

PETROLOGÍA Y GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE LOS DEPÓSITOS DE MAGNESITA DE LA CUENCA DE CALATAYUD (PROVINCIA DE ZARAGOZA). INTERPRETACIÓN PALEOAMBIENTAL

E. Sanz-Rubio¹, M. Pozo², J.P. Rodríguez-Aranda³ y J.P. Calvo³

¹ Departamento de Geología, Museo Nacional Ciencias Naturales – CSIC, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid.

² Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

³ Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad CC. Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid.

Resumen: Los sedimentos miocenos de la Cuenca de Calatayud, en particular los correspondientes a las unidades Inferior e Intermedia, contienen numerosos niveles de magnesita, que aparecen comúnmente asociados con depósitos lacustres sulfatados (anhidrita, yeso, glauberita), así como con margas y arcillas. La magnesita de la Cuenca de Calatayud es de tipo criptocristalina, presentándose en capas masivas de color blanquecino, de espesor variable (mm a dm), entre arcillas, margas, niveles de yeso laminado y yeso nodular. Se han distinguido cuatro asociaciones de facies (M_{LH} , M_{YS} , M_{YP} , M_{IN}) con presencia de magnesita. Estas asociaciones de facies se ordenan básicamente en dos tipos de secuencias sedimentarias principales que reflejan, en un caso, la evolución de subambientes lacustres de alta salinidad y, en otro, de salinidad moderada a alta. La textura de la magnesita, observada mediante M.E.B. en muestras con alta pureza en este mineral, se caracteriza por presentar mosaicos densos y homogéneos de cristales romboédricos euhedrales a subeuhedrales, con tamaño alrededor de 1 μm . Los valores de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) de la magnesita ($n=34$) muestran una cierta dispersión, con valores de $\delta^{18}\text{O}$ de -4,8 a +4,9 ‰ PDB y valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$, de -9,3 a +0,4 ‰ PDB, más bajos en los niveles de magnesita correspondientes a las asociaciones de facies M_{LH} y M_{YS} . Las características estratigráficas, texturales e isotópicas sugieren que la magnesita se formó en condiciones evaporíticas, posiblemente por precipitación primaria a partir de soluciones concentradas con mezcla de aguas meteóricas, ricas en CO_2 biogénico, aunque los valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ pueden interpretarse también como reflejo de la actividad bacteriana en la precipitación de la magnesita. El análisis de las asociaciones de facies en que aparece la magnesita y su evolución secuencial permiten concluir que los depósitos de magnesita de la Cuenca de Calatayud se formaron tanto en condiciones lacustres hipersalinas como de salinidad moderada a alta.

Palabras clave: magnesita, sedimentos lacustres, isótopos, Mioceno, Cuenca de Calatayud.

Abstract: Miocene sediments from the Lower and Intermediate units of the Calatayud Basin show abundant magnesite beds, commonly associated to sulphate lake deposits (anhydrite, gypsum, glauberite), marls and clays. The magnesite is cryptocrystalline and occurs as mm- to dm-thick, massive, whitish deposits interbedded with claystone, marlstone, and laminated and nodular gypsum. Four lithofacies associations containing magnesite beds (M_{LH} , M_{YS} , M_{YP} , M_{IN}) have been distinguished. These lithofacies associations occur in two main sedimentary sequences which reflect the evolution of high-salinity lake and moderate- to high-salinity lake sub-environments, respectively. The texture of magnesite, as observed from magnesite-rich samples under S.E.M., is mainly formed of a dense, homogeneous aggregate of subhedral to euhedral rhomb-like crystals showing about 1 micron in average size. Isotope values ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) from 34 magnesite samples are relatively spread, with $\delta^{18}\text{O}$ values from -4,8 to +4,9 ‰ PDB and negative values for $\delta^{13}\text{C}$ (-9,3 to +0,4 ‰ PDB), being lower in the magnesite beds corresponding to M_{LH} and M_{YS} lithofacies associations. The stratigraphic, textural and isotopic features suggest that the magnesite formed primarily under evaporitic conditions, probably as a result of mixing of concentrated and meteoric waters enriched in biogenic CO_2 . Moreover, the negative $\delta^{13}\text{C}$ values determined in many magnesite samples could reflect a bacterial mediation in the precipitation of the magnesite. Sedimentological analysis of the lithofacies associations containing magnesite beds and their sequential arrangement indicates that this carbonate formed in both hypersaline and moderate- to high-saline lake subenvironments.

Key words: magnesite, lake sediments, isotopes, Miocene, Calatayud Basin.

Sanz-Rubio, E., Pozo, M., Rodríguez-Aranda, J.P. y Calvo, J.P. (2002): Petrología y geoquímica isotópica de los depósitos de magnesita de la Cuenca de Calatayud (provincia de Zaragoza). Interpretación paleoambiental. *Rev. Soc. Geol. España*, 15: 113-127

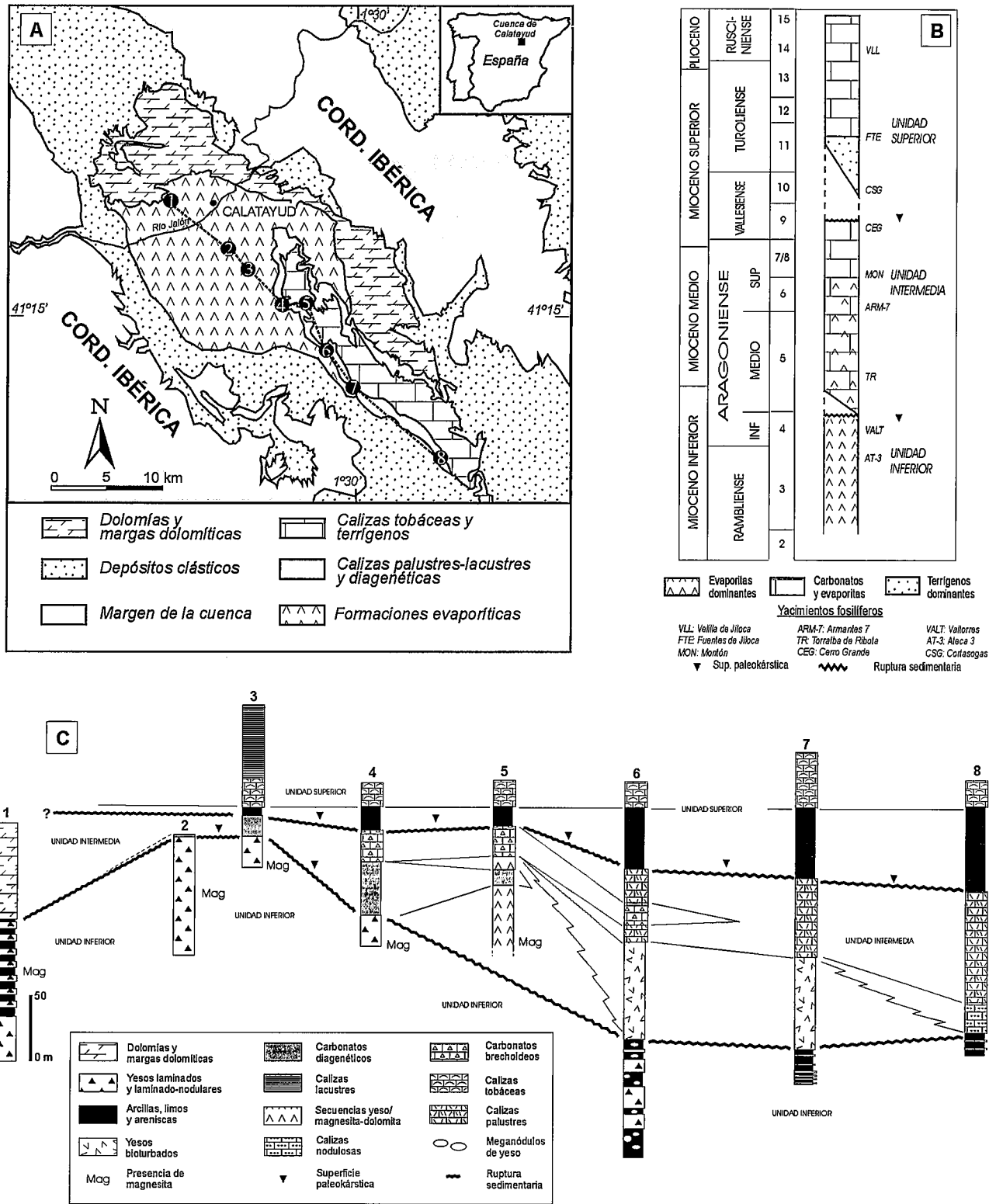


Figura 1.- A) Situación de la Cuenca de Calatayud y mapa esquemático de los depósitos neógenos de la cuenca; el perfil delineado en dirección NO-SE y los números marcados en él corresponden a la situación de las secciones en C. Sus nombres son: 1, Seseros (SMA); 2, Paracuellos (PCL); 3, Maluenda (MLA); 4, Morata (MOR); 5, Vellilla (VMA); 6, Fuentes (FTE); 7, Montón (MTN); 8, Paje (PAJ). B) Litoestratigrafía del Neógeno de la Cuenca de Calatayud, con indicación de los yacimientos de Vertebrados conocidos en la cuenca. C) Perfil de correlación de columnas (ver situación en A) correspondientes al relleno sedimentario neógeno de la cuenca. La línea continua dibujada dentro de la Unidad Superior representa el nivel elegido para la correlación de las columnas.

La magnesita ($MgCO_3$) es el término extremo de una serie isomorfa de minerales carbonáticos cuyo otro extremo es la calcita, constituyendo la dolomita un término intermedio de esta serie. De igual forma, la mag-

nesita forma parte de la serie isomorfa magnesita-side-rita, este último mineral con contenido exclusivo en Fe (Reeder, 1983). La magnesita pura, teóricamente formada por un 47,8% de MgO y 52,2% de CO_2 , se en-

cuentra muy raramente en la naturaleza y, dada su miscibilidad con los minerales anteriormente señalados, los depósitos de magnesita presentan usualmente proporciones variables de dolomita y calcita (Harben y Kuzvart, 1996).

Los depósitos sedimentarios de magnesita pueden clasificarse, de acuerdo con Wetzenstein (1989) y Pohl (1989), en los siguientes tipos: 1) depósitos de magnesita criptocristalina asociados con rocas ultramáficas (definidos en la literatura minera como tipos *Kraubath* y *Greiner*; Pohl, 1989), 2) magnesitas macrocristalinas, o *sparry-magnesites*, que aparecen tanto en rocas sedimentarias como metamórficas (depósitos tipo *Veitsch*), 3) magnesitas depositadas en ambientes evaporíticos, salinos o hipersalinos, y 4) magnesitas acumuladas en cuencas lacustres de agua dulce, este último tipo de depósito calificado como magnesita de tipo *Bela Stena* (Pohl, 1989).

