



II CONGRESO GEOLOGICO
DE ESPAÑA GRANADA 1988

GIA

Comunicaciones 1

CONTENIDO EN ESTRONCIO EN LOS SULFATOS CALCICOS EVAPORITICOS. SU UTILIZACION
COMO INDICADOR DEPOSICIONAL Y DIAGENETICO (1)

F. Ortí, L. Rosell, J.M^a Salvany, J. Pueyo, R. Utrilla, M. Inglés, J.G. Veigas
Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica. Univ. Barcelona.

ABSTRACT. More than 800 Sr determinations of both marine and continental Ca-sulphate rocks (in which carbonate was previously eliminated and the presence of celestite was controlled), coming from surface and boreholes, were carried out. Results (273 analysis) on primary gypsum reveal the validity of using this element as an indicator of relative salinity in samples of marine origin. Results on anhydrites (194 analysis) suggest that those of early diagenetic origin (nodular lithofacies) contain more Sr than those (mainly laminated) coming from the burial replacement of primary gypsum layers. Results on secondary gypsum facies (295 analysis) are very variable, but when these rocks have been studied in association in boreholes with their anhydrite precursors, a decrease from 100% to about 60% in the Sr contents was recorded. Nodular lithofacies of secondary gypsum may contain either more or less Sr than the accompanying laminated ones.

INTRODUCCION. En este artículo se completan los resultados previos (Inglès et al. 1986) obtenidos del análisis sistemático (más de 800 determinaciones) de los contenidos en Sr en rocas de yeso y anhidrita pertenecientes a formaciones evaporíticas españolas. También se incluyen datos de yesos actuales de la costa mediterránea, así como de anhidritas pérmicas de Polonia.

El Cuadro I ofrece un total de 762 análisis seleccionados (273 de yeso primario, 194 de anhidrita y 295 de yeso secundario). De ellos 529 corresponden a sulfatos marinos y 233 a continentales. En las formaciones antiguas los análisis pertenecen a muestras tomadas en columnas estratigráficas o en sondeos. De todas las muestras se ha llevado un estricto control de litofacies y de ambientes deposicionales y diagenéticos.

METODOLOGIA. Las muestras han sido finamente molturadas y tratadas con HCl al 20% repetidamente hasta no observar ataque ácido alguno, con el fin de eliminar los carbonatos presentes. Posteriormente, para la disolución del sulfato se ha utilizado una solución de acetato amónico, y el análisis del contenido en Sr se ha determinado mediante espectrofotometría de absorción atómica. De un alto porcentaje de muestras se ha llevado un control mineralógico (R.X. y láminas delgadas) para detectar la presencia de fases minerales de Sr. Sistemáticamente se han excluido del Cuadro I aquellas muestras en las que se ha detectado celestina en difracción de R.X. (la observación microscópica de la misma no siempre se ha reflejado en un aumento significativo del Sr sobre el promedio de cada serie). Además de la intensidad del ataque ácido, para cada muestra se ha anotado el residuo insoluble, aunque no se ha realizado análisis mineralógico del mismo. En algunas series se ha observado que las muestras con residuos altos tienen contenidos en Sr sensiblemente mayores que el promedio. En otros casos, también se observa una relación directa entre la intensidad del ataque ácido y el contenido en Sr de las muestras, debido quizá a una imperfecta eliminación de los carbonatos, a pesar del esfuerzo realizado.

(1) Investigación realizada en el marco del proyecto nº 2153/83/B, durante el período 1985-1987, de la CAICYT.

EL ESTRONCIO EN EL YESO PRIMARIO. En el caso de los yesos marinos se han analizado muestras correspondientes a salinas marítimas y al Messiniense. Los valores oscilan entre 100 y unas 2500 ppm. La bibliografía (Kushnir, 1981) da valores para el coeficiente de reparto del estroncio respecto al calcio, a partir de agua marina, que varían entre 0.2 y 0.6 según los distintos autores y temperaturas de experimentación. Dicho coeficiente varía en función inversa de la temperatura y en función directa de la concentración de la salmuera y de la velocidad de crecimiento cristalino.

