

6.- GEOQUIMICA

6.- GEOQUIMICA.

6.1.- EL Br- EN LA SAL.

Diversos trabajos sobre geoquímica de las sales peninsulares en formaciones evaporíticas actuales y fósiles (PUEYO, 1977; ORTI y PUEYO, 1983, etc.) han puesto claramente de manifiesto que los contenidos en Br- en la halita (sustituyendo al Cl-) son diferentes en las sales de origen marino de las de origen continental. Además, para el caso de la sal de origen marino, los valores son indicativos también de la salinidad (o paleosalinidad) de la salmuera que los generaron.

En el primer caso, el contenido en Br de las sales de origen continental es normalmente más bajo que el de las sales marinas: las sales marinas ofrecen valores que oscilan entre los 65-70 ppm, como valores mínimos, y 300-350 ppm como valores más altos. Las sales de origen continental peninsular raramente superan los 10-15 ppm de Br, siendo los valores más corrientes del orden de 2-10 ppm.

Para las sales marinas, el contenido en Br de la halita es directamente proporcional a la concentración de este elemento en la salmuera de la que ha precipitado la sal, y en éstas, la concentración de Br es a su vez representativa de su salinidad. El contenido en Br de una salmuera marina en el momento que se inicia la precipitación de la sal (325 gr/l) es del orden de 500 ppm y la halita precipitada presenta contenidos en Br de 65 a 70 ppm. Al ir aumentando la concentración de la salmuera por evaporación, el contenido en Br aumenta paralelamente en la salmuera y su halita precipitada. Sobre los 400 gr/l la salmuera presenta ya valores de 2300 ppm en Br y la halita contenidos del orden de 270 ppm.

No se conoce bien el comportamiento del Br en las salmueras y sales precipitadas en los medios evaporíticos continentales. No obstante, la diferencia de valores entre las halitas continentales y las marinas permite ser utilizada como criterio en las formaciones fósiles para distinguir ambos tipos de sales.

Con el fin de verificar el carácter continental de las halitas de las formaciones motivo de nuestro estudio, se han analizado 7 muestras (tabla 20) de sal correspondientes a los sondeos de prospección de glauberita del sector de Alcanadre (unidad Los Arcos, Fm. Lerín) (en el momento de realizar estos análisis no hemos dispuesto de muestras de sal de otras formaciones para completar esta investigación).

De los resultados obtenidos de estas 7 muestras, se observa claramente que los contenidos en Br son muy bajos, todos ellos por debajo de los 10 ppm. Estos valores son típicamente continentales.

TABLA nūm 20	
muestra	ppm Br
S1-78.7	3
S1-81.4	3
S1-84.4	7
S1-90.4	8
S2-57.2	3
S3-105	7
S3-28.3	1

La tabla número 20 ofrece los contenidos en Br de las muestras de halita de los sondeos de Alcanadre (unidad Los Arcos, Fm. Lerín).

6.2.- El Sr⁺⁺ EN EL YESO Y LA ANHIDRITA.

6.2.1.- MOTIVO DEL ESTUDIO.

El Sr es un elemento químico que sustituye con frecuencia al Ca en los sulfatos (yeso, anhidrita,

glauberita, polihalita...). Esta sustitución se produce de forma primaria en el medio sedimentario al incorporarse el Sr en la estructura cristalina de los sulfatos durante su crecimiento. La cantidad de Sr que puede llegar a sustituir al Ca depende de dos factores primordiales: 1) el grado de tolerancia de este elemento por la estructura cristalina de cada mineral, 2) las condiciones ambientales de las salmueras en el medio evaporítico (temperatura, pH, y especialmente la salinidad).

Diversos trabajos geoquímicos y sedimentológicos realizados hasta el momento en yesos primarios de origen marino (USDOWSKI, 1973, BUTLER, 1973, KUSHNIR, 1981, ORTI y PUEYO, 1983b, ORTI et.al. 1985, UTRILLA, 1985, GEISLER, 1985, y otros), han permitido ver claramente que hay una relación directa entre el contenido en Sr de los yesos y la concentración de la salmuera de la cual se han generado (relación similar a la descrita para el Br en la halita).

El yeso precipita del agua marina entre 140 y 325 gr/l. En este intervalo, los sucesivos yesos precipitados presentan contenidos progresivamente más altos en Sr, oscilando entre los 400-600 ppm para los yesos formados en salmueras de más baja concentración, y 2000-2500 ppm para los yesos de salmueras más concentradas. El enriquecimiento es siempre progresivo y, con pocas diferencias, esta tendencia se ha observado en las diferentes salinas estudiadas (los valores absolutos pueden variar sensiblemente de unas salinas a otras).

La idea de estudiar el Sr como elemento geoquímico indicador de paleosalinidad en formaciones sulfatadas antiguas tiene también varios antecedentes (BRAITSCH, 1971, HOLSER, 1978). Sin embargo, quedan aún importantes aspectos por resolver que limitan la plena utilización de este elemento en la sedimentología de formaciones evaporíticas:

Por un lado, se desconoce hasta qué punto este criterio es generalizable a formaciones sulfatadas no marinas o a los sulfatos precipitados a partir de salmueras intersticiales. Por otro lado, tampoco está claro de qué manera el ciclo diagenético del sulfato cálcico puede modificar los valores primarios de Sr, ya que, como se ha visto, la mayoría de las formaciones antiguas son de yeso secundario.