En ambientes actuales, la magnesita se forma, usualmente como un producto diagenético temprano (Müller *et al.*, 1972; Wetzenstein, 1989), en zonas de *sabkha* y lagunas costeras evaporíticas (Perthuisot, 1975), así como en lagos interiores de carácter salino (Pohl, 1989). Ejemplos de estos lagos salinos actuales, donde la magnesita aparece comúnmente asociada con hidromagnesita y dolomita, son Tuz Gölü y Salda Gölü, en Turquía (Irion y Müller, 1968; Braithwaite y Zedef, 1994, 1996; Camur y Mutlu, 1996), varios lagos-playa del Cariboo Plateau, en British Columbia, Canadá (Renaut, 1993) y el bien conocido complejo de lagos de la región de Coorong, en el suroeste de Australia (von der Borch y Lock, 1979; Warren, 1990). En España se ha citado la presencia de magnesita en sedimentos recientes de algunas lagunas salinas efímeras de Los Monegros (Pueyo e Inglés, 1987) y en la Laguna de Gallo-canta (Pérez y Roc, 1999), ambos sistemas lacustres situados en Aragón.

En la Península Ibérica existen dos yacimientos de interés económico de magnesita actualmente en explotación, el de Rubián-Incio, en Lugo, de edad Cámbrico Inferior (Doval *et al.*, 1977) y el de Eugui, en Navarra, de edad Carbonífero (Velasco *et al.*, 1987; Lugli *et al.*, 2000). En ambos casos, los depósitos consisten en magnesita macrocristalina; recientemente se han encontrado indicios de este tipo de magnesita en materiales carbonáticos de edad Cámbrico Inferior en la provincia de Soria (Sánchez-España *et al.*, 2002). Por otra parte, no existen en España depósitos de magnesita criptocristalina asociados a rocas ultramáficas. Sí hay, sin embargo, presencia de magnesita intercalada en depósitos evaporíticos de composición variada en varias de las cuencas terciarias peninsulares, en particular en la Cuenca del Ebro (Salvany y Ortí, 1994), en la Cuenca de Madrid (Ordóñez y García del Cura, 1994), y en la Cuenca de Calatayud, objeto de este trabajo. Los antecedentes más relevantes sobre la presencia de magnesita en la Cuenca de Calatayud se encuentran en los trabajos de Cañaveras *et al.* (1998), Sanz-Rubio (1999), Sanz-Rubio *et al.* (1999), Pozo *et al.* (2000) y Sanz-

Rubio *et al.* (2001). Además de estos depósitos terciarios, se ha indicado la presencia de un tipo particular de magnesita asociada con caliches cuaternarios en el área de Sierra de Gádor, Almería (Molina, 1988). Tanto en estos caliches, como en los depósitos lacustres terciarios anteriormente aludidos, la magnesita se presenta como un material de carácter friable con textura microcristalina.

El objetivo de este trabajo es el estudio petrológico y geoquímico (isótopos estables de carbono y oxígeno) de los depósitos de magnesita que constituyen una gran parte de los materiales carbonáticos presentes en la Cuenca de Calatayud (provincia de Zaragoza). El estudio lleva aparejado el análisis sedimentológico de las secuencias sedimentarias donde aparece la magnesita y la caracterización mineralógica de las facies existentes en dichas secuencias, especialmente arcillas y sulfatos.

Contexto estratigráfico y presencia de magnesita en la Cuenca de Calatayud

La Cuenca terciaria de Calatayud, ubicada en el nordeste de la Península Ibérica (entre las cuencas de Almazán y del Ebro) (Fig. 1A), forma parte del sistema de fosas y subfosas tectónicas de carácter intramontañoso enclavadas en la Cordillera Ibérica. La cuenca posee una forma alargada paralela a la dirección NO-SE de la Cordillera Ibérica, con una longitud de unos 120 km y una anchura variable entre los 10 y 26 km. El relleno sedimentario terciario comprende sedimentos aluviales (conglomerados, areniscas, limos y arcillas) depositados en sistemas aluviales circundantes y lacustres (evaporitas y carbonatos) en los sectores centrales de la cuenca, donde se acumulan potencias de hasta 1200 m (Fig. 1). Se han reconocido tres unidades litoestratigráficas neógenas (Inferior, Intermedia y Superior) separadas entre sí por rupturas sedimentarias a escala de cuenca (Fig. 1B) (Sanz-Rubio, 1999), reconociéndose magnesita en las dos primeras. La Unidad Inferior (Oligoceno superior?-Aragoniense inferior) consta, en superficie, de unos 100-150 m de depósitos evaporíticos (anhidrita, glauberita±thenardita y yeso) actualmente transformados a yeso secundario (Ortí y Rosell, 2000), presentando magnesita como principal mineral carbonático asociado. En sondeos de investigación, se han reconocido en profundidad depósitos de halita y anhidrita con potencias de hasta 350 m (Marín, 1932). La disposición de las evaporitas de Unidad Inferior presenta una organización centrípeta, con sedimentos clásticos (conglomerados, areniscas, limos y arcillas) en los márgenes que pasan lateralmente hacia el centro de la cuenca a evaporitas (yesos nodulares y laminados). La Unidad Intermedia (Aragoniense medio-Vallesiense inferior) se encuentra constituida en los sectores central-meridional de la cuenca por depósitos de yeso laminado primario alternantes con carbonatos magnésicos (magnesita, dolomita); su espesor es muy variable, desde 30 a 120 m en estos sectores centrales. La unidad

presenta una evolución vertical y horizontal (hacia los márgenes) desde los citados materiales evaporítico-carbonatados a depósitos básicamente carbonatados (dolomías, margas dolomíticas y calizas) con proporción variable de terrígenos finos. Por último, la Unidad Superior (Vallesiense superior-Rusciniense inferior) está compuesta por facies terrígenas en la base y carbonáticas (tobáceas y lacustres) a techo, que alcanzan espesores entre 25 a más de 100 m. La datación de estas unidades queda establecida a partir de diversos yacimientos de vertebrados (ver situación de yacimientos en Figura 1B). La interpretación sedimentológica y evolución en el tiempo de los depósitos correspondientes a estas unidades está ampliamente expuesta en Sanz-Rubio (1999).

La magnesita de la Cuenca de Calatayud es particularmente frecuente en las sucesiones correspondientes a la Unidad Inferior (Fig. 1C); constituye el principal mineral carbonático asociado con fases minerales salinas de los sectores marginales y centrales de los sistemas evaporíticos. En la Unidad Intermedia, la presencia de magnesita tiene un carácter más restringido al sector central-meridional, coincidiendo con la distribución/posición de los sistemas evaporíticos, donde básicamente coexiste con dolomita.

Técnicas analíticas

El estudio mineralógico se ha realizado mediante análisis por Difracción de Rayos X de 101 muestras representativas de las secciones y litofacies establecidas en el trabajo de campo. En 30 muestras se ha extraído la fracción inferior a 2 μm para el estudio de la mineralogía de la arcilla, en agregados orientados, tanto homionizados en Mg^{2+} y K^+ , como tratados térmicamente (550°C) y con etilenglicol.

En muestras con presencia de magnesita se ha realizado el estudio petrográfico en lámina delgada estándar (30 μm). En la elaboración de las láminas delgadas, las muestras se han embutido en resina plástica con el fin de consolidar el material. En las secciones se ha procedido a su tinción con alizarina roja S, para la discriminación de carbonatos.

Se han seleccionado 15 muestras de las distintas litofacies con magnesita para su examen mediante Microscopía Electrónica de Barrido y análisis EDX (Servicio de Microscopía Electrónica "Luis Brú" de la Universidad Complutense de Madrid). Las muestras se han preparado mediante la metalización con oro de superficies frescas obtenidas como resultado de su fracturación.

El análisis de los isótopos estables ^{13}C y ^{18}O , se ha efectuado en 34 muestras de magnesita, ocasionalmente acompañada de otros carbonatos (dolomita, calcita). Dichos análisis se han llevado a cabo en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Las muestras de magnesita fueron inicialmente pasadas a través de un tamiz de malla de luz 250 μm . La fracción empleada para los análisis iso-

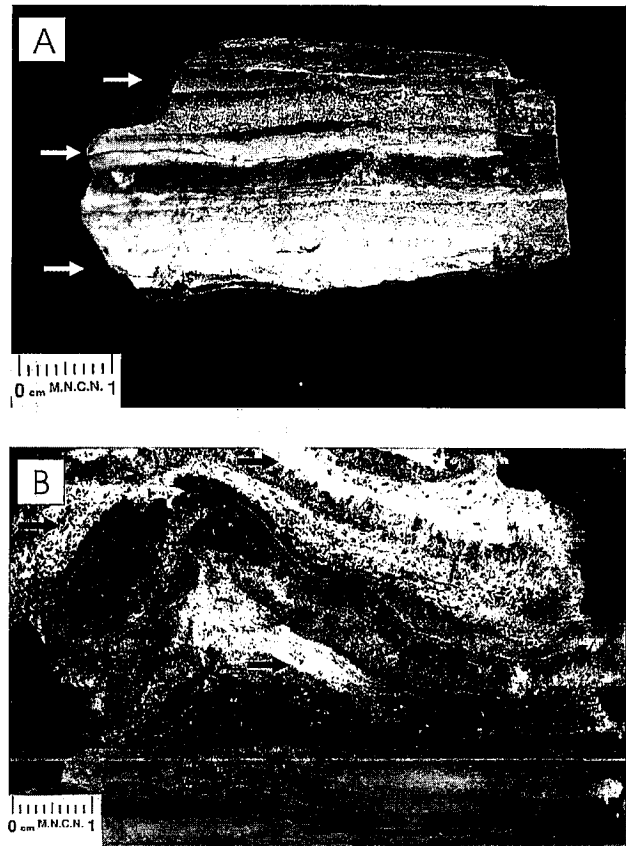


Figura 2.- A) Muestra de mano procedente del afloramiento de la Cueva del Castillo (Unidad Inferior) en la que se observan niveles centimétricos a subcentimétricos de magnesita (indicados con flechas) alternando con arcillas. B) Niveles finos de magnesita (flechas) alternando con capas de yeso microselenítico y yeso detrítico, localmente deformadas; muestra procedente de la sección de Mara, hacia el techo de la Unidad Inferior.

tópicos fue la obtenida tras su paso por una malla de luz 100 μm . El dióxido de carbono fue extraído de cada muestra a 25°C usando H_3PO_4 al 100%, según el procedimiento standard. El gas liberado después de una hora de reacción fue atribuido a calcita, el liberado entre 24 horas y 7 días, a dolomita y, para la magnesita, el tiempo de reacción fue de 11 días. Todas las muestras fueron preparadas y analizadas al menos por duplicado. La precisión analítica es ± 0.10 por mil para el carbono y de ± 0.15 por mil para el oxígeno. Los resultados fueron referidos al standard PDB en notación delta.