Los contenidos en estroncio de los yesos primarios de las salinas marítimas aumentan progresivamente con la concentración de las salmueras (Geisler, 1982; Ortí et al., 1984; Utrilla et al., 1985) desde las facies preseleníticas, con medias inferiores a 1000 ppm, hasta las seleníticas, cuyos contenidos se sitúan entre 1000 y 2500 ppm (Cuadro I).

En las capas seleníticas del Messiniense, los perfiles de estroncio (con valores entre 240 y 1800 ppm) pueden ayudar en la interpretación de la evolución de las salmueras originales, habiéndose registrado capas con diferentes tendencias para dichos perfiles.

En el conjunto (muy limitado hasta el momento) de formaciones de yeso primario de origen continental estudiadas, principalmente en facies de gipsilitas y gipsarenitas microlenticulares de precipitación subacuática muy somera, los contenidos son variables, entre 100 y 1000 ppm.

EL ESTRONCIO EN LA ANHIDRITA. Presenta valores variables, entre 200 y cerca de 3000 ppm. A grandes rasgos, las series estudiadas pueden dividirse en dos grupos: a) anhidritas de sabkha, diagenéticas tempranas, que no proceden de precursores yesíferos, y b) anhidritas de reemplazamiento de formaciones de yeso primario (con abundantes evidencias de pseudomorfismo) generadas en fase diagenética tardía. Las primeras son predominantemente nodulares (Triásico y Cretácico marino de los sondeos profundos del área de Valencia, Cuenca y Cordillera Ibérica; Mioceno continental de los sondeos de la Cuenca de Madrid, Tajo Occidental), y las segundas son preferentemente laminadas (Triásico de los Catalánides; Zechstein polaco). En las primeras los contenidos son más altos, entre unas 500 y más de 2000 ppm. En las segundas son claramente más bajos, entre 200 y 1100 ppm. Como primera aproximación, la separación entre los valores promedio de ambos grupos se podría situar entre las 800 ppm de estroncio. Parece lógico suponer que las anhidritas generadas por enterramiento a partir de litofacies yesíferas, que han expulsado por compactación las salmueras intersticiales, han retenido menos estroncio que las anhidritas nodulares de sabkha, generadas directamente por precipitación intrasedimentaria a partir de las salmueras originales.

EL ESTRONCIO EN EL YESO SECUNDARIO. Se utiliza este término exclusivamente para aquel yeso que procede directamente de la hidratación de anhidrita precursora. Los márgenes de variación de concentración que hemos encontrado para éste son también muy amplios, entre unas 100 y más de 2000 ppm. Ha podido constatarse una pérdida de Sr en la transformación de la anhidrita al yeso secundario (series del Triásico catalán, Salvany, 1986; capa 4ª del Messiniense de San Miguel). Ham (1962) ofreció datos de la anhidritas de la formación Blaine del Pérmico de Oklahoma que indican una pérdida de estroncio de un 34% en el yeso secundario procedente de aquella.

Al comparar las muestras de litofacies nodulares, en general muy puras, con las de otras litofacies acompañantes de yeso secundario, se ha encontrado dos casos: a) series de contenidos en Sr inferior en los nódulos, y b) series de contenidos en Sr mayores en los nódulos. Entre las primeras están las series continentales del Eoceno catalán (media de 637 ppm para 18 valores nodulares, frente a 876 ppm para 30 valores de otras litofacies) y del Oligoceno navarro (media de 497 ppm para 74 valores nodulares, frente a 1031 ppm para 14 valores de litofacies laminadas). Entre las segundas están las series marinas del Triásico de los Catalánides (media de 458 ppm para 14 valores nodulares, frente a 397