Un tercer factor a tener en cuenta es la correcta puesta a punto del método analítico adecuado para el análisis del Sr en los sulfatos: la eliminación del carbonato, el control de la celestina, la influencia de otros minerales acompañantes del yeso o anhidrita susceptibles de contener anhidrita, etc. Todo ello crea todavía algunos problemas por resolver, pues no todos los autores han seguido los mismos criterios en el tratamiento de las muestras.

De lo expuesto, se plantean claramente tres niveles de estudio con objetivos diferentes:

1.- En yesos actuales: a fin de completar el modelo geoquímico del Sr en los diferentes ambientes evaporíticos. Interesa constatar la validez de este elemento como indicador de salinidad en medios marinos y continentales, y en los sulfatos precipitados intersticialmente o en las aguas libres.

2.- En formaciones antiguas de yeso primario: con la finalidad de usar el Sr como elemento indicador directo de paleosalinidad, en base a las conclusiones obtenidas del punto anterior.

A este respecto, hemos de señalar los trabajos ya realizados sobre los yesos del Mesiniense de Mallorca, Alicante e Italia (GEISLER, 1982, DRONKERT, 1985, ORTI et.al. 1988), que han permitido ver cómo en una serie selenítica homogénea, los perfiles de Sr permiten ver que han habido oscilaciones en la salinidad del medio en que se generaron.

3.- En formaciones antiguas de anhidrita y yeso secundario: con la finalidad de usar el Sr como indicador indirecto de paleosalinidad, caso de que los contenidos en este elemento sean proporcionales en mayor o menor grado a los valores originales después de las transformaciones realizadas por el sulfato cálcico durante la diagénesis de la formación.

A este respecto, la investigación debe dedicarse en buena parte al estudio del comportamiento del Sr en el ciclo del sulfato cálcico, para ver de qué forma han sido

modificados los contenidos originales en este elemento en los cambios de yeso primario a anhidrita o de ésta a yeso secundario.

El estudio que en este apartado se presenta se ha planteado con el fin de aportar información al tercer punto de los expuestos, al tratarse en nuestro caso de formaciones evaporíticas del tipo anhidrita-yeso secundario.

La mayor parte de las muestras (106) corresponden a la Fm. Lerín (algunas de estas pertenecen en realidad a las unidades Falces y Marcilla, pero sus características son idénticas y para el caso los resultados son comparables). Las muestras analizadas (yeso secundario y anhidrita) corresponden a diferentes litofacies y los resultados obtenidos se indican en las tablas 21, 22 y 23).

También se han analizado algunas muestras correspondientes a los Yesos de Monteagudo (tabla 24), cuyos resultados comentaremos más adelante.

6.2.2.- METODO ANALITICO UTILIZADO.

El método analítico utilizado para obtener los valores de estroncio en las diferentes muestras estudiadas puede resumirse en los siguientes puntos:

- 1.- Molturación de la muestra (roca total).
- 2.- Tratamiento con HCl 20% para eliminar el carbonato,
- 3.- Lavados sucesivos con agua destilada hasta eliminar totalmente el carácter ácido de la muestra.
- 4.- Filtrado y secado (40-50°C).
- 5.- Disolución del sulfato con acetato amónico (300gr/l).
- 6.- Análisis por espectrometría de absorción atómica, por comparación con patrones artificiales en matriz de acetato amónico.

Al realizar el análisis sobre roca total, se ha llevado un control de las muestras por difracción de Rayos-X y microscopía óptica, con el fin de identificar los minerales acompañantes del sulfato cálcico. Ello se hace

imprescindible pues algunos minerales acompañantes pueden aportar cantidades significativas de Sr que falsearían los valores de Sr que deseamos conocer de los sulfatos cálcicos. En este sentido se ha tenido especial atención con los siguientes minerales:

Los carbonatos: tanto la calcita como la dolomita están de forma frecuente acompañando al yeso o anhidrita como material encajante (matriz carbonatada) o como inclusiones. Este carbonato puede aportar cantidades destacables de Sr a la muestra, y por ello se ha creído conveniente su eliminación mediante ataque ácido (HCl 20%), que se ha realizado por igual en todas las muestras (el ataque se ha realizado una o más veces hasta la total eliminación del carbonato).

En las tablas se ha señalado con un signo (+) aquellas muestras cuyo ataque ha sido significativo, y con signo (-) aquellas muestras con ataque débil o nulo.

La celestina (SrSO_4) es un mineral que incluso en pequeña proporción puede aportar gran cantidad de Sr a la muestra. Caso de ser detectada, es necesario eliminar la muestra del cómputo global, pues este mineral resulta difícil de separar del yeso o anhidrita.