Características de los depósitos de magnesita

Independientemente de su asociación con diferentes litofacies, la magnesita presenta en todos los casos, tanto en la Unidad Inferior como en la Intermedia, una serie de rasgos comunes que facilitan su identificación. Las láminas y niveles magnesíticos presentan generalmente buena continuidad a escala de afloramiento, que puede verse alterada por el crecimiento intrasedimentario de cristales y nódulos de sulfatos cálcicos y/o calcosódicos. En superficie, la magnesita se distingue por su color blanquecino, con tonalidades de variable intensi-

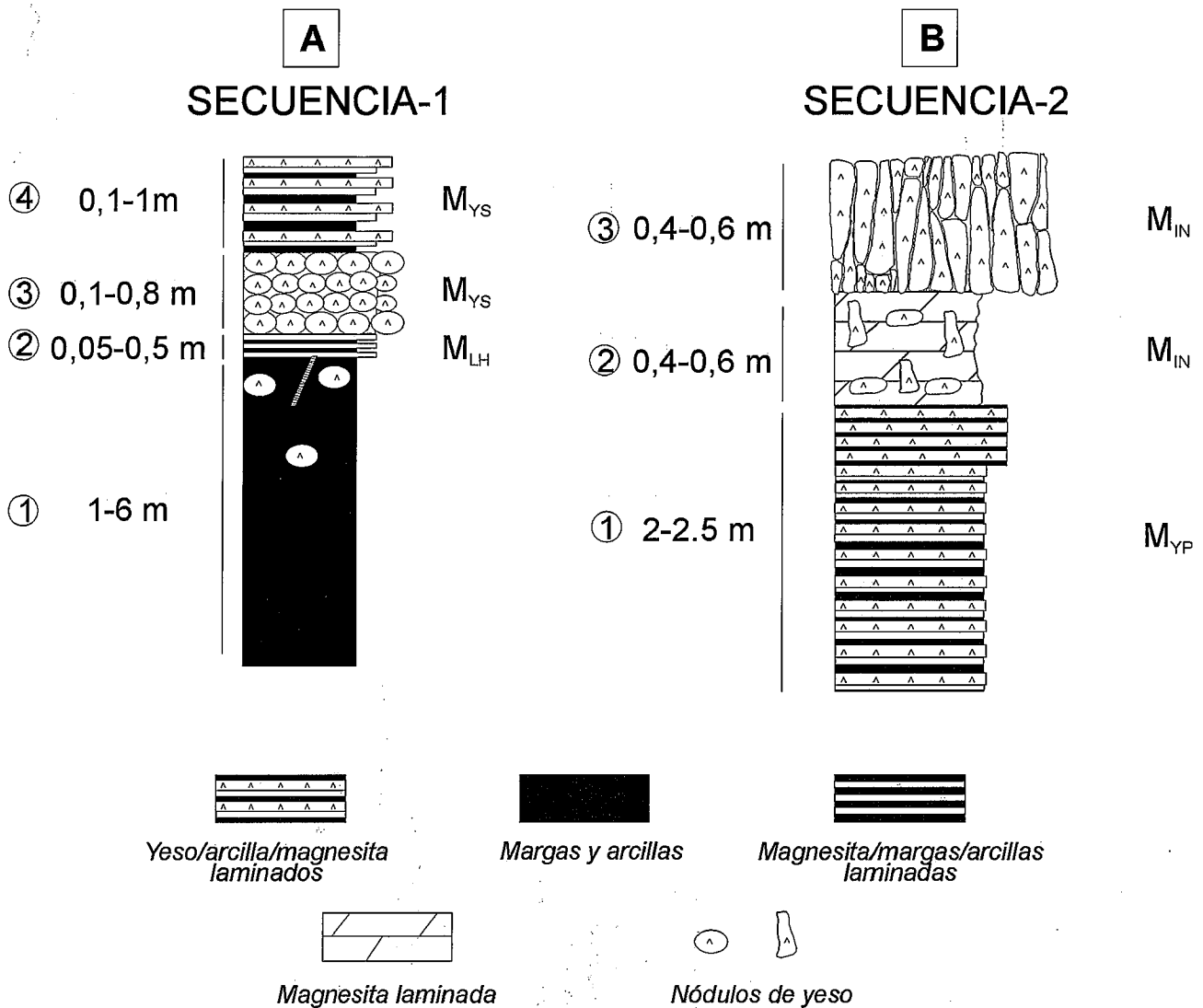


Figura 3.- Representación gráfica de las dos secuencias sedimentarias principales con presencia de magnesita distinguidas en la cuenca (ver explicación en el texto).

dad en relación con el grado de pureza en $MgCO_3$. Sin embargo, los colores grises claros, grises oscuros o, en ocasiones, verdosos indican diferentes porcentajes de mezcla con terrígenos dando lugar a términos margoso/arcilloso magnesíticos. Por lo general, el aspecto de la magnesita es masivo, diferenciándose tan sólo restos vegetales dispersos y orientados paralelamente a la estratificación. En afloramientos frescos, así como en sondeos, la magnesita presenta típicamente un color oscuro, alterándose fácilmente por oxidación con un cambio de su color original a tonalidades más blanquecinas. Por otra parte, la magnesita puede sufrir una alteración meteórica, que se traduce en un proceso de calcitización (Cañaveras et al., 1998; Sanz-Rubio et al., 2001).

La magnesita se presenta básicamente en tres formas:

a) Margas y arcillas magnesíticas masivas, de tonos grises a verdosos, en las que el porcentaje de magnesita puede alcanzar el 55%.

b) Niveles tabulares de espesor centimétrico a subcentimétrico de magnesita laminada, en los que el porcentaje de carbonato magnésico es de alrededor del 75% (Figs. 2A y 2B).

c) Niveles tabulares de magnesita masivos, de espesor decimétrico. En este caso, el contenido en magnesita llega a ser superior al 90%.

Las asociaciones de facies donde se encuentra magnesita son las siguientes:

M_{LH} : Niveles laminares/tabulares milimétricos-centimétricos de magnesita que alternan con niveles tabulares de potencia similar de lutitas verdes y grises. Se agrupan en capas de 20-30 cm de potencia que suelen situarse hacia la base de niveles nodulares de sulfato cálcico.

M_{YS} : Niveles decimétricos constituidos por una sucesión de niveles tabulares milimétricos-centimétricos de magnesita, margas, arcillas magnesíticas y arcillas interlaminares con niveles de similar espesor de yeso secundario de reemplazamiento de anhidrita y glaube-

rita. Localmente, estos niveles contienen subniveles continuos formados por nódulos de yeso procedentes de la transformación de anhidrita y agregados de cristales de glauberita.

M_{YP} : Niveles tabulares milimétricos-centimétricos de magnesita, margas y arcillas magnésicas alternando con niveles de yeso primario (microselenítico, lenticular y detrítico) de espesor similar.

M_{IN} : Niveles tabulares decimétricos de magnesita con nódulos dispersos y/o coalescentes desplazantes/reemplazantes de yeso secundario procedentes de anhidrita.

Se han distinguido dos secuencias sedimentarias principales que incluyen niveles magnésicos:

Secuencia 1

Descripción

Esta secuencia es característica de la Unidad Inferior y se compone de los siguientes términos (Figs. 3A y 4A).

Término 1: 1-6 m de lutitas rojas que generalmente toman colores verdosos hacia techo. Presentan un aspecto masivo y bioturbación por raíces. Cuando muestran colores verdosos pueden albergar nódulos desplazantes de yeso secundario alabastrino procedente de anhidrita de hasta 30-40 cm de diámetro, así como venas de yeso fibroso.

En este término predominan los filosilicatos (fundamentalmente micas) que llegan a alcanzar el 85%, con cuarzo y feldespatos subordinados (>15%) con práctica ausencia de magnesita. La fracción arcilla muestra mezcla de fases aluminicas y magnésicas ($d(060) = 1,492-1,523 \text{ \AA}$), con una mineralogía constituida por illita y esmectita como fases principales, caolinita subordinada e indicios de clorita.

Término 2: 0,05-0,50 m de niveles laminares/tabulares centimétricos-milimétricos de magnesita, margas magnésicas, arcillas grises y arcillas verdes. Este término está básicamente formado por facies M_{LH} .

En las lutitas existe un elevado contenido en filosilicatos (predominantemente mica) que alcanzan el 80%, con proporciones importantes de cuarzo y feldespatos (plagioclasa > ortosa), que juntos pueden superar el 30%. En la fracción arcilla predominan los términos aluminicos (dioctaédricos); la illita es el mineral principal, con caolinita subordinada y fases muy degradadas, parcialmente hinchables (interestratificados irregulares illita-esmectita).

Término 3: 0,1-0,8 m de niveles irregulares de yeso nodular procedente de anhidrita con matriz arcilloso-magnésica. Los nódulos son coalescentes o están aislados en la matriz y su diámetro varía desde 1 cm a algunos decímetros. Localmente se observan también agregados de cristales euhedrales y lenticulares de pseudomorfo de glauberita en yeso (asociación M_{YS}).

Destaca la presencia en la matriz, acompañando al carbonato y yeso, de filosilicatos dioctaédricos, predominando los minerales micáceos e indicios de esmectita con evidencias de degradación.

Término 4: 0,1-1 m de niveles laminares/tabulares milimétricos-centimétricos de yeso secundario de textura alabastrina o ligeramente translúcido, que proceden fundamentalmente de reemplazamiento de anhidrita y en menor grado de glauberita, con intercalaciones de niveles de magnesita, margas y arcillas magnésicas (M_{YS}). La laminación suele ser ondulada y muestra nódulos desplazantes/reemplazantes de yeso secundario alabastrino derivado de anhidrita. Localmente, se han encontrado pseudomorfo de halita.

El elevado contenido en yeso coincide con una disminución importante del contenido en filosilicatos, exceptuando algunos episodios detríticos intercalados, donde asimismo se incrementa notablemente el contenido en cuarzo y feldespatos. La illita es prácticamente el único mineral de la arcilla, acompañada de caolinita y fases parcialmente hinchables muy degradadas.

Interpretación

La secuencia completa (términos 1 a 4) corresponde a varios episodios de expansión lacustre sobre la llanura lutítica, seguidos de otros tantos de retracción. La existencia de arcillas/margas verdes sobre lutitas rojas (término 1) refleja un episodio inicial de expansión lacustre, con un tránsito gradual desde facies características de exposición subaérea a facies de condiciones subacuáticas. Con el término 2 se inicia un ciclo de retracción-somerización lacustre que conlleva, en primer lugar, la concentración de la salmuera, con ascenso de la relación Mg/Ca, lo que provocaría la precipitación de magnesita. Posteriormente, con el progresivo descenso de las aguas del lago, se produce un intenso desarrollo de nódulos de anhidrita por evaporación capilar desde un nivel freático somero o bien precipitación de glauberita intrasedimentaria en la zona freática o inmediatamente sobre el mismo, dentro de un sustrato magnésico (término 3). El término 4 representa otra expansión lacustre con sedimentación sulfatada y carbonatada. La sedimentación evaporítica es bastante monótona, dominada fundamentalmente por anhidrita laminada y glauberita subordinada, ambas de precipitación primaria en ambiente lacustre somero, pero conservados en yeso secundario. Su alternancia con sedimentos magnésicos reflejaría un control cíclico de la hidroquímica. La existencia local de nódulos de anhidrita desarrollados sobre estas facies evaporíticas lacustres sería indicativo de ocasionales periodos de desecación. La secuencia en conjunto registra una expansión lacustre sobre la llanura lutítica interrumpida por episodios de somerización, con una tendencia general hacia un aumento de la salinidad, modulada por ciclos menores de dilución-concentración.

La secuencia se halla generalmente incompleta, quedando constituida por los términos 2, 3 y 4. La superposición de estas secuencias en la Unidad Inferior refleja una alternancia de eventos de expansión-retracción lacustre. En definitiva la secuencia es característica de un sistema lacustre de alta salinidad.