EVAPORITAS MARINAS	Lit.	Muest.	Interv. valores	Media (X)	Desviac. standard (Ox)	EVAPORITAS CONTINENTALES	Lit.	Muest.	Interv. valores	Media (X)	Desviac. standard (Ox)
SALINAS MARITIMAS											
Facies pre-selenificas	YP	66	121-1875	976	380	MIOCENO,TAJO E (Un.Terminal)	YP	25	83-1013	610	335
Facies selenificas	YP	48	992-2440	1737	405	Sondeo Villaconejos					
MESSINIENSE											
Sondeo Llano Palma 27	YP	33	238-1100	615	170	Sons. Sta.Maria, Loranca y y Córcoles	YP	12	410-1043	808	186
San Miguel, Capa 1*	YP	53	380- 722	503	55	MIOCENO,TAJO W(Un.Salina)					
San Miguel, capas 2*-5*	YP	34	509-1795	891	273	Sondeos El Castellar	YS	5	258- 736	486	159
San Miguel, capa 4*	YS	11	208- 464	330	62	" "	A	4	1063-1612	1307	196
MIOCENO INFERIOR											
Yesos Vilobí (Penedés)	YS	22	85-1538	726	401	OLIGOCENO NAVARRA(Fm.Lerín)					
" "	YP	2	1483-2041	1762	-	Serie Caparrosa	YS	20	170- 360	234	52
EOCENO SURPIRENAICO											
Cuenca potásica (Eo.sup)	YS	10	455-1977	1134	607	Serie Larraga	YS	5	95- 535	322	143
Luteciense	YS	23	81- 595	365	137	Serie Lodosa	YS	16	110-1000	366	258
CRETACICO SUPERIOR											
S. Villanueva (Cuenca)	A	14	383-2021	1128	424	Serie Los Arcos	YS	8	225- 675	371	133
TRIASICO CATALANIDES											
Serie Espinagosa	YS	12	230- 510	340	92	Serie Peralta	YS	8	285-1530	743	385
" Miravet	YS	8	200- 495	357	105	Serie Sesma	YS	8	275-1915	907	477
" Gallicant	YS	10	310- 670	500	123	Serie Carcar	YS	11	500-2015	986	442
" Rasqueta	YS	10	215- 790	542	157	Serie Lerín	YS	10	485-2220	1147	587
" Be,Co,Me.	YS	9	190- 615	331	142	Serie y sondeos Aradón	YS	3	340- 470	395	55
Sondeo 2 E	A	9	190-1000	673	263	OLIGOCENO CATALUÑA	A	10	634-1922	1099	350
Sondeo 6 S (Musch med.)	A	10	255-1130	709	313	Serie Copons	YS	15	309-2375	1079	692
Series Es,Co,Pa,(Keuper)	A	8	270-1140	752	241	EOCENO CATALUÑA (SE)					
Sondeo 7 R (Keuper)	A	5	260-1055	766	287	Serie Cornudella	YS	9	303-1039	509	209
TRIASICO CUENCA EBRO											
Sondeo La Zaida	A	9	611-1097	732	147	Serie Vilademolins	YS	9	415- 900	602	167
S. Bujaraloz y Mongri.	A	8	480-1654	998	379	Serie Valldeperes	YS	11	306-1242	700	249
TRIAS VALENCIA-CUENCA											
Sondeo Carcelén	A	38	472-2951	1092	525	Serie Ollés	YS	8	336-1173	750	285
Sondeo Perenchiza	A	19	587-1385	948	179	Serie Vilaverd	YS	10	942-2021	1342	318
PERMICO SUP. (POLONIA)											
Werra, Sondeo Gz	A	17	219- 605	384	90	PALEOCENO SUP. SURPIRE.					
Werra, Sondec Wf	A	18	235-1050	653	227	Serie Tremp	YS	24	109- 790	365	168
Werra, Sondeo G.G.	A	23	489-1126	791	162	PALEOCENO, TAJO W					
CUADRO I. CONTENIDO EN Sr DE MUESTRAS DE SULFATO CALCICO EN LAS SE- RIES ESTUDIADA" (en ppm). TOTAL MUESTRAS: 782											
YP: YESO PRIMARIO : 273 ANALISIS SULFATOS MARINOS : 529											
A: ANHIDRITA : 194 " SULFATOS CONTINENTALES : 233											
YS: YESO SECUNDARIO: 295 " SULFATOS CONTINENTALES : 233											

ppm para 35 valores de litofacies laminadas). En general, los contenidos en Sr de muestras de yeso diagenético de relleno (fibroso, especular, etc.) de fracturas son muy bajos. No han sido incluidos en el Cuadro I.

