus, 1970). En este sentido, los elementos con bajo potencial iónico (Ca, Na) son solubles como simples cationes; y aquellos con alto potencial iónico atrapan iones de oxígeno y forman compuestos solubles como los oxi-aniones (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-}). Los elementos con potencial iónico intermedio son en general inmóviles porque tienen muy baja solubilidad y una fuerte adsorción en sus superficies

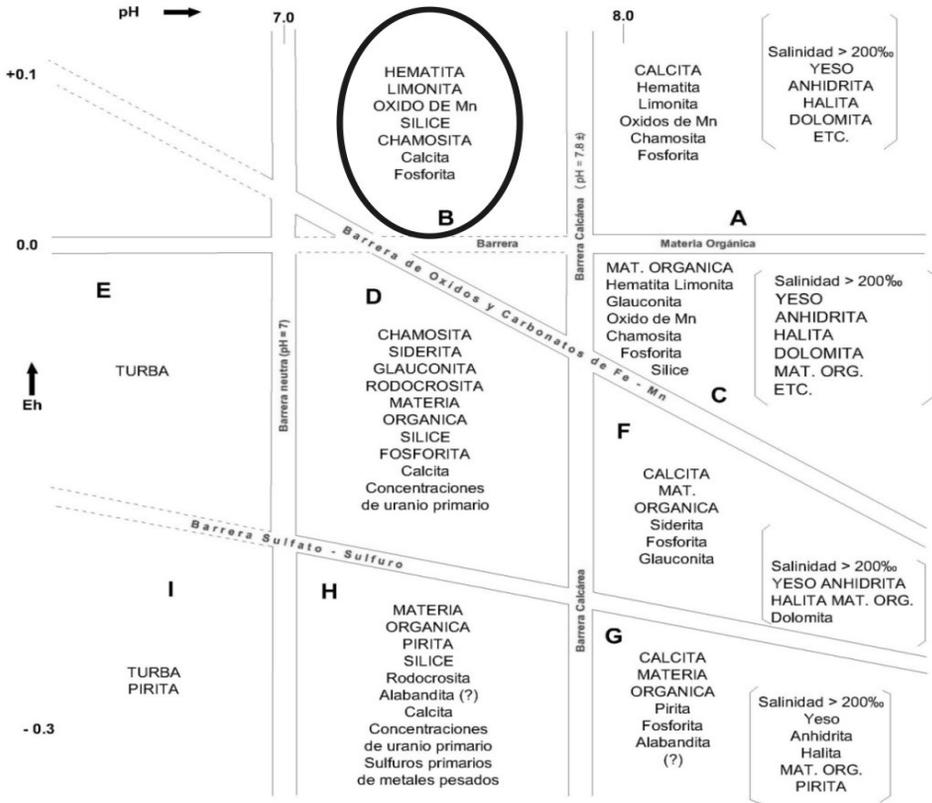


Figura 7. Estabilidad de minerales en función de las condiciones de pH - Eh, mostrando el campo geoquímico relacionado a la génesis del Manto Ferrífero II. **Figure 7.** Mineral stability due to pH - Eh conditions, showing the geochemical field related to the genesis of Iron Mantle II.

(Al, Ti, Sn). Los elementos de transición con sus capas internas incompletas (Fe, Cu, Cr, Ag, entre otros elementos) tienden a ser solubles y más fuertemente adsorbidos que los iones no transicionales con carga y radio iónico similar. Las diferencias en los números de valencia (Fe²⁺ vs Fe³⁺) también resulta en diferentes movilidades.

Considerando que los porcentajes promedio de Fe²⁺ y Fe³⁺ (Tabla 1) para las 4 trincheras muestreadas indican una preponderancia de Fe²⁺ (que duplica el valor de Fe³⁺), se puede deducir que existió un claro predominio de iones móviles (cationes en solución, Fe²⁺) con respecto a los iones inmóviles (cationes insolubles- Fe³⁺) en el ambiente deposicional. Esta situación implica que mineralógicamente, fue favorecida la precipitación de Fe²⁺ en forma de chamosita y/o siderita, y que la precipitación de Fe³⁺ en forma de hematita fue subordinada.

Desde el punto de vista geoquímico, Fe y Mn presentan un comportamiento similar, por lo que deberían moverse y precipitar juntos en un ambiente exógeno. Sin embargo, en ciertos depósitos sedimentarios existen menas de Fe con trazas de Mn y menas de Mn con sólo trazas de Fe.