Sólo en algunas muestras de la formación Monteagudo se ha detectado celestina en muy pequeñas cantidades (foto 55). Para el caso de los Yesos de Lerín no hemos detectado este mineral en ninguna de las muestras analizadas (no se descarta la posibilidad de que algunas de las muestras puedan presentar cantidades inapreciables de celestina que hayan escapado al control mineralógico).

Residuo insoluble silicatado. Se ha tenido en cuenta su presencia después de la disolución del sulfato cálcico con acetato amónico. Eliminado el carbonato, este residuo está principalmente constituido por arcillas y, en menor grado, cuarzo y feldespatos de tamaño de grano muy fino, así como materia orgánica siempre en muy escasa cantidad.

En las tablas se ha señalado este contenido con los siguientes valores relativos: 0= nulo, 1= escaso, 2= medio y

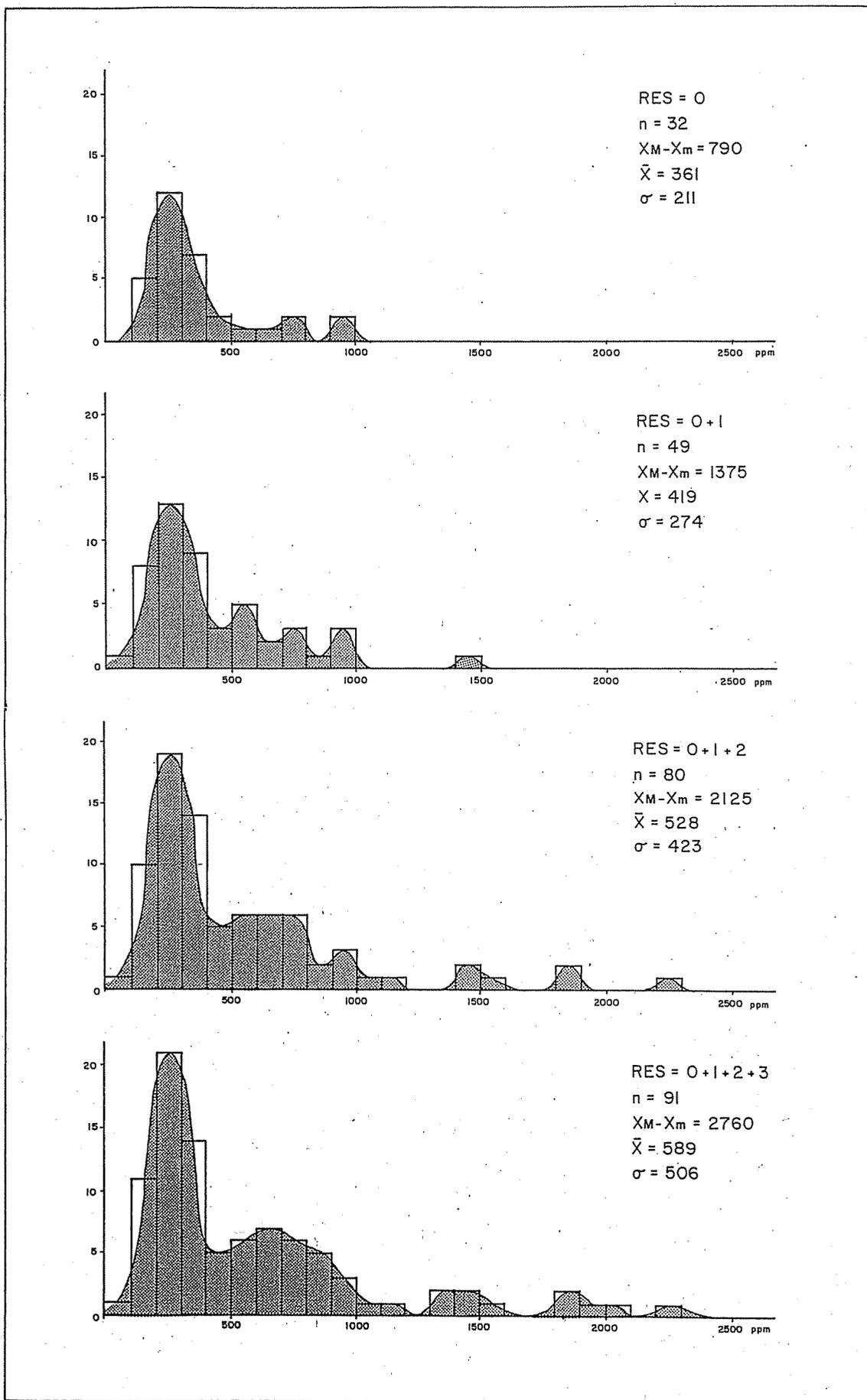


Figura 58.- Histograma de frecuencias de valores de Sr de los yeso de las formaciones Falces y Lerín, correspondientes a muestras con residuo insoluble =0, =0+1, =0+1+2 e =0+1+2+3. Se observa como el incremento en residuo insoluble produce una mayor dispersión y aumento en los valores de Sr.