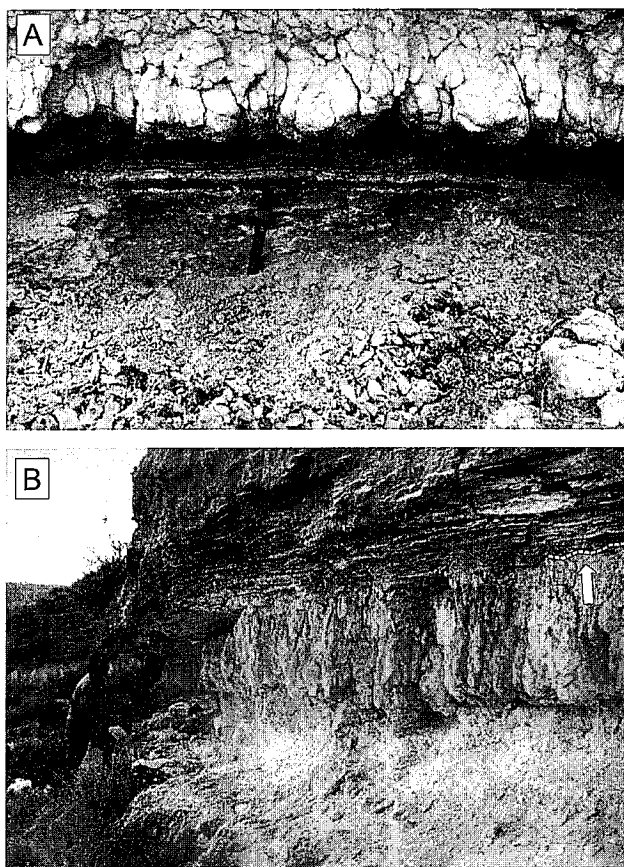


Figura 4.- A) Aspecto en afloramiento (proximidades de la Cueva del Castillo) de la parte media de la Secuencia-1 mostrada en la figura 3A; ver martillo para escala. B) Afloramiento de la sección de Mara, en el que se observan yesos nodulares con estructura longitudinal orientada verticalmente (parte superior de la Secuencia-2), cubiertos por yesos laminados, magnesita y arcillas de una nueva secuencia superpuesta (ver figura 3B). La flecha marca el límite superior de la secuencia.

Secuencia 2

Descripción

Esta secuencia está presente hacia el techo de la Unidad Inferior y base de la Unidad Intermedia (Figs. 3B y 4B).

Término 1: 2-2,5 m de alternancia de margas-arcillas magnesíticas y yeso primario (M_{YP}) en niveles tabulares milimétricos-centimétricos. Se diferencia un tramo inferior que generalmente presenta mayor potencia que el superior, con mayor abundancia de carbonato magnésico/margas-arcillas frente al yeso primario que aparece intercalado (microselenítico, lenticular y detrítico). El tramo superior está formado esencialmente por costras microseleníticas de hasta 2-3 cm de potencia, con un porcentaje bastante menor de láminas intercaladas de arcillas-margas y carbonato.

En las margas/arcillas el contenido en filosilicatos es muy variable, con cuarzo y feldespatos, generalmente, en baja proporción. En la fracción arcilla predomina la illita y la esmectita, con caolinita muy subordinada. En los términos yesíferos la fase hinchable se presenta muy degradada e interestratificada, pudiendo presentar como único filosilicato illita-mica.

Término 2: 0,40-0,60 m de magnesita de tono grisáceo con textura micrítica peloidal y laminación difusa. Aparece en niveles de geometría irregular y contiene nódulos aislados de yeso secundario alabastrino procedente de anhidrita entre 3 y 30 cm de diámetro y con morfología sub-esférica alargada verticalmente (M_{IN}).

Término 3: 0,40-0,60 m de nódulos de yeso secundario alabastrino procedentes de anhidrita con forma alargada verticalmente. Los nódulos se encuentran adosados lateralmente, proporcionando al conjunto un aspecto columnar. Los contactos con los términos infra y suprayacente (comienzo de otra secuencia) son irregulares. Entre los nódulos, se distinguen parches magnesíticos con fisuración horizontal rellena de yeso fibroso, que se localizan irregularmente, como material residual entre los nódulos (M_{IN}).

Interpretación

El término 1 es indicativo de un ambiente lacustre somero o un margen de lago salino de moderada-alta salinidad, donde las variaciones cíclicas de la hidroquímica se reflejan en la alternancia de láminas de arcillas/margas magnesíticas (dilución de la salmuera) con yeso microselenítico y lenticular de precipitación primaria bajo lámina de agua (concentración de la salmuera). Estos yesos de precipitación primaria pueden ser transportados provocando su acumulación en forma de yeso detrítico en áreas de margen lacustre. Los períodos cortos de exposición subaérea se ven reflejados en una anhidritización sinsedimentaria del yeso primario. El desarrollo completo de esta secuencia tiene un carácter local y generalmente existe un mayor desarrollo del término 1, donde se puede observar una ciclicidad entre tramos inferiores y superiores. El paso del término 1 a 2 supone el cese de esa marcada ciclicidad que se refleja en la sedimentación, para dar paso a un período climáticamente contrastado con el anterior, en el que a un período de dilución relativa del lago salino con precipitación de magnesita (término 2), le sigue un período de intensa desecación que resulta en la bioturbación por raíces del sustrato magnesítico y precipitación de anhidrita. El desarrollo de nódulos primarios de anhidrita en el citado encajante magnesítico sería resultado de un intenso período de evaporación capilar en momentos de caída del nivel freático en relación con condiciones de mayor aridez. El grado intenso de nodulización del término 3 se vería favorecido por un período mayor y más drástico de aridez. En los términos 2 y especialmente 3, la estructuración vertical es debida a la modificación paleoedáfica de un sustrato magnesítico por la acción de raíces (Sanz Rubio *et al.*, 1999). En general, la secuencia es característica de un sistema lacustre de moderada-alta salinidad, que evolucionaría según ciclos de profundización-somerización acompañados de variaciones de la salinidad.

Calcitización de magnesita

En el registro mioceno de la Cuenca de Calatayud (principalmente Unidad Intermedia) existen litosomas de potencia centimétrica a decamétrica de carbonatos

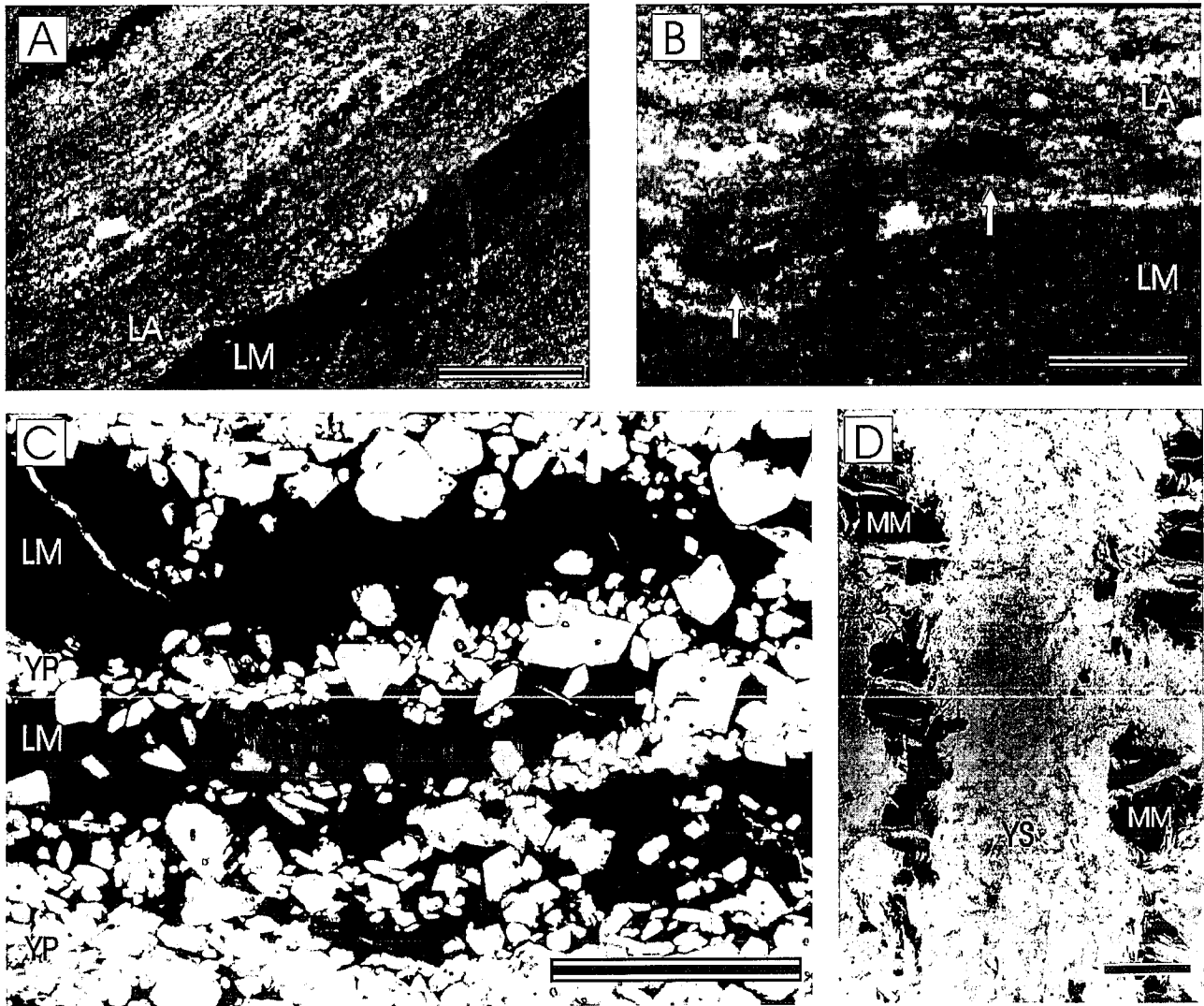


Figura 5.- Microfotografías (nícoles paralelos) de varias facies con magnesita: **A)** Contacto erosivo entre la base de una microsecuencia formada por láminas con abundantes granos terrígenos (LA) sobre el techo de la microsecuencia, constituida por magnesita densa laminada (LM); barra para escala = 1 mm. **B)** Intraclastos carbonáticos (flechas) en láminas con abundantes granos terrígenos; barra para escala = 0,2 mm. **C)** Alternancia, a escala microscópica, de magnesita (LM; en oscuro) y cristales de yeso primario (YP; en blanco); barra para escala = 2 mm. **D)** Fábricas de yeso “en islotes” orientados verticalmente (YS: yeso secundario a partir de anhidrita) en un soporte de magnesita (MM; en negro); barra para escala = 1 mm.

(fundamentalmente LMC) volumétricamente importantes y en ocasiones, con extensión lateral a lo largo de varios km, que se han interpretado como resultantes de la alteración/transformación de fases minerales previas (sulfatos cálcicos, dolomita y magnesita) (*carbonatos diagenéticos tempranos*) (Sanz-Rubio *et al.*, 2001). Asimismo, y de forma muy localizada, se han reconocido, en niveles centimétricos, procesos de calcitización de magnesita en secciones exhumadas de la Unidad Inferior (Cañaveras *et al.*, 1998). Estos carbonatos (*carbonatos hipergénicos*) son debidos a transformaciones diagenéticas tardías relacionadas con el encajamiento de la red fluvial actual.