Cabe destacar que en estado reducido ambos elementos son muy solubles, pero cada uno forma óxidos muy insolubles. Como el ion ferroso es oxidado más fácilmente que el ion manganeso, el Fe precipitará primero que el Mn, y en un ambiente exógeno el Mn se dispersará más rápido que el Fe en procesos de meteorización o de alteración.

e Igneo	Composición Química de los Rocos Sedimentarios						Promedios			
	Lutitas	Areniscas	Calizas	Sedimentos 1	Sedimentos 2	Sedimentos 3	Trinchera 1	Trinchera 2	Trinchera 3	Trinchera 4
3,08	4,02	1,07	0,30	3,41	3,30	3,32	31,10	33,94	31,83	35,34
3,80	2,45	0,30	---	2,01	2,40	1,95	68,90	66,06	68,15	64,46

Tabla 1. Comparación parcial de la distribución de Fe^{2+} y Fe^{3+} en las trincheras muestreadas, con los promedios de la corteza terrestre. Fuente: Ayendez (2014).

La separación de ambos metales depende del pH de las aguas (figura 7), y constituye una barrera geoquímica que condiciona la formación de minerales de Fe y Mn. El Manto Ferrífero II del Distrito Minero Unchimé, puede ser ubicado en el campo B, que registra la asociación mineral de hematita, limonita, óxidos de Mn, sílice, chamosita, pudiendo estar acompañados por calcita y fosforita. Esta asociación refleja condiciones de depositación en un medio oxidante, en el cual los valores de pH se encuentran comprendidos entre 7.0 a 7.8 y los valores de Eh mayores a +0.0.

Modelo de sedimentación y consideraciones genética

La Formación Lipeón fue depositada en una plataforma marina, a profundidades inferiores a los 200 m, entre la zona de *foreshore* y transicional a *offshore* (plataforma externa proximal según Boso, 1994). Las características texturales del Manto Ferrífero II, su buena selección y la presencia de oolitas permiten asociarlos con depósitos de alta energía con acción de oleaje (Brookfiel, 1973; Talbot, 1974; Bayer *et al.*, 1985).

Con respecto a la génesis del yacimiento, se reconoce una fase de mineralización primaria relacionada al episodio de sedimentación, y otra secundaria relacionada con los procesos de diagénesis. La mineralización primaria ocurre por la generación de minerales de Fe (hematita, chamosita, siderita), y su precipitación como granos, cemento o recubrimiento de granos minerales o fragmentos líticos formando oolitas. Los procesos secundarios que afectan la mineralización primaria ocurren por removilización de hematita en venillas y reemplazamiento diagenético temprano de las oolitas. Los procesos reconocidos son hematitización y chamositización, los cuales incrementan la proporción de Fe en la mena.

Comparando este tipo de depósitos con otros análogos a partir de los estudios de Hallam y Bradshaw (1979), Bradshaw *et al.* (1980) y Frakes y Bolton (1984), se relacionan las facies descriptas de la Formación Lipeón como depósitos ocurridos durante eventos transgresivos / regresivos. En los ambientes marinos, especialmente en aquellos restringidos por barreras o en cuencas interiores (mares epicontinentales), el resultado de las variaciones relativas del nivel del mar produce condiciones cíclicas en el Eh, el pH y las concentraciones de materia orgánica, sulfatos y Fe^{2+} en solución, junto con elementos de similar comportamiento geoquímico. Los momentos de transgresión provocan una menor concentración de oxígeno, que conduce a notables incrementos en las concentraciones del hierro en estado disuelto (Fe^{2+}), mientras que los de regresión provocan oxidación ambiental y conducen a su precipitación (Curtis y Spears, 1968).

A su vez, la precipitación de Mn es favorecida por condiciones anóxicas, que responden a períodos transgresivos. Para el Manto Ferrífero II se infiere que las condiciones reductoras y oxidantes no son un impedimento para la depositación de Mn, pero los ambientes oxidantes que han dominado esta plataforma no promovieron la precipitación de Mn a escala de yacimiento.

Si bien la alternancia de bancos de areniscas y limolitas podría explicarse por migraciones de barras en el ambiente marino, la presencia de oolitas ferruginosas se genera necesariamente por una alternancia de periodos reductores, durante los cuales se produce concentración de hierro disuelto (coloides de hierro), con otros periodos oxidantes, en los que se produce la precipitación rápida en ambiente oxidante, la cual puede ser acelerada cuando existe mezcla efectiva de oxígeno por acción del oleaje. Esta periodicidad puede explicarse fácilmente mediante oscilaciones rápidas del nivel del mar que generan transgresiones y regresiones de vida corta, causando los cambios físico-químicos significativos y necesarios para la generación de estos mantos ferruginosos (Bossi y Viramonte, 1975; Kimberley, 1979, 1980; Frankes y Bolton, 1984; Van Houten, 1986; Goldhammer *et al.* 1987; Cotter, 1988).