3= alto. En los casos de valor alto, la proporción de residuo es siempre inferior al 5-10% de la muestra (roca de yeso una vez eliminado el carbonato).

Con el fin de conocer en qué grado afecta este residuo a los resultados obtenidos, se han representado, en forma de histograma de frecuencias acumuladas (fig. 5B), las muestras de la Fm. Lerín con residuo =0, =0+1, =0+1+2 e =0+1+2+3.

Considerando las muestras sólo con residuo nulo se observa claramente que el conjunto de valores se agrupa principalmente entre los 100 y 400 ppm, con una media de 361 ppm. Algunas muestras se escapan de esta tendencia, distribuyéndose entre los 500 y 1000 ppm. Observando los histogramas para muestras progresivamente más ricas en residuo insoluble, se observa que los valores en Sr tienden a ser en conjunto más altos y dispersos.

De ello se deduce que las muestras con contenidos altos en residuos insolubles están relativamente más enriquecidas en Sr que las que presentan un carácter más puro. La procedencia de este Sr aportado por el residuo insoluble no queda clara hasta el momento.

Sólo deberían considerarse las muestras más puras para la discusión de los resultados, pues en los demás casos el residuo insoluble aporta cantidades de Sr al sulfato difíciles de determinar. Sin embargo, dado que un porcentaje alto de las muestras presentan contenidos medios o altos de residuo insoluble, discutiremos los resultados en su conjunto, teniendo en cuenta este aspecto.

6.2.3.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

6.2.3.1.- MUESTRAS CORRESPONDIENTES A LAS FORMACIONES

FALCES Y LERIN.

Las muestras analizadas son básicamente de tres tipos diferentes: 1) yeso secundario nodular alabastrino o

megacrystalino, 2) yeso secundario laminado alabastrino o
megacrystalino, 3) anhidrita nodular de grano fino.

En conjunto se observa una amplia dispersión de valores que oscilan entre los 95 y 2855 ppm. Dentro de este conjunto se han considerado, para comparar los resultados, los factores que se indican a continuación:

- Litología (LITOL): yeso
anhidrita
- Litofacies (FAC): nodular (N)
laminada (L)
lenticular (l)
- Textura cristalina (TEX): alabastrina y/o porfiro-
bástica (A)
megacrystalina (M)
anh. de grano fino (f)
yeso primario (p)
- Tipo de tramo litológico (TTL): tramo sulfatado (1)
tramo mixto detrítico-
sulfatado (2)
tramo detrítico con
sulfatos (3).

De los resultados de Sr obtenidos y teniendo en cuenta estos factores, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1) LITOLOGIA:

El número de muestras de anhidrita analizadas es escaso (10 muestras) y corresponden en su práctica totalidad a litofacies nodulares. En conjunto los valores son relativamente altos en comparación con los obtenidos para los yesos secundarios:

n = número de muestras
 X_m = valor mínimo
 X_M = valor máximo.
X = valor medio
 σ_n = desviación estandard

	n	X_m	X_M	X
1) anhidrita nodular	10	634	1922	1098

Los valores de Sr obtenidos para las muestras de yeso secundario de litofacies nodular son los siguientes:

	n	X_m	X_M	X
1) totalidad de muestras de yeso nodular.	77	95	1825	506
2) muestras con residuo débil (= 0+1) de yeso nodular.	46	95	1470	418

Tanto si consideramos el conjunto de muestras nodulares de yeso como si consideramos sólo las de residuo débil, los valores en conjunto son notablemente inferiores a los de la anhidrita. Cabe pensar que en el proceso de hidratación de la anhidrita hay una pérdida importante en Sr, que a partir de los datos que hemos expuesto, es del orden del 50%.

La pérdida de Sr en el paso de anhidrita a yeso secundario en las formaciones sulfatadas antiguas, es un hecho que ha sido constatado ya en otras ocasiones: en SALVANY (1986) se ofrecen valores de Sr en anhidritas y yesos secundarios del Keuper y Muschelkalk medio de los Catalánides. En estos sulfatos, la pérdida en Sr en la transformación de anhidrita a yeso secundario, es superior a una tercera parte. También HAM (1962) ofrece datos sobre anhidritas y yesos secundario correspondientes a la formación Blaine (Pérmico de Oklahoma, EE.UU.), que indican una pérdida en Sr de un 34% en la transformación mineral.

En nuestro caso, la pérdida en Sr ofrece unos porcentajes superiores a los que exponen los autores citados. Ello puede ser debido a la falta de un número equiparable de datos de anhidrita y yeso, que hace que los resultados obtenidos para ambas litologías no sean del todo comparables.

2) LITOFACIES:

Para comparar los yesos de litofacies nodular y laminada hemos considerado la totalidad de las muestras ya que los yesos laminados constituyen poca muestras y ofrecen siempre cantidades apreciables de residuo insoluble.

	n	X_m	X_M	X	σ
1) yeso nodular	77	95	1825	506	373
2) yeso laminado	16	225	2855	1059	819

De estos resultados se desprende que los yesos laminados ofrecen en conjunto valores mayores y más dispersos de Sr que los nodulares.