Petrografía de la magnesita

En microscopio petrográfico, la magnesita que alterna con lutitas se dispone en láminas de 0,4 a 3 mm de espesor y también alterna con otras láminas siliciclásticas ricas en

micas que llegan a alcanzar 5 mm de espesor. Se observan microsecuencias que comienzan por términos clásticos y finalizan en términos magnesíticos. Las láminas siliciclásticas presentan en su parte inferior granos terrígenos, de tamaño arena fina, que se distribuyen de forma irregular y discontinua sobre superficies erosivas internas irregulares desarrolladas en el carbonato (Fig. 5A). Entre los granos terrígenos, predomina el cuarzo, acompañado de fragmentos de roca, moscovita y feldespato potásico, y trazas de clorita, biotita y turmalina. Transicionalmente se pasa al cuerpo principal de la lámina siliciclástica, que queda constituido en su práctica totalidad por minerales micáceos, esencialmente moscovita, de pequeño tamaño (<50µm), frecuentemente teñidos por oxi-hidróxidos de hierro. Asociada a estas láminas es frecuente la presencia de abundantes fragmentos carbonosos diseminados que se orientan según la laminación y presentan evidencias de oxidación.

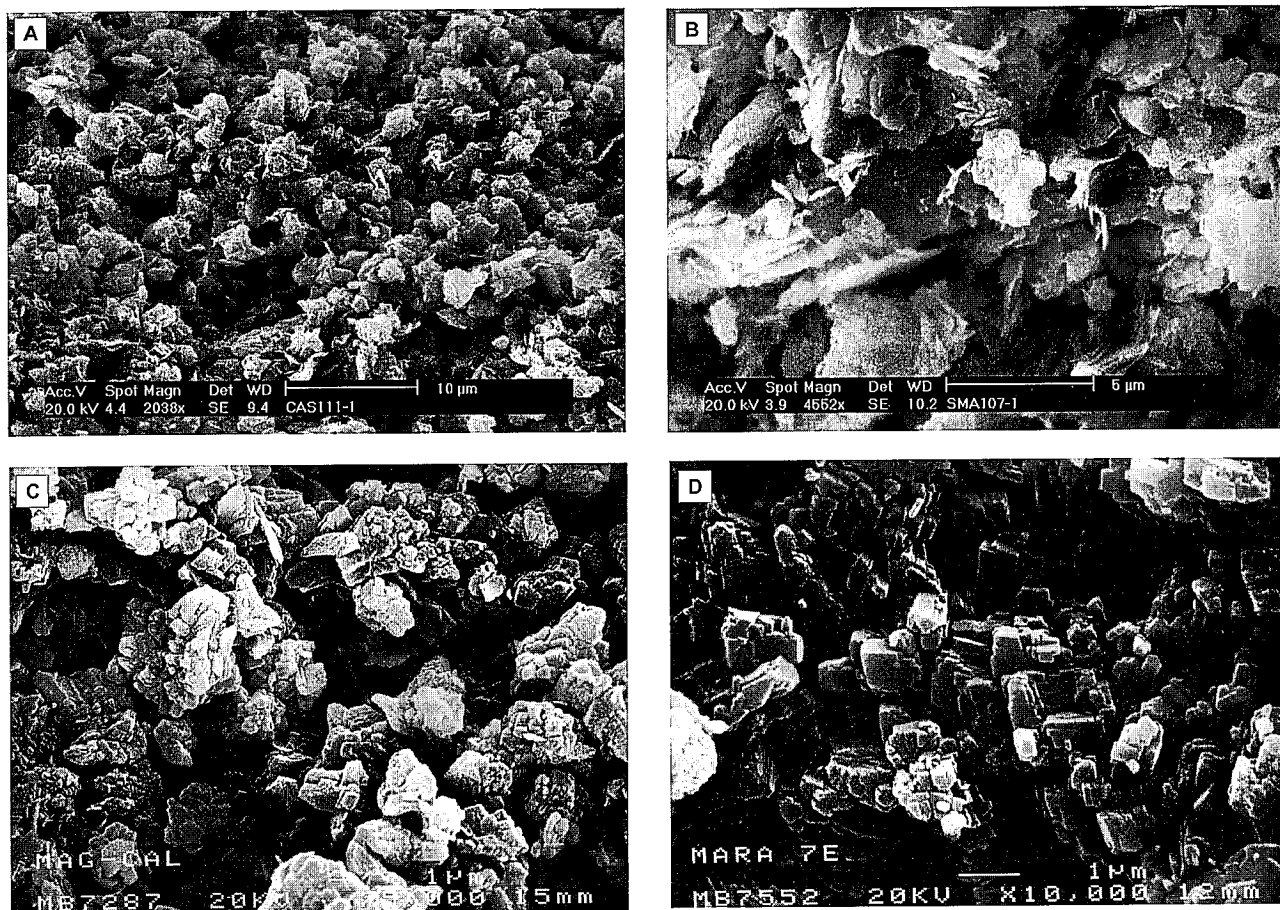


Figura 6.- Texturas de magnesita vistas con microscopio electrónico de barrido: A) Cristales anhedrales de magnesita mezclados con granos laminares de arcilla. B) Aspecto de detalle de la fotografía anterior donde se observan granos de mica. C) Cristales subeuhedrales de magnesita formando agregados glomerulares. D) Agregado de cristales euhedrales de magnesita en muestra con alta pureza en este mineral.

Las láminas de magnesita raramente se presentan limpias, mostrando proporciones variables de minerales micáceos y otros granos terrígenos dispersos. El carbonato presenta una textura densa, con cristales de muy pequeño tamaño ($<5 \mu\text{m}$) (Fig. 5A). En ocasiones, se han encontrado intraclastos de magnesita retrabajados que se incluyen en las láminas detríticas (Fig. 5B).

La magnesita que forma parte de niveles laminares/tabulares milimétricos-centimétricos de magnesita, margas y arcillas magnésicas con intercalaciones de niveles de espesor similar de yeso primario (microseleńtico, detrítico e intrasedimentario) (Fig. 5C) o bien de yeso secundario procedente de anhidrita y/o glauberita, presenta características texturales muy similares a las previamente descritas, si bien el contenido en siliciclásticos es menor.

Una excepción de las texturas densas y homogéneas es la magnesita de textura peloidal. Los peloides de magnesita ($50\text{-}200 \mu\text{m}$) presentan morfologías redondeadas que quedan definidas por grietas circungranulares cementadas por yeso secundario, pseudomórfico de cristales de anhidrita. Localmente, se han encontrado fábricas en "islotos" (Herrero y Porta, 1987) en paleosuelos desarrollados sobre soportes magnésicos (Sanz-Rubio *et al.*, 1999), que son relictos de una matriz magnésica parcialmente reemplazada en un pro-

ceso de crecimiento de nódulos de anhidrita (Fig. 5D).

El estudio mediante MEB en muestras con bajo porcentaje de magnesita, como los niveles alternantes con lutitas, pone de manifiesto texturas homogéneas (microfábrica esquelética) con cristales de carbonato muy pequeños ($<2 \mu\text{m}$) predominantemente anhedrales (Fig. 6A), a veces con evidencias de rotura, que pueden formar, por cementación, agregados de mayor tamaño definiendo una porosidad intercrystalina e interagregados. En mezcla con el carbonato, se reconocen partículas laminares de pequeño tamaño ($<50 \mu\text{m}$) que analizadas mediante EDX presentan Si, Al, K y Fe, identificándose como micas (Fig. 6B).

En el estudio con MEB de muestras de magnesita con moderada pureza se observan agregados de cristales de pequeño tamaño ($<1 \mu\text{m}$), subeuhedrales a euhedrales (en algunos casos mostrando exfoliación romboédrica). Se reconocen algunas láminas de micas dispersas de mayor tamaño ($<5 \mu\text{m}$). Localmente los cristales de magnesita, mostrando rangos de tamaño variables, se unen dando lugar a agregados glomerulares (Fig. 6C). Por su parte, en los niveles en que la magnesita tiene mayor pureza, este mineral presenta un alto grado de cristalinidad, diferenciándose agregados densos y homogéneos de cristales romboédricos, de hábito euhedral, con un tamaño próximo a $1 \mu\text{m}$ (Fig. 6D).

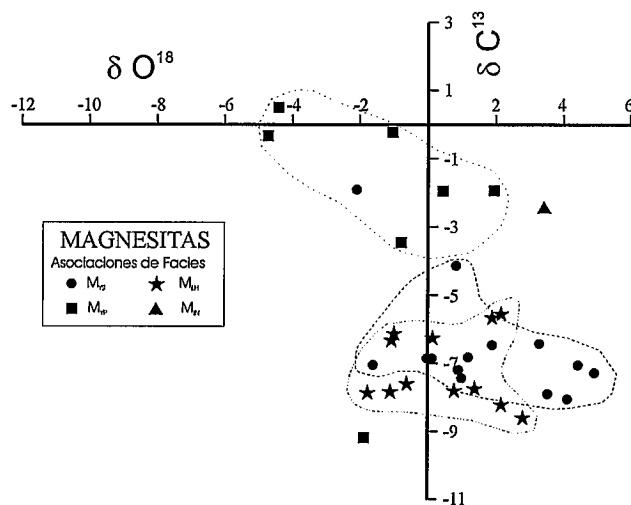


Figura 7.- Representación cartésiana de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) obtenidos a partir de muestras de magnesita ($n=34$). Los campos marcados en el diagrama corresponden a grupos de muestras de magnesita según las diferentes asociaciones de facies donde está presente este mineral (ver leyenda).

Geoquímica isotópica

Se ha determinado la composición isotópica de 34 muestras de magnesitas, correspondientes a distintas asociaciones de facies (Tabla I). La composición mineralógica de estas muestras es algo variada, conteniendo, además de magnesita, proporciones variables de calcita, dolomita, filosilicatos y yeso. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ listados en la tabla I corresponden en todos los casos a la composición isotópica de la magnesita, no incluyéndose los valores determinados en los carbonatos que aparecen asociados con este mineral.