Considerando que el origen de los metales estudiados proviene de la meteorización continental (López de Azarevich y Azarevich, 2014b), la alternancia de bancos arenosos (oolíticos ferruginosos) y pelíticos (limolitas micáceas), la paleolatitud de la cuenca ferrífera del NOA para el Silúrico (entre 30°-45°), y las condiciones paleoclimáticas instaladas para el época (postglacial), se puede reconocer esta periodicidad como respuesta a una estacionalidad climática que pudo haber estado vinculada a la generación de esos cortos ciclos de transgresión/regresión.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al CONICET y al CUNSa (Proyecto N° 2037) por el apoyo académico y económico que contribuyeron en el presente trabajo científico.

Referencias

- Aceñolaza, F.; Aceñolaza, G.; y García, G. 1999. El Silúrico – Devónico del noroeste argentino. En: Caminos R. (Ed.): *Geología Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales. SEGEMAR. Anales* 29: 41-96, Buenos Aires.
- Ayendez, M.S.O. 2014. Estudio geológico del Manto Ferrífero II de la Formación Lipeón, en el Distrito Unchimé: fluctuaciones del contenido de Fe y Mn y su relación con los procesos de depositación. *Universidad Nacional de Salta. Tesis profesional. Inédita.*
- Baldis, B.A.J., Benedetto, L., Blasco, G. y Martel, M. 1976a. Trilobites Silúrico-Devónicos de la sierra de Zapla (noroeste de Argentina). *Ameghiniana*, 13(3-4): 185-225. Buenos Aires.
- Bayer, U., Altheimer, E. y Deuschle, W. 1985. Environmental evolution in shallow epicontinental seas: sedimentary cycles and bed formation. En: Bayery, U. y Seilacher, A. (eds.): *Sedimentary and evolutionary cycles. Lecture Notes in Earth Sciences*, 2: 247 – 381, Springer – Verlag, Berlín.
- Boso, M.A. 1994. Estratigrafía y sedimentología de las formaciones Zapla y Lipeón y los depósitos ferríferos asociados en las sierras subandinas centrales del norte argentino. *Universidad Nacional de Salta. Tesis Doctoral. Inédita.*
- Boso, M.A. y Monaldi, C.R. 1990. Oolitic stratabound iron ore in the Silurian of Argentina and Bolivia. En: Fontboté, L.; C. Amtutz; M. Cardozo y E. Cedillo (eds.) *Stratabound ore deposits in the Andes. Springer-Verlag*. 175-186, Berlín Heidelberg.
- Boso, M.A. y Monaldi, C.R. 1999. La cuenca ferrífera del norte argentino, Jujuy y Salta. En: Zappettini, E.O. (Ed.): *Recursos Minerales de la República Argentina, Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales* 35: 529-544, Buenos Aires.
- Bossi, G.E. y Viramonte, J.G. 1975. Contribución al conocimiento de la petrología de los yacimientos ferríferos sedimentarios de Zapla y Unchimé (Provincias de Jujuy y Salta, República Argentina). *Segundo Congreso Iberoamericano de Geología Económica*, 5: 181-202. Buenos Aires.
- Bradshaw, M.J., James, S.J. y Turner, P. 1980. Origin of oolitic ironstones – a discussion: *Journal of Sedimentary Petrology*, 50: 295-299.
- Brookfield, M. E. 1973. The paleoenvironment of the Abbotsbury Ironstone (Upper Jurassic) of Dorset. *Paleontology*, 16: 261 -274.