Los yesos laminados ofrecen una media del orden del doble de los nodulares. No obstante, esta diferencia puede ser en realidad menor, pues la mayoría de los yesos laminados analizados presentan un contenido alto en residuo insoluble (sólo el 18% presentan residuo débil), mientras que los yesos nodulares son en conjunto más puros (el 60% presentan residuo débil). Para poder afinar la diferencia entre ambos casos, deberían compararse igual número de muestras de cada litofacies y con grado de pureza también similar.

Las diferencias de valores entre una litofacies y otra, se pone especialmente de relieve para el caso de las series de Lerín (LE) y Sesma (SE), donde los valores laminados sobresalen notablemente por encima de los nodulares.

3) TEXTURA CRISTALINA:

Comparando los yesos nodulares o laminados con texturas alabastrina (y/o porfiroblástica) y megacristalina, no se pone de relieve ninguna diferencia especial entre ambas variedades de yeso. Por ello no consideramos que este factor sea discriminante de cara a la comparación de las muestras.

4) TIPO DE TRAMOS LITOLÓGICOS.

Hemos considerado los siguientes aspectos:

a.- Comparación en una misma serie de muestras correspondientes a tramos predominantemente yesíferos (1) y tramos mixtos con alternancia de capas de arcillas y capas de yeso, así como aquellos tramos predominantemente detríticos (2 y 3).

b.- Comparación entre series diferentes.

En el primer caso, los valores ofrecidos en los tramos yesíferos son en conjunto superiores a los de los tramos mixtos detrítico-evaporíticos o a los detríticos. Este hecho se confirma por igual tanto si consideramos el conjunto de las muestras como si sólo consideramos las muestras con residuo débil:

totalidad muestras	n	X	σ_n
1) tramos yesíferos	35	917	615
2) tramos mixtos o arcillosos.	58	426	350

muestras res. débil	n	X	σ_n
1) tramos yesíferos	12	603	250
2) tramos mixtos o arcillosos.	37	360	255

Comparando las series (tablas 21, 22 y 23, fig. A-20) entre sí podemos distinguir claramente dos tipos de ellas: 1) con valores bajos en estroncio (200-400 ppm) y relativa homogeneidad de datos (series de Caparrosa (CP), Larraga

(LA), Los Arcos (AR) y Allo (AL)); 2) series con altos contenidos en Sr (900-1200 ppm) y mayor dispersión de valores (series de Lerín (LE), Sesma (SE) y Cárcar (CA)). Las series de Lodosa (LO) y Peralta (PE) presentan una situación intermedia.

	n	\bar{X}_m	\bar{X}_M	$\bar{X}_M - \bar{X}_m$	\bar{X}	σ_n
CP	20	170	360	190	234	52
LA	5	95	535	440	322	143
AR	8	225	675	450	370	133
AL	3	340	470	130	395	55
LO	17	110	1000	890	354	254
PE	8	285	1530	1245	743	384
LE	12	485	2855	2370	1263	724
SE	9	275	1375	1100	937	458
CA	11	500	2015	1515	985	441

Desde un punto de vista paleogeográfico, las series CP, LA y AL, con valores bajos y homogéneos de Sr, corresponden a zonas marginales de la formación, mientras que las demás series, con valores más dispersos y altos, corresponden a zonas internas.

Si tenemos presente las tendencias observadas para los casos a) y b) expuestos, puede llegarse a la conclusión de que hay un mayor enriquecimiento en Sr en las muestras que están asociadas a las zonas de mayor desarrollo evaporítico, sea en un sentido paleogeográfico (zona interna de la formación) o bien en un sentido secuencial (tramos predominantemente yesíferos).

Este fenómeno puede tener dos posibles explicaciones: 1) efecto diferencial de eliminación del Sr en los sulfatos asociados a un tipo u otro de tramo durante de diagénesis; 2) efectos de distribución paleoambiental del Sr en la formación.

En nuestra opinión parece tener mayor sentido una interpretación del segundo tipo, en la que los tramos con mayor desarrollo evaporítico han concentrado una mayor cantidad de Sr que las zonas marginales o de mayor influencia terrígena de la formación. En los depocentros de la formación es donde llegan a darse las condiciones de mayor concentración de las salmueras, y por tanto, de la misma manera que en salinas marítimas los yesos de mayor salinidad presentan contenidos en Sr más altos, también puede pensarse que en los depocentros de los cuerpos sulfatados se presenten contenidos más altos en Sr que en los márgenes.

No podemos conocer los valores originales de Sr de los yesos primarios pues todo el sulfato cálcico ha pasado por la fase anhidritica. Sin embargo, si las consideraciones que hasta el momento hemos realizados son válidas, tenemos argumentos para pensar que con mayor o menor grado de variación, los valores actuales de Sr (en anhidrita y yeso secundario) reflejan los valores primarios del yeso, tras las modificaciones sufridas durante el ciclo diagenético del sulfato cálcico.

6.3.2.- MUESTRAS CORRESPONDIENTES A LOS YESOS DE MONTEAGUDO.