CONCLUSIONES.

1. Los contenidos en estroncio de los minerales estudiados no son muy diferentes en valores absolutos.
2. El estroncio se revela como un indicador de salinidad prometedor, en las series y formaciones marinas de yeso primario. Para ello, los valores deben de considerarse en sentido relativo, comparando facies dentro de una misma formación. Si se comparan distintas formaciones pueden encontrarse valores sensiblemente diferentes. Se ha encontrado valores similares entre los yesos selenitas messinienses y los primarios continentales, siendo en ambos casos inferiores a los contenidos en las facies seleníticas de las salinas marítimas, en las que el yeso precipita de salmueras que retienen la totalidad de cloruros.
3. En los ejemplos estudiados, las anhidritas nodulares de diagénesis temprana contienen más Sr que las procedentes del reemplazamiento en profundidad de capas de yeso primario, que han debido perder sus salmueras intersticiales.
4. Existe una pérdida de estroncio en las formaciones anhidriticas cuando se hidratan a yeso secundario. En los ejemplos triásicos la pérdida es, aproximadamente, del 40%. En el ejemplo messiniense la pérdida es aún mayor. En este sentido, el estroncio es también utilizable como indicador diagenético, aunque su concentración en los yesos secundarios puede ser muy variable y debe de estudiarse, en lo posible, conjuntamente con los de sus anhidritas precursoras.
5. No se han encontrado evidencias de que la celestina se forme preferentemente durante la fase final de hidratación de la anhidrita a yeso secundario. Muchas formaciones de yeso y anhidrita "primaria" presentan ya, cristales de celestita. Estos pueden mostrar, a su vez, inclusiones de dichos minerales y son anteriores a las generaciones finales de yeso secundario.
6. Para cada fase mineral considerada, las formaciones presentan variaciones importantes en sus contenidos en estroncio, como muestran los perfiles estratigráficos de este elemento. Estos se distribuyen entre dos extremos: a) series con valores muy homogéneos y bajos, con medias entre 230 y 400 ppm, y b) series con valores muy dispersos, con medias altas, superiores a las 700 ppm. Existen series intermedias con promedios entre 400 y 700 ppm que completan un abanico de contenidos de una misma formación, según las zonas en las que estén situados los perfiles. Algunos ejemplos son: Las series de yeso secundario del Triásico de los Catalánides, del Oligoceno de Navarra y del Eoceno continental catalán, así como de las anhidritas Werra del Zechstein de Polonia. En general, las series de las demás formaciones siguen pautas similares.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- GEISLER, D. (1982), *Géologie Médit.*, 9(4): 521-549.
HAM, W.E. (1962), *Oklahoma Geol. Survey Bull.*, 89: 100-151.
INGLES, M.; ORTI, F.; PUEYO, J.J.; ROSELL, L.; SALVANY, J.M. y UTRILLA, R. (1986):
II Intern. Symp. Crystal Growth Processes in Sedim. Envir., Granada; Abst., 2 p.
KUSHNIR, J. (1981), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1471-1482.
ORTI, F.; PUEYO, J.J.; GEISLER, D. y DULAU, N. (1984), *Rev. Inv. Geol.*, 38-39:
169-220.
UTRILLA, R. (1985), *Tesis Licenciatura*, Univ. Barcelona, 126 p.
SALVANY, J.M. (1986), *Tesis Licenciatura*, Univ. Barcelona, 128 p.