- Cotter, E. 1988. Hierarchy of sea-level cycles in the medial Silurian siliciclastic succession of Pennsylvanian. *Geology*, 16: 242-245.
- Curtis, C.D. y Spears, D.A. 1968. The Formation of Sedimentary Iron Minerals. *Economic Geology*, 63: 257 – 270.
- Frakes, L.A. y Bolton, B.R. 1984. Origin of manganese grants: sea-level change and anoxic-oxic history. *Geology*, 12: 83-86.
- Gebhard, J., Giudice, A. y Oliver Gascón, J. 1974. Geología de la comarca entre el río Juramento y el arroyo Las Tortugas, provincias de Salta y Jujuy. *Asociación Geológica Argentina, Revista 29^o* (3): 359-375. Buenos Aires.
- Goldammer, R.K., Dunn, P.A. y Hardie, L.A. 1987. High frequency glacio – eustatic sea level oscillations with Milankovitch characteristics recorded in Middle Triassic platform carbonates in northern Italy. *American Journal of Science*, 287: 853 – 892.
- Grahn, Y. y Gutiérrez, P.R. 2001. Silurian and Middle Devonian Chitinozoa from the Zapla and Santa Bárbara Ranges, Tarija Basin, northwestern Argentina. *Ameghiniana*, 38: 35-50.
- Hagerman, T. 1933. Informe preliminar sobre el levantamiento geológico del departamento Santa Bárbara, en la provincia de Jujuy. *Boletín Informes Petrol.*, 10 (107): 451-495. Buenos Aires.
- Hallam, A. y Bradshaw, M.J. 1979. Bituminous shales and oolitic ironstone as indicators of transgressions and regressions. *Geological Society of London*, 136: 157- 164.
- Harrington, H.J. y Leanza, A.F. 1957. Ordovician trilobites of Argentina. Department of Geology, *University of Kansas Special Publication*, 1: 1-276.
- James, H.L. 1954. Sedimentary Facies of Iron – Formation. *Economic Geology*, 49: 235-293.
- Kimberley, M.M. 1979. Origin of oolitic iron formation. *Journal Sedimentary Petrology*, 49: 111-132.
- Kimberley, M.M. 1980. Origin of oolitic iron formations – Reply. *Journal Sedimentary Petrology*, 50: 299-302.
- Kholodov, V., Nedumov, R. y Golubovskaya, E. 2012. Facies Types of sedimentary iron Ore Deposits and their geochemical features: *Communication 1. Facies Groups of Sedimentary Ores, Their Lithology, and Genesis. Lithology and Mineral Resources*, 47 (6): 447-472.
- López de Azarevich, V.L. y Azarevich, M.B. 2014b. Distribución de elementos traza en el Manto Ferrífero II, Proyecto Unchimé (Silúrico del NOA): evidencias de la fuente del hierro. *14^o Reunión Argentina de Sedimentología*. Actas: 162-163.
- Mason, B. y Moore, C. B. 1982. *Principles of Geochemistry. Fourth Edition. J. Wiley & Sons, New York*. 344 p.
- Mauri, E.T. 1968. *Geología general del yacimiento ferrífero de Unchimé. Instituto Nacional de Geología y Minería. Informe Inédito*. Buenos Aires.
- Monteros, J.A., Moya, M.C. y Cuerda, A. 1993. Graptolitos Asghilliano-Llandoverianos en la base de la Formación Lipeón, sierra de Zapla Jujuy. Su importancia en la correlación con el Silúrico de la Precordillera Argentina. *12^o Congreso Geológico Argentino y 2^o Congreso de Exploración de Hidrocarburos*, 2: 304-314.
- Pages, C.S. 1970. La Cuenca Ferrífera del Noroeste Argentino. Dirección Nacional de Geología y Minería, 154 p. *Inédito*.
- Poldervaart, A., 1955. Crust of the Earth. *Geological Society of America Special Paper* 62, 132.
- Ronov, A.B. 1993. *Stratífera ili osadochnaya obolochka Zemli (Stratisphere or Sedimentary Shell of the Earth)*, Moscow: Nauka,
- Salfity, J.A. y Marquillas, R.A. 1994. Tectonic and sedimentary evolution of the Cretaceous-Eocene Salta Group, Argentina. En: Salfity, J.A. (ed.): *Cretaceous Tectonics of the Andes, Earth Evolution Science*: 266-315. Friedr Vieweg & Sohn, Braunschweig-Wiesbaden
- Schlagintweit, O. 1943. La posición estratigráfica del yacimiento de hierro de Zapla y la difusión del Horizonte Glacial de Zapla en la Argentina y Bolivia. *Rev. Min. Soc. Arg. de Min. y Geol.*, 13 (4): 115-127. Buenos Aires.
- Talbot, M. R. 1974. *Ironstones in the Upper Oxfordian of southern England. Sedimentology*, 21: 433-450.
- Turner, J.C.M. 1960. Estratigrafía de la sierra de Santa Victoria y adyacencias. *Bol. Acad. Nac. Cs. Córdoba* XLI (2): 163-196.
- Van Houten, F.B. 1986. Search for Milankovitch patterns among oolitic ironstones. *Paleoceanography*, 1: 459-466.
- Vinogradov, A.P. 1962. Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust. *Geochemistry*, 641-664.
- Whittaker, E.J.W. y Muntus, R. 1970. Ionic radii for use in geochemistry. *Geochemica et Cosmochemica*. Acta, 45: 945-956.

Recibido: 06 de Marzo del 2015

Aceptado: 11 de Mayo del 2015