La tabla número 24 muestra los valores de Sr obtenidos de 13 muestras de yeso correspondientes a la formación Monteagudo. De éstas, las siete primeras son de yeso secundario alabastrino, mientras que las seis restantes son de yeso primario microlenticular. De los valores obtenidos se desprenden las siguientes conclusiones:

1.- En conjunto, los valores de Sr obtenidos para los Yesos de Monteagudo son muy superiores a los que se han obtenido para el caso de las formaciones Falces y Lerín: los valores

TABLA núm 21

Contenido en Sr en las muestras de las series de Lodosa, Caparroso y Larraga

muestra	unidad	ttl	litol	fac	tex	CO3	res	Sr ppm
LO-2	Lerín		yeso	I	P	-	2	205
LO-4	Lerín	2	yeso	N	A	+	1	305
LO-9	Lerín	2	yeso	N	A	-	2	300
LO-12	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	215
LO-14	Lerín	1	yeso	L	A	-	1	420
LO-15	Lerín	1	yeso	N	M	-	2	1000
LO-17	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	195
LO-18	Lerín	2	yeso	N	A	+	1	190
LO-19	Lerín	2	yeso	N	A	+	2	230
LO-25	Lerín	2	yeso	N	A	+	2	110
LO-27	Lerín	2	yeso	N	A	+	2	270
LO-28	Lerín	2	yeso	N	M	-	0	165
LO-29	Lerín	2	yeso	N	A	+	0	305
LO-30	Lerín	2	yeso	N	A	-	2	260
LO-32	Lerín	1	yeso	L	A	+	2	350
LO-33	Lerín	1	yeso	I	A	+	3	165
LO-34	Lerín	1	yeso	N	M	+	1	980
LO-p	Lerín	1	yeso	L	M	+	1	565
CP-1	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	235
CP-3	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	175
CP-5	Lerín	2	yeso	N	A	+	0	220
CP-6	Lerín	2	yeso	L	A	+	2	360
CP-8	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	215
CP-9	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	175
CP-11	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	240
CP-13	Lerín	2	yeso	N	A	+	3	250
CP-14	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	300
CP-16	Lerín	2	yeso	N	A	+	1	285
CP-17	Lerín	2	yeso	L	A	-	2	225
CP-18	Lerín	2	yeso	N	A	-	2	330
CP-21	Lerín	2	yeso	N	A	-	1	185
CP-22	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	230
CP-24	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	210
CP-26	Lerín	2	yeso	N	A	-	1	190
CP-28	Lerín	2	yeso	N	A	+	2	280
CP-29	Marci	3	yeso	N	A	-	0	175
CP-34	Marci	3	yeso	N	A	+	2	170
CP-42	Marci	3	yeso	N	A	+	2	235
LA-2	Falces	3	yeso	N	A	-	0	270
LA-4	Falces	3	yeso	N	A	+	1	95
LA-7	Falces	3	yeso	N	A	-	0	370
LA-8	Falces	3	yeso	N	A	-	0	340
LA-13	Falces	3	yeso	N	A	-	0	535

TABLA nüm 22		Contenidos en Sr en las muestras de las series de Los Arcos, Lerín, Sesma, Peralta y Allo.						
muestra	unidad	ttl	litol	fac	tex	CO3	res	Sr ppm
AR-2	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	225
AR-3	Lerín	2	yeso	f	p	+	1	115
AR-7	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	265
AR-8	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	465
AR-10	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	350
AR-12	Lerín	1	yeso	N	A	-	0	335
AR-13	Lerín	1	yeso	L	A	+	3	295
AR-14	Lerín	1	yeso	N	A	-	2	355
AR-16	Lerín	1	yeso	L	A	+	2	675
LE-6	Lerín	1	yeso	N	A	-	2	485
LE-8	Lerín	1	yeso	N	A	+	2	740
LE-11	Lerín	1	yeso	L	A	+	3	2855
LE-12	Lerín	1	yeso	N	A	+	1	540
LE-19	Lerín	1	yeso	N	A	+	2	1825
LE-20	Lerín	1	yeso	N	M	+	0	630
LE-21	Lerín	1	yeso	i	A	-	3	840
LE-22	Lerín	1	yeso	N	A	-	0	955
LE-23	Lerín	1	yeso	N	A	-	0	905
LE-24	Lerín	1	yeso	L	A	+	2	2220
LE-29	Lerín	1	yeso	N	A	+	3	1345
LE-30	Lerín	2	yeso	L	A	+	2	1825
SE-4	Lerín	3	yeso	N	A	+	3	860
SE-6	Lerín	2	yeso	N	A	-	1	775
SE-10	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	775
SE-13	Lerín	2	yeso	N	A	-	2	690
SE-14	Lerín	2	yeso	i	A	+	2	1185
SE-16	Lerín	1	yeso	N	M	+	0	275
SE-17	Lerín	1	yeso	L	A	+	3	1915
SE-18	Lerín	1	yeso	L	A	-	3	1375
SE-19	Lerín	1	yeso	N	M	-	2	590
PE-1	Falces	2	yeso	N	A	-	3	620
PE-5	Falces	2	yeso	N	A	-	1	665
PE-8	Falces	2	yeso	N	A	-	2	605
PE-10	Falces	2	yeso	N	A	-	2	465
PE-14	Lerín.	2	yeso	N	A	-	1	575
PE-15	Lerín	2	yeso	N	A	+	2	1530
PE-19	Lerín	1	yeso	L	A	-	0	285
AL-2	Lerín	3	yeso	N	A	-	0	340
AL-4	Lerín	3	yeso	N	A	-	0	470
AL-6	Lerín	3	yeso	N	A	-	1	375
AL-7	Lerín	3	yeso	i	p	+	3	960