El conjunto de datos isotópicos obtenidos muestra una amplia dispersión (Fig. 7; Tabla I), tanto en lo que se refiere a los valores de $\delta^{13}\text{C}$ ($-9,3$ a $+0,4$ ‰ PDB) como a los de $\delta^{18}\text{O}$ ($-4,8$ a $+4,9$ ‰ PDB). Tomados por grupos de muestras en función de las asociaciones de facies donde se ha reconocido magnesita, los niveles milimétricos-centimétricos de magnesita alternantes con lutitas (Asociación de facies M_{LH}) presentan valores medios de $\delta^{13}\text{C} = -7,1$ ‰ PDB (desv. st. = 0,98) y $\delta^{18}\text{O} = +0,3$ ‰ PDB (d.s. = 1,49). Los resultados obtenidos en asociaciones de magnesita, margas, y arcillas alternantes con yeso secundario (Asociación de facies M_{YS}) presentan valores medios de $\delta^{13}\text{C} = -6,55$ ‰ PDB (d.s. = 1,54) y $\delta^{18}\text{O} = +1,60$ ‰ PDB (d.s. = 2,12) relativamente próximos a los de la asociación de facies anteriormente citada. Por su parte, las muestras de magnesita tomadas en niveles de margas, arcillas y magnesita alternantes con yeso primario (Asociación de facies M_{YP}) presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ más positivos ($X = -2,4$ ‰ PDB; d.s. = 3,08), mientras que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ son en conjunto más negativos ($X = -1,5$ ‰ PDB; d.s. = 2,24) que los casos de las facies M_{LH} y M_{YS} . La única muestra analizada de magnesita, por tanto sin va-

Muestra	Asociaciones de Facies	Descripción	Naturaleza mineralógica	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)
SR1-1	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Mag+Fil	4,9	-7,3
SR1-2	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Mag+Fil	4,4	-7,1
SR1-3	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Cal+Mag+Fil	3,4	-6,5
SR1-4	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Cal+Mag+Fil	1,8	-6,6
SR1-5	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Cal+Mag+Fil	1,3	-6,8
SR1-6	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Cal+Mag+Fil	0,1	-6,8
SR1-7	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Cal+Mag	0,0	-6,8
SR1-8	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Cal+Mag	-1,6	-7,1
SR2-1	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Mag+Fil	3,6	-7,9
SR2-2	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Mag+Fil	4,2	-8,1
SR2-3	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Cal+Mag+Fil	1,0	-7,4
SR2-4	M_{YS}	Intercalación entre yeso nodular	Cal+Mag+Fil	0,9	-7,2
Kar-3	M_{YS}	Altamancia con yeso	Mag+Fil	0,7	-4,3
Mar2-3	M_{YP}	Altamancia con yeso	Mag+Yes	0,4	-1,9
Mar3-7	M_{IN}	Matriz de yeso nodular	Mag	3,4	-2,4
BMA-105	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	-1,0	-6,3
BMA-108	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	-0,9	-6,1
BMA-110	M_{YS}	Marga magnesítica	Mag+Fil	-2,1	-1,9
CAS-102	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	2,7	-8,6
CAS-108	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	1,4	-7,6
CAS-112	M_{LH}	Marga yesífera	Mag+Yes	-1,8	-7,8
CAS-114C	M_{LH}	Intercalación entre marga/lutita	Mag+Fil	-1,1	-7,7
CAS-119	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	0,7	-7,7
MMA-104	M_{YP}	Yeso con matriz magnesítica	Mag+Yes	-4,8	-0,3
MMA-107	M_{YP}	Marga magnesítica	Dol+Mag+S	-0,8	-3,5
MMA-114	M_{YP}	Yeso con matriz magnesítica	Mag+Yes	-1,0	-0,2
MMA-118	M_{YP}	Marga magnesítica	Cal+Dol+Mag+Fil	-1,8	-9,3
SMA-103	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	0,1	-6,4
SMA-107B	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	1,9	-5,7
SMA-107C	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	2,2	-5,6
SMA-113	M_{LH}	Marga magnesítica	Mag+Fil	2,2	-8,2
SMA-132	M_{LH}	Marga magnesítica	Cal+Mag+Fil	-0,6	-7,6
VMA-104	M_{YP}	Yeso con matriz magnesítica	Mag+Yes	-4,4	0,4
VMA-113	M_{YP}	Marga magnesítica	Mag+Fil	1,9	-1,9

Tabla I.- Composiciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB) de un total de 34 muestras de magnesita de la Cuenca de Calatayud, con indicación de las asociaciones de facies en que aparecen estas muestras, su descripción y composición mineralógica. Las siglas con que se denominan las muestras coinciden en parte con las de las columnas presentadas en la figura 1 (ver pie de esta figura), mientras que otras corresponden a secciones locales de pequeño espesor.

lor estadístico, en niveles decimétricos masivos de este mineral con nódulos de anhidrita transformados a yeso secundario (Asociación de facies M_{IN}) presenta valores de $\delta^{13}\text{C} = -2,4$ ‰ PDB y $\delta^{18}\text{O} = +3,4$ ‰ PDB.

Interpretación

La composición isotópica de depósitos de magnesita sedimentaria ha sido objeto de escasos estudios, hecho posiblemente debido a la relativamente rara presencia de este tipo de carbonato en el registro sedimentario. Un resumen de los datos existentes sobre las composiciones isotópicas de magnesita se encuentra en Kralik *et al.* (1989) y en Melezhik *et al.* (2001). En ambos trabajos se comparan los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos en muestras de magnesitas de diverso tipo, tanto macrocristalinas (*sparry magnesites*) como en criptocristalinas formadas por alteración de rocas ultramáficas, y en magnesitas sedimentarias depositadas en ambientes lacustres y de *lagoon* recientes y antiguos. Son estos tipos de magnesitas, las depositadas en condiciones evaporíticas, bien en ambiente marino (Garber *et al.*, 1990; Melezhik *et al.*, 2001) o continental (Botz *et al.*, 1984; Kralik *et al.*, 1989), las que pue-

den servir de pauta para una comparación de las composiciones isotópicas determinadas en las magnesitas de la Cuenca de Calatayud. Indicaremos, por otra parte, que los datos isotópicos de magnesita aportados en este trabajo son los primeros determinados en los depósitos miocenos de esta cuenca, con excepción de los publicados en Cañaveras *et al.* (1998) y Mayayo *et al.* (1996).

Las magnesitas de la Cuenca de Calatayud muestran en conjunto una composición isotópica relativamente enriquecida en ^{18}O , lo que, unido al carácter criptocristalino de la magnesita y su asociación con sedimentos salinos (sulfatos sódicos y cálcicos), permite concluir que su depósito tuvo lugar en aguas isotópicamente evaporadas o pesadas. Como se discutirá posteriormente, la textura de la magnesita apoya un origen primario para su formación. Los relativamente altos valores de $\delta^{18}\text{O}$ de las magnesitas de la Cuenca de Calatayud están en concordancia con los obtenidos a partir de otras magnesitas con texturas similares depositadas en ambientes lacustres evaporíticos (Botz y von der Borch, 1984; Kralik *et al.*, 1989). No obstante, los bajos valores de $\delta^{13}\text{C}$ determinados en las magnesitas de la Cuenca de Calatayud contrastan fuertemente con la tendencia comúnmente observada a un enriquecimiento en ^{13}C en magnesitas depositadas en ese tipo de ambientes (Botz y von der Borch, 1984; Kralik *et al.*, 1989; Melezhik *et al.*, 2001). Las causas de enriquecimiento en ^{13}C en carbonatos formados en ambientes evaporíticos son varias, aunque generalmente están relacionadas con la alta bioproductividad propia de estos ambientes y la probabilidad de generación de carbono pesado por fermentación (Kralik *et al.*, 1989; Melezhik *et al.*, 2001).

Los bajos contenidos en $\delta^{13}\text{C}$ de las magnesitas de la Cuenca de Calatayud pueden ser explicados por la mezcla de aguas evaporíticas con aguas meteóricas ricas en CO_2 biogénico, lo que supondría un enriquecimiento en carbono orgánico derivado del suelo (Cañaveras *et al.*, 1998). Este proceso de mezcla ha sido invocado para interpretar los valores isotópicos determinados en las magnesitas criptocristalinas lacustres de la región de Serbia (Kralik *et al.*, 1989) y es válido también para la interpretación de otros tipos de depósitos de carbonato magnésico, en particular dolomita, en ambiente lacustre (García del Cura *et al.*, 2001). No obstante, la influencia de aguas meteóricas también implicaría aporte de ^{16}O , por lo que cabría esperar un empobrecimiento en $\delta^{18}\text{O}$, que no parece ocurrir en la Cuenca de Calatayud. Una explicación alternativa para los bajos valores de $\delta^{13}\text{C}$, especialmente los correspondientes a las magnesitas de las asociaciones de facies M_{LH} y M_{YS} , en las que coexisten valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ con composiciones enriquecidas en $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 7), sería una posible mediación bacteriana en la formación de la magnesita (ver apartado siguiente). La experiencia obtenida en dolomías lacustres recientes formadas con la intervención de comunidades bacterianas (Vasconcelos *et al.*, 1995; Vasconcelos y McKenzie, 1997) indica que la contribución de estos microorganismos queda reflejada en la composición isotópica

del carbonato precipitado por una neta falta de correlación entre valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$. Esta falta de correlación positiva está causada por el enriquecimiento en ^{12}C que tiene lugar como resultado de la actividad metabólica de las comunidades bacterianas (Vasconcelos *et al.*, 1998). Esta tendencia, observada en parte de las magnesitas analizadas en la Cuenca de Calatayud, puede por tanto explicar los bajos contenidos en $\delta^{13}\text{C}$ a pesar de su carácter evaporítico, al tiempo que apoyaría la mediación bacteriana en la formación de este mineral.

Indicaremos, por último, que los contenidos en $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de las muestras de magnesita correspondientes a las asociaciones de facies M_{YP} y M_{IN} (esta última representada sólo por una muestra) son claramente diferenciables de los de las asociaciones anteriormente aludidas, mostrando valores de conjunto más empobrecidos en ^{18}O y más enriquecidos en ^{13}C (Fig. 7). El empobrecimiento relativo en ^{18}O sugiere aguas isotópicamente menos evaporadas que en el caso de M_{YS} o M_{LH} , dentro de un régimen de evaporación lacustre, mientras que el enriquecimiento relativo en ^{13}C indica una menor contribución de carbono orgánico durante la formación de estas magnesitas. Se señala que estos valores son bastante similares a los determinados en dolomías correspondientes a la Unidad Intermedia de la cuenca (Sanz-Rubio, 1999).

Interpretación de los depósitos de magnesita

El pequeño tamaño de cristal, su morfología y la disposición estratigráfica de los niveles magnésicos, junto con los valores isotópicos, permiten inferir un origen sinsedimentario para la mayor parte de la magnesita de la Cuenca de Calatayud y, así mismo, que su formación tuvo lugar bajo condiciones evaporíticas, tanto a partir de aguas moderadamente salinas como en ambientes lacustres hipersalinos.

Possible origen primario de la magnesita

Los rasgos texturales de la mayor parte de las muestras de magnesita, formadas esencialmente por un agregado de cristales euhedrales a subeuhedrales de tamaño micrométrico, evita entrar en discusión sobre su posible origen detrítico, aunque localmente se observan retrabajamientos en forma de intraclastos de magnesita. Por el contrario, estos rasgos apoyan un origen autigénico de este mineral e incluso permiten sugerir que su formación fue resultado de la precipitación directa a partir de aguas de salinidad moderada a alta (ver discusión posterior). La propuesta de un origen primario para la magnesita criptocristalina de la Cuenca de Calatayud se sustenta en las siguientes argumentaciones, que son semejantes a las esgrimidas por García del Cura *et al.* (2001) para demostrar el origen primario de los depósitos dolomíticos pliocenos de La Roda, en el centro de la Península Ibérica: 1) la homogeneidad textural y composicional de los niveles de magnesita, 2) la ausencia de texturas de reemplazamiento y de magnesitización

parcial de otros carbonatos precursores, y 3) el pequeño tamaño, alrededor de 1 μm o incluso menos, de los cristales de magnesita, que además presentan morfologías euhedrales y subeuhedrales propias de cristales precipitados directamente a partir de una solución. Un rasgo observable a mayor escala, que permitiría apoyar esta interpretación, es el hecho de que la magnesita aparece en capas bien definidas, con contactos netos, tanto en la base como en el techo, con otros depósitos y con una marcada continuidad lateral.