TABLA núm 23		Contenido en Sr en las muestras de las series de Cárcar, Ermita de Aradón y sondeos de U.S.E.						
muestra	unidad	ttl	litol	fac	tex	CO ₃	res	Sr ppm
CA-1	Lerín	1	yeso	N	A	-	1	850
CA-2	Lerín	1	yeso	L	M	+	3	2015
CA-10	Lerín	2	yeso	N	A	-	2	655
CA-11	Lerín	2	yeso	N	A	+	1	1470
CA-16	Lerín	1	yeso	N	A	-	1	500
CA-17	Lerín	1	yeso	N	A	+	2	1485
CA-18	Lerín	1	yeso	N	A	+	3	850
CA-19	Lerín	1	yeso	L	A	+	2	730
CA-20	Lerín	1	yeso	L	A	+	2	840
CA-25	Lerín	2	yeso	N	A	-	0	720
CA-26	Lerín	1	yeso	N	M	+	2	730
S1-94.2	Lerín	1	anhid	N	f	+	0	1024
S1-95.2	Lerín	1	anhid	N	f	+	0	1922
S1-99.5	Lerín	1	anhid	N	f	+	0	761
S1-112.5	Lerín	1	anhid	N	f	+	0	634
S2-78	Lerín	1	anhid	N	f	-	0	1035
S2-80.5	Lerín	1	anhid	N	f	+	0	973
EA-3	Lerín	1	anhid	N	f	-	0	1475
EA-4	Lerín	1	anhid	N	f	+	0	1180
EA-5	Lerín	1	anhid	L	f	+	0	894
EA-17	Lerín	1	anhid	N	f	-	0	1090

ttl: tipo de tramo litológico: 1 = yesífero
 2 = yesífero-arcilloso
 3 = arcilloso

litol: litología: yeso o anhidrita

fac: litofacies: N = nodular
 L = laminada
 l = lenticular

tex: textura cristalina: A = alabastrina y/o porfiroblástica
 H = megacristalina
 p = yeso primario de formación reciente
 f = anhidrita de grano fino

CO₃: presencia de carbonato: + = abundante
 - = escaso
 0 = nulo

res: residuo insoluble: 0 = nulo
 1 = débil
 2 = medio
 3 = alto

medios llegan a ser del orden de 5 a 10 veces superiores a los ofrecidos por los Yesos de Falces y Lerín.

2.- Dentro de la formación Monteagudo se distinguen bien los dos tipos de yeso que se han considerado: el yeso secundario ofrece en conjunto valores notablemente inferiores a los

ofrecidos por los yesos primarios, con una media de 2480 ppm si omitimos los valores obtenidos para las muestras ABA-6 (11475 ppm) y ABB-7 (9185 ppm) que sobresalen muy por encima de los otros resultados. Para el yeso primario, si exceptuamos las muestras CMO-1 (11085 ppm) y ABH-2 (13340 ppm), los valores son relativamente homogéneos, entre los 7000 y 8000 ppm, con una media de 7513 ppm.

TABLA núm 24		Sr en los Yesos de Monteagudo.				
muestra	Litol	Facies	Text	CO ₃	Res	Sr ppm
ABA-3	yeso	MN	A	-	0	3275
ABA-6	yeso	N	A	+	2	11475
ABA-7	yeso	N	A	-	0	1705
ABB-7	yeso	N	A	+	1	9185
ABC-1	yeso	MN	A	-	1	3220
ABC-2	yeso	MN	A	-	0	2470
ABF-1	yeso	MN	A	-	0	1740
ABH-2	yeso	ML	P	+	2	13340
ABH-5	yeso	ML	P	-	0	7655
ABH-9	yeso	ML	P	+	2	7795
ABH-10	yeso	ML	P	+	3	6915
ABH-11	yeso	ML	P	+	1	7690
CMO-1	yeso	ML	P	+	1	11085

La tabla número 24 (página anterior) presenta los valores de Sr obtenidos para las muestras de los Yesos de Monteagudo. Se indican las siguientes variedades de yeso:

Facies:

nodular (N), masiva-micronodular (MN), microlenticular (ML)

Textura:

yeso secundario alabastrino (A), yeso primario (P)

3.- Teniendo en cuenta que el yeso secundario procede originalmente de un yeso primario que fue anhidritizado y posteriormente rehidratado, puede decirse que desde el sulfato cálcico primario hasta el final el contenido en Sr ha quedado reducido a un 35% .

4.- No queda claro el motivo de los altos valores de Sr de algunas de las muestras que hemos señalado, próximas o superiores a los 10.000 ppm. El contenido en residuo insoluble o la presencia de carbonatos en estas muestras no parecen ser indicativo de estas anomalías. Tampoco se ha detectado celestina u otros tipos de minerales ricos en Sr, en las difracciones de Rayos-X ni en lámina delgada que permitan explicar este hecho (en algunas láminas delgadas sí se han observado pequeños cristales de posible celestina, aunque su escaso desarrollo así como su presencia también en las otras muestras, no justifica los valores anómalos de Sr).

6.3.- COMPOSICION ISOTOPICA DE LOS SULFATOS.

Dentro de este capítulo de geoquímica, un último aspecto que queremos tratar es el de la composición isotópica de los sulfatos cálcicos, y en concreto, el de la relación existente en una muestra determinada entre el ^{34}S y el ^{32}S , así como entre el ^{18}O y el ^{16}O , siempre dentro del ión sulfato de la fase sólida (yeso o anhidrita). Para cada muestra, estos pares de relaciones orientan sobre la génesis de la misma, es decir, su posible procedencia oceánica o continental, volcánica o sedimentaria, orgánica o inorgánica, de primer ciclo o de reciclaje, etc. Estas composiciones son prácticamente independientes del ciclo diagenético del sulfato cálcico que haya podido experimentar la muestra.

La composición isotópica se ofrece en forma de valores δ (razón isotópica), referida a un patrón universal que suele ser el CD (meteorito del Cañon del Diablo) para el S, y el agua oceánica actual (SMOW) para el O. Dichos valores δ , referidos a partes por mil ($^{\circ}/_{\text{OO}}$), tiene las siguientes expresiones:

$$\delta^{34} \text{ S/CD} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{muestra}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{patrón}}} - 1 \right] \times 1000$$
$$\delta^{18} \text{ O/SMOW} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{muestra}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{patrón}}} - 1 \right] \times 1000$$

Los valores así obtenidos reflejan el enriquecimiento ($\delta > 0$) o bien el empobrecimiento ($\delta < 0$) en el isótopo pesado, ya sea el ^{34}S o el ^{18}O , de la muestra respecto al patrón.

Los valores isotópicos que se ofrecen en la tabla 25 han sido obtenidos por UTRILLA (1989), a partir de muestras de yeso correspondientes a las formaciones evaporíticas en Navarra: 2 muestras de los Yesos de Puente La Reina, una de los Yesos de Falces, 4 de los Yesos de Lerín y una de los Yesos de Monteagudo. Los análisis fueron realizados en el "Laboratoire de Géologie Dynamique" de la Universidad de París VI, bajo la dirección de la Dra. Catherine PIERRE.

De los resultados de estos análisis UTRILLA (1989) expone las siguientes conclusiones:

- 1.- Los valores obtenidos para estas formaciones están muy lejos de los que presentan las formaciones evaporíticas marinas terciarias, tanto de la Cuenca del Ebro como de otras cuencas citadas en la bibliografía.
- 2.- Los valores obtenidos para las mismas son muy próximos a los ofrecidos por los materiales evaporíticos triásicos que bordean la cuenca, por lo que puede interpretarse que las evaporitas terciarias continentales proceden del reciclaje de estos últimos.
- 3.- Para las formaciones de centro de cuenca (Puente La Reina, Falces y Lerín) los valores de $\delta^{18}\text{O}$ son algo

superiores a los obtenidos para el Triásico, mientras que los valores $\delta^{34}\text{S}$ son sensiblemente inferiores, lo que hace pensar en posibles fenómenos de sulfato-reducción bacteriana que han intervenido en el reciclaje de las evaporitas en las cuencas terciarias.

Para los yesos de Monteagudo, los valores tanto de $\delta^{34}\text{S}$ como $\delta^{18}\text{O}$ son muy similares a los obtenidos para las evaporitas triásicas, lo que permite pensar que en este caso, las evaporitas terciarias proceden directamente del reciclaje (disolución - precipitación) de las del Triásico, sin que se haya producido fraccionamiento isotópico.

TABLA n.º 25		Valores isotópicos de muestras de yeso de las formaciones navarras.		
muestra	unidad	litol	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}$
			SMOW	CDT
C. Mués	Pte. Reina	yeso sec.	16.4	11.2
C. Mañeru	Pte. Reina	yeso sec.	16.0	12.8
Los Arcos	Falces	yeso sec.	17.7	14.5
CP-21	Lerín	yeso sec.	14.2	11.1
CP-26	Lerín	yeso sec.	16.7	10.2
S1-64.3	Lerín	yeso sec.	14.1	11.5
S1-94.2	Lerín	yeso sec.	17.3	12.4
ABA-7	Monteagudo	yeso sec.	13.0	12.0

La tabla número 25 muestra los valores isotópicos obtenidos para las muestras de yeso de las formaciones Puente La Reina, Falces, Lerín y Monteagudo (según UTRILLA, 1989).