La propuesta de un origen primario para la magnesita de la Cuenca de Calatayud contrasta con el carácter diagenético temprano o tardío comúnmente invocado para la formación de este mineral, tanto en ambientes marinos como lacustres. Müller *et al.* (1972) apuntan un origen claramente diagenético, a partir de precursores calcícticos, dolomita o carbonatos magnésicos hidratados (hidromagnesita, nesquehonita) y en sedimentos en que el agua de los poros presenta una relación Mg/Ca muy elevada (>40), para la magnesita formada en ambientes lacustres. No obstante, los estudios recientes sobre la presencia de magnesita en sistemas lacustres actuales, al igual que ocurre con la dolomita, abren nuevas perspectivas en cuanto a la formación primaria de carbonatos magnésicos, en particular si se tiene en cuenta el papel de los microorganismos, sobre todo bacterias, como factor que permite superar las barreras cinéticas opuestas a la precipitación de estos minerales a baja temperatura (Vasconcelos *et al.*, 1995; Vasconcelos y McKenzie, 1997). Así, Pontoizeau *et al.* (1997), en su estudio de los sedimentos magnésicos recientes en lagos salinos de Los Monegros, en la Cuenca del Ebro, previamente descritos por Pueyo e Inglès (1987), concluyen, a partir del análisis petrográfico, mineralógico y geoquímico de estos sedimentos, que la formación de magnesita se ve favorecida por la mediación de comunidades microbianas. En el caso descrito por Pontoizeau *et al.* (1997), los lagos salinos presentan las siguientes condiciones: 1) relaciones Mg/Ca elevadas, 2) presencia de sulfato, 3) condiciones anóxicas que permiten el desarrollo de bacterias heterótrofas reductoras de sulfato, y 4) presencia de materia orgánica que puede ser consumida por las bacterias para activar el proceso de sulfato-reducción. El papel esencial de las bacterias sulfato-reductoras en el proceso de formación de magnesita reside en el hecho de que estas bacterias oxidan el carbono de la materia orgánica, produciendo iones HCO_3^- y CO_3^{2-} que se pueden combinar con Mg^{2+} para formar magnesita.

Las condiciones en que tiene lugar la sedimentación actual o reciente en las lagunas de Los Monegros pueden ser asimilables a las de los ambientes lacustres evaporíticos de la Cuenca de Calatayud durante el Mioceno, en particular a las que dieron lugar a la formación de la magnesita presente en las asociaciones de facies M_{LH} y M_{YS} , que forman las secuencias 1. Las composiciones isotópicas de carbono y oxígeno determinadas en la magnesita presente en estas asociaciones de facies apoyaría, tal como se ha discutido anteriormente, la

mediación bacteriana en la precipitación primaria de este mineral.

Condiciones de formación de la magnesita

La precipitación de magnesita de la Cuenca de Calatayud tuvo lugar en ambientes lacustres, tanto en áreas marginales como centrales, bajo lámina de agua somera. Las salmueras a partir de las cuales se depositaron de forma continua y en muchos casos cíclicamente los sulfatos cálcicos, cálcico-sódicos y la magnesita reconocidos en los depósitos miocenos de la Cuenca de Calatayud debieron tener una composición inicial sulfatada sódica-magnésica, con proporciones moderadas de Ca^{2+} y Cl^- (Sanz Rubio, 1999). Del análisis de las asociaciones de facies con presencia de magnesita, se deduce que la formación de este carbonato tuvo lugar tanto en asociación con depósitos evaporíticos característicos de ambientes lacustres hipersalinos, como con otros depósitos que reflejan condiciones de salinidad variable, de moderada a alta.

En el primer caso, las condiciones hipersalinas quedan reflejadas en las asociaciones de facies M_{YS} y M_{LH} , en las que la magnesita aparece asociada con capas de yeso secundario formado a partir de anhidrita o de sulfatos cálcico-sódicos (glauberita y, posiblemente, thenardita). La salmuera a partir de la cual precipitaron estos sulfatos pudo dar lugar también a sales magnésicas (epsomita, bloedita,...), que no quedan registradas usualmente en los sedimentos (Sánchez Moral *et al.*, 1998). Muy posiblemente, la disolución de estas sales magnésicas y de halita, previamente acumuladas resultaría en un incremento notable de la salinidad, produciendo el descenso de la solubilidad del carbonato magnésico y, de ahí, favoreciendo la precipitación de magnesita (Harvie *et al.*, 1984). A su vez, la disolución de estas sales magnésicas supone un aumento de la relación Mg/Ca, que podría llegar a valores superiores a 40, una relación admitida como necesaria para la precipitación de carbonatos magnésicos, bien en su forma hidratada o en forma anhidra (Irion y Müller, 1968; Müller *et al.*, 1972; Camur y Mutlu, 1996). En el contexto de la Cuenca de Calatayud, el origen del magnesio se encuentra en las formaciones dolomíticas de edad Paleozoico situadas en los márgenes de la cuenca. Las soluciones iniciales ricas en Mg fueron concentradas repetidamente por efecto de la evaporación, particularmente durante el depósito de la Unidad Inferior, y el enriquecimiento relativo de las salmueras en este ión debió ser favorecido especialmente por la abundante precipitación de sulfatos cálcicos y cálcico-sódicos. Tal como se ha interpretado a partir de las composiciones isotópicas de la magnesita asociada a estos sulfatos, con valores positivos y negativos de oxígeno y negativos para el carbono, su precipitación sería consecuencia, en gran medida, de la descomposición, por sulfatorreducción bacteriana, de la materia orgánica acumulada en el lago salino.

La asociación de magnesita con anhidrita y glauberita, y en especial la alternancia de láminas de anhidri-

ta/magnesita, es un rasgo típico de los depósitos que forman la Secuencia 1. Esta asociación de magnesita con anhidrita ha sido frecuentemente observada en formaciones evaporíticas, tanto continentales como marinas (Lowenstein, 1982; Garber *et al.*, 1990; Ordóñez y García del Cura, 1994; entre otros). En los casos citados, la anhidrita se interpreta como de origen primario o bien como el producto de procesos de anhidritización tempranos de fases salinas precursoras. Esta misma interpretación ha sido dada por Sanz Rubio (1999) para la anhidrita presente en los depósitos miocenos de la Cuenca de Calatayud. Por su parte, Salvany y Ortí (1994), en su estudio de los depósitos glauberíticos de Alcanadre, en la Cuenca del Ebro, reconocen niveles centimétricos, masivos o laminados, de magnesita en asociación directa con glauberita y polihalita. Esta asociación de magnesita con glauberita, junto con anhidrita, ha sido también reconocida por Ordóñez y García del Cura, (1994) en la Unidad Inferior del Mioceno de la Cuenca de Madrid.

La interpretación de los niveles de magnesita que aparecen en alternancia con yeso primario, tanto de tipo microselenítico como lenticular, y con yeso detrítico (asociación de facies M_{YP}), así como los presentes en la asociación de facies M_{IN} , representa una variación con respecto al modelo descrito anteriormente para la génesis de magnesita. Dicha génesis tendría lugar en un ambiente lacustre con menor salinidad que el previamente sugerido. La asociación de magnesita con yeso primario constituye un hecho relevante en depósitos lacustres evaporíticos, aspecto este que no ha sido estudiado en detalle hasta el momento. Es difícil suponer que la magnesita de las asociaciones de facies M_{YP} y M_{IN} , características de las secuencias de tipo 2, haya tenido el mismo origen que la presente en las secuencias de tipo 1, ya que la asociación mineral es distinta (Pozo *et al.*, 2000) y su composición isotópica es también claramente diferente (Fig. 7). Todo ello sugiere una evolución hidroquímica de la salmuera en la que no se alcanzaron condiciones de concentración química tan intensas o, incluso, una composición de la salmuera ligeramente modificada, siendo dicha composición de carácter sulfatado-magnésica, con menos NaCl y más Ca^{2+} y HCO_3^- (Sanz Rubio, 1999). Estas características composicionales de la salmuera explican mejor los depósitos evaporíticos presentes en la Unidad Intermedia y sus diferencias respecto a la que mayoritariamente forman la Unidad Inferior.

Tal como se ha indicado anteriormente, la presencia de magnesita asociada con yeso primario es un hecho inusual en depósitos evaporíticos que, sin embargo, se reconoce en los depósitos miocenos de la Cuenca de Calatayud. Comúnmente, por ejemplo en la Cuenca de Cankiri-Corum, en Turquía (Ergun, 1977), el carbonato asociado con yeso primario es dolomita, mientras que la magnesita aparece asociada con niveles de anhidrita o con yeso secundario por hidratación de ésta. No obstante, algunos autores, en trabajos más recientes (Lowenstein, 1982; Camur y Mutlu, 1996) han observado

que la anhidritización, parcial o total, de yeso primario constituye una fuente añadida de fluidos que pueden causar la transformación de dolomita previa en magnesita e incluso huntita. Este mecanismo podría explicar la formación de la magnesita presente en las secuencias de tipo 2, en las que se reconocen inclusiones de anhidrita en los cristales que forman las costras de yeso microselenítico. Este hecho es más patente hacia techo del término 1 de la secuencia y evidencia, por tanto, el desarrollo ocasional de procesos de anhidritización temprana del yeso. Añadido a ello, es de señalar que estas secuencias sedimentarias muestran, en secciones formadas por superposición de las mismas, un cambio progresivo en el que las secuencias magnesita-yeso pasan a secuencias dolomita-yeso, hecho éste que se interpreta como reflejo de un cambio paulatino en los niveles de concentración alcanzados por la salmuera, cuya causa última puede estar relacionada con un cambio climático hacia condiciones menos evaporíticas. Las secuencias de tipo 2, reconocidas sobre todo hacia techo de la Unidad Inferior y parte basal de la Unidad Intermedia, son por consiguiente indicativas de un ambiente lacustre en el que la salinidad debió oscilar en un cierto rango, desde condiciones de salinidad moderadas a relativamente altas. La magnesita presente en las asociaciones de facies que forman parte de estas secuencias pudo formarse por diagénesis temprana, en relación con los procesos de anhidritización anteriormente discutidos, y a partir de precursores de carbonato magnésico hidratado o reemplazamiento diagenético temprano de protodolomita o huntita (Warren, 1990; Last, 1992).

Conclusiones

La magnesita es el carbonato que aparece comúnmente asociado con los depósitos sulfatados, tanto de yeso primario como de yeso secundario transformado esencialmente a partir de anhidrita y glauberita, de las unidades Inferior e Intermedia del Mioceno de la Cuenca de Calatayud. De los resultados obtenidos mediante el análisis sedimentológico, petrográfico y geoquímico (isótopos estables de C y O) de los niveles de magnesita, se concluye que buena parte de estos niveles, especialmente los incluidos en las asociaciones de facies M_{YS} y M_{LH} , puede tener un origen primario, estando su precipitación condicionada por la actividad bacteriana, mientras que otros niveles de magnesita, los incluidos en las asociaciones de facies M_{YP} y M_{IN} , pudieron formarse por diagénesis temprana a partir de precursores de carbonato magnésico y/o cálcico-magnésico. Tanto las asociaciones de facies reconocidas como su ordenación en secuencias sedimentarias indican que la formación de la magnesita se produjo, en unos casos, a partir de precipitación durante diagénesis temprana en salmueras desarrolladas en ambientes lacustres hipersalinos mientras que, en otros, su formación tuvo lugar a partir de salmueras de salinidad moderada a relativamente alta.

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento a la Dra. Concha Arenas (Universidad de Zaragoza) y a un revisor anónimo por sus comentarios y sugerencias que han contribuido a mejorar la primera versión del manuscrito. Agradecemos igualmente al Editor Principal de la S.G.E., Dr. José Manuel González Casado por su detallada labor de revisión editorial.

Este trabajo es el resultado de diversas campañas de investigación desarrolladas durante años en la Cuenca de Calatayud, las cuales, en su origen, fueron impulsadas por nuestro compañero, el Dr. Manuel Hoyos, fallecido hace unos pocos años. A él dirigimos nuestro agradecimiento, así como al Dr. Jean-Marie Rouchy, del Museo Nacional de Historia Natural de París y otros muchos colegas que han intervenido en estas campañas. El trabajo se ha beneficiado de la ayuda económica aportada por los proyectos DGEs PB97-0244 y PB98-0503.

Referencias

- Botz, R.W. y von der Borch, C.C. (1984): Stable isotope study of carbonate sediments from the Coorong Areas, South Australia. *Sedimentology*, 31: 837-849.
- Braithwaite, C.J.R. y Zedef, V. (1994): Living hydromagnesite stromatolites from Turkey. *Sedimentary Geology*, 92: 1-5.
- Braithwaite, C.J.R. y Zedef, V. (1996): Hydromagnesite stromatolites and sediments in an alkaline lake, Salda Gölü, Turkey. *Journal of Sedimentary Research*, 66: 991-1002.
- Camur, M.Z. y Mutlu, H. (1996): Major-ion geochemistry and mineralogy of the Salt Lake (Tuz Gölü) basin, Turkey. *Chemical Geology*, 127: 313-329.
- Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S., Sanz-Rubio, E. y Hoyos, M. (1998): Meteoric calcitization of magnesite in Miocene lacustrine deposits (Calatayud Basin, NE Spain). *Sedimentary Geology*, 119: 183-194.
- Doval, M., Brell, J.M. y Galán, E. (1977): El yacimiento de magnesita de Incio (Lugo, España). *Boletín Geológico y Minero*, 88: 50-64.
- Ergun, O.N. (1977): *Sedimentology of Tertiary evaporites. Ugurludag area. Cankiri-Corum Basin. Turkey*. Tesis Doctoral, Imperial College, Londres, 268 p.
- Garber, R.A., Harris, P.M. y Borer, J.M. (1990): Occurrence and significance of magnesite in Upper Permian (Guadalupian) Tansill and Yates Formation, Delaware Basin, New Mexico. *AAPG Bulletin*, 74: 119-134.
- García del Cura, M.A., Calvo, J.P., Ordóñez, S., Jones, B.F. y Cañaveras, J.C. (2001): Petrographic and geochemical evidence for the formation of primary, bacterially induced lacustrine dolomite: La Roda "white earth" (Pliocene, central Spain). *Sedimentology*, 48: 897-915.
- Harben, P.W. y Kuzvart, M. (1996): *Industrial Minerals. A Global Geology*. Industrial Minerals Information Ltd., Metal Bulletin PLC, London, 452 p.
- Harvie, C.E., Möller, N. y Weare, J.H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Chemical Geology*, 74: 309-320.
- Herrero, J. y Porta, J. (1987): Gypsiferous soils in the North of Spain. En: *Soil micromorphology* (N. Fédoroff, L.M. Bresson y M.A. Courty, Eds.). *Assoc. Francaise pour l'Etude du Sol, Plaisir, France*: 187-192.
- Irion, G. y Müller, G. (1968): Huntite, dolomite, magnesite, and polyhalite of recent age from Tuz Gölü, Turkey. *Nature*, 220: 1.309-1.310.
- Kralik, M., Aharon, P., Schroll, E. y Zachmann, D. (1989): Carbon and oxygen isotope systematics of magnesites: a review. En: *Magnesite. Geology, Mineralogy, Geochemistry, Formation of Mg-carbonates* (P. Möller, Ed.). Monograph Series on Mineral Deposits, 28: 197-223.
- Last, W.M. (1992): Petrology of modern carbonate hardgrounds from East Basin Lake, a saline maar lake, Southern Australia. *Sedimentary Geology*, 81: 215-229.
- Lowenstein, T. (1982): Primary features in a potash evaporite deposit, the Permian Salado Formation of West Texas and New Mexico. En: *Depositional and Diagenetic Spectra of Evaporites. A Core Workshop* (C.R. Handford, R.G. Loucks y G.R. Davies, Eds.). Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Core Workshop n° 3, Calgary: 276-304.
- Lugli, S., Torres-Ruiz, J., Garuti, G. y Olmedo, F. (2000): Petrography and geochemistry of the Eugui magnesite deposit (Western Pyrenees, Spain): Evidence for the development of a peculiar zebra banding by dolomite replacement. *Economic Geology*, 95: 1775-1791.
- Marín, A. (1932): Sondeos de Investigación de sales potásicas. *Boletín de Sondeos*. Tomo III. Instituto Geológico y Minero de España.
- Mayayo, M.J., Bauluz, B. López-Galindo, A. y González-López, J.M. (1996): Mineralogy and geochemistry of the carbonates in the Calatayud Basin (Zaragoza, Spain). *Chemical Geology*, 130: 123-136.
- Melezhik, V.A., Fallick, A.E., Medvedev, P.V. y Makarikhin, V.V. (2001): Palaeoproterozoic magnesite: lithological and isotopic evidence for playa/sabkha environments. *Sedimentology*, 48: 379-397.
- Molina, A.L. (1988): Magnesita en caliches. Sierra de Gádor (Almería). *Boletín Geológico y Minero*, 99: 262-279.
- Müller, G., Irion, G. y Förstner, U. (1972): Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment. *Naturwissenschaften*, 59: 158-164.
- Ordóñez, S. y García del Cura, M.A. (1994): Deposition and diagenesis of sodium-calcium sulfate salts in the Tertiary saline lakes of the Madrid Basin, Spain. En: *Sedimentology and Geochemistry of Modern and Ancient Saline Lakes* (R.W. Renaut y W.M. Last, Eds), Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication, 50: 229-238.
- Ortí, F. y Rosell, L. (2000): Evaporative systems and diagenetic patterns in the Calatayud basin (Miocene, central Spain). *Sedimentology*, 47: 665-685.
- Pérez, A. y Roc, A.C. (1999): *Los sedimentos de la Laguna de Gallocanta y su comparación con las Calizas de la Muela de Zaragoza*. Publicaciones del Consejo de Protección de la Naturaleza de Aragón, Serie Investigación 14, Zaragoza, 114 p.
- Perthuisot, J.P. (1975): La Sebkhah el Melah de Zarzis. Génèse et évolution d'un bassin salin paraliq. *Travaux Laboratoire Géologie ENS, Paris*, 9: 1-252.
- Pohl, W. (1989): Comparative geology of magnesite deposits and occurrences. En: *Magnesite. Geology, Mineralogy, Geochemistry, Formation of Mg-carbonates* (P. Möller, Ed.) Gebrüder Borntraeder, Berlin, 1-14.
- Pontoizeau, P., Castanier, S. y Perthuisot, J.P. (1997): First bacterial production of magnesite (MgCO₃) in anaerobic strictly controlled conditions. *IAS-ASF-IGCP 380*. En: *International Workshop on "Microbial mediation in carbonate diagenesis"*, Abstract Book, Publ. ASF, 26: 57-58.
- Pozo, M., Sanz-Rubio, E., Rodríguez-Aranda, J.P., Casas Sainz

- de Aja, J., Calvo, J.P. y Cañaveras, J.C. (2000): Depósitos de magnesita en la Cuenca de Calatayud: facies y asociaciones mineralógicas. *Geotemas*, 1 (3): 277-282.
- Pueyo, J.J. e Inglés, M. (1987): Magnesite formation in recent playa lakes, Los Monegros, Spain. En: *Diagenesis of Sedimentary Sequences* (J.D. Marshall, Ed.), *Geological Society of London Special Publication*, 36: 119-122.
- Reeder, R.J. (Ed.) (1983): Carbonates: Mineralogy and Geochemistry. *Reviews in Mineralogy* 11, Mineralogical Society of America, Virginia, 394 p.
- Renaut, R.W. (1993): Morphology, distribution, and preservation potential of microbial mats in the hydromagnesite-magnesite playas of the Cariboo Plateau, British Columbia, Canada. *Hydrobiologia*, 267: 75-98.
- Salvany, J.M. y Ortí, F. (1994): Miocene glauberite deposits of Alcanadre, Ebro Basin, Spain: Sedimentary and diagenetic processes. En: *Sedimentology and Geochemistry of Modern and Ancient Saline Lakes* (R.W. Renaut y W.M. Last, Eds), Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication, 50: 203-216.
- Sánchez-Moral, S., Ordóñez, S., García del Cura, M.A. y Hoyos, M. (1998): Penecontemporaneous diagenesis in continental saline sediments: bloeditization in Quero playa lake (La Mancha, Central Spain). *Chemical Geology*, 149: 189-207.
- Sánchez-España, J., García de Cortázar, A., Gil, P. y Velasco, F. (2002): The discovery of the Borobia world-class stratiform magnesite deposit (Soria, Spain): the preliminary report. *Mineralium Deposita*, 37: 240-243.
- Sanz-Rubio, E. (1999): *Análisis de los sistemas deposicionales carbonáticos y evaporíticos del Neógeno de la Cuenca de Calatayud (provincia de Zaragoza)*. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid, 579 p.
- Sanz-Rubio, E., Hoyos, M., Calvo, J.P. y Rouchy, J.M. (1999): Nodular anhydrite growth controlled by pedogenic structures in evaporite lake formations. *Sedimentary Geology*, 125: 195-203.
- Sanz-Rubio, E., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Calvo, J.P. y Rouchy, J.M. (2001): Calcitization of Mg-Ca carbonate and Ca sulphate deposits in a continental Tertiary basin (Calatayud Basin, NE Spain). *Sedimentary Geology*, 140: 123-142.
- Vasconcelos, C. y McKenzie, J.A. (1997): Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Research*, 67: 378-390.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S., Grujic, D. y Tien, A.J. (1995): Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperature. *Nature*, 337: 220-222.
- Velasco, F., Pesquera, A., Arce, R. y Olmedo, F. (1987): A contribution to the ore genesis of the magnesite deposit of Eugui, Navarra (Spain). *Mineralium Deposita*, 22: 33-41.
- von der Borch, C.C. y Lock, D. (1979): Geological significance of Coorong dolomites. *Sedimentology*, 26: 813-824.
- Warren, J.K. (1990): Sedimentology and mineralogy of dolomitic Coorong lakes, south Australia. *Journal of Sedimentary Petrology*, 60: 843-858.
- Wetzelstein, W. (1989): Magnesite. En: *Nonmetaliferous Stratabound Ore Fields* (M.K. de Brodtkorb, Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 255-278.

Manuscrito recibido el 22 de marzo de 2002

Aceptado el manuscrito revisado el 6 de junio de 2002