Modelo hidroquímico de sedimentación de glauberita-halita: sondeo PURASAL, Formación Yesos de Zaragoza (Mioceno Inferior, Cuenca del Ebro)

Hydrochemical model of glauberite-halite sedimentation: PURASAL borehole, Zaragoza Gypsum Fm. (Lower Miocene, Ebro Basin)

J. Garcia-Veigas (*), F. Ortí (**) y C. Fernandez-Nieto (***)

(*) LIFS-GPPG, Facultad de Geología, Universidad de Barcelona. Zona Universitaria de Pedralbes, 08071 Barcelona
(**) Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica, Universidad de Barcelona. Zona Universitaria de Pedralbes, 08071 Barcelona
(***) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza

ABSTRACT

The geochemical study of halite samples belonging to PURASAL borehole (Zaragoza Gypsum Fm., non-marine Lower Miocene, Ebro Basin, Spain) shows low contents for Br, Mg and K. The study of fluid inclusions (Cryo-SEM-EDS method) of these samples reveals very low contents of K and SO4 in the brines, and contents of Ca and Mg that are below the detection limit. The amount of SO4 is significant only in a few halite samples associated with glauberite beds. These data agree with the mineral paragenesis (gypsum/anhydrite, glauberite, thenardite (?) and halite) where no Mg and/or K minerals are observed in contrast to what occurs in other sodium sulphate deposits of Tertiary age in Spain which are characterized by the presence of polyhalite and magnesite.

Key words: *fluid inclusions, halite, glauberite, geochemistry, Zaragoza, Spain.*

Geogaceta, 16 (1994), 136-139
ISSN: 0213683X

Introducción y objetivos

La Fm. Yesos de Zaragoza (Riba *et al.* 1971), de edad Mioceno inferior, se extiende por una amplia zona alargada en dirección NW-SE, ocupando el sector central aragonés de la depresión del Ebro. Este importante conjunto litoestratigráfico se caracteriza por el desarrollo de (figura 1): A/ una zona central lacustre, con predominancia de anhidrita y sales sódicas (halita y glauberita); B/ una zona intermedia lacustre con ciclos de lutitas y yeso/anhidrita; y C/ una zona marginal con intercalaciones de margas y carbonatos, así como meganódulos de anhidrita de tipo sabkha (Ortí, 1990).

Torrescusa y Klimowitz (1990) señalan la presencia, en el subsuelo, de cuatro grandes tramos salinos agrupados en dos unidades, superior e inferior, separados por tramos lutíticos con intercalaciones de anhidrita y carbonatos. La profundidad investigada, incluyendo los depósitos sulfatados aflorantes (Fm. Zaragoza, propiamente dicha) sería de unos 770 m.

Ortí y Pueyo (1977) describen las características petrológicas y geoquímicas de las capas de sal explotadas en la mina La REAL de Remolinos (Zaragoza). El yacimiento consiste en un frente de 7 m compuesto por capas bandeadas y constantes de halita separadas por láminas lutíticas con anhidrita nodular. Férnandez Nieto y Galán (1979) estudian el sondeo REMOLINOS, perforado en el interior de la mina La REAL, y que corta 90 m de cuerpo salino con un tramo glauberítico basal de 4 m. Este cuerpo salino se correlaciona con el tramo halítico principal de la unidad superior de Torrescusa y Klimowitz (1990).

El objetivo del presente trabajo es caracterizar hidroquímicamente las salmueras originales que ocuparon los cuerpos salinos centrales de la Fm. Yesos de Zaragoza y que dieron lugar a la paragénesis de glauberita-halita. Para ello se han utilizado muestras del sondeo PURASAL (García-Veigas *et al.*, 1991). El estudio geoquímico y de inclusiones fluidas en la halita se detalla en García-Veigas (1993).

Mineralogía y petrología del sondeo Purasal

El sondeo PURASAL, de 106 m de profundidad, está también emplazado en la mina La Real, muy próximo al sondeo REMOLINOS. La figura 2 muestra la columna del sondeo en la que se distinguen un tramo glauberítico inferior, que descansa sobre un yacente salino de espesor desconocido, y un tramo halítico superior con abundantes pseudomorfos de glauberita ahora ocupados por anhidrita y halita.

En el tramo halítico superior la sal muestra una litofacies bandeada con capas de espesor variable, de hasta 70 cm de potencia, constituidas por niveles de halita bastante pura, separadas por láminas lutíticas con micronódulos de anhidrita. La composición mineral es bastante simple estando la halita acompañada de anhidrita, y en menor proporción, de minerales de las arcillas (illita, clorita, esmectita y algunos interestratificados irregulares) y cuarzo. La halita presenta cristales elongados de crecimiento competitivo vertical, de hasta 3-4 cm, con zonaciones de crecimiento primario de tipo «chevron» y, ocasionalmente, «hopper». Se observan cristales con los ápices truncados por superficies de disolución y fosilizados por diastemas lutíticas o por el apilamiento de otro nivel de halita. En el interior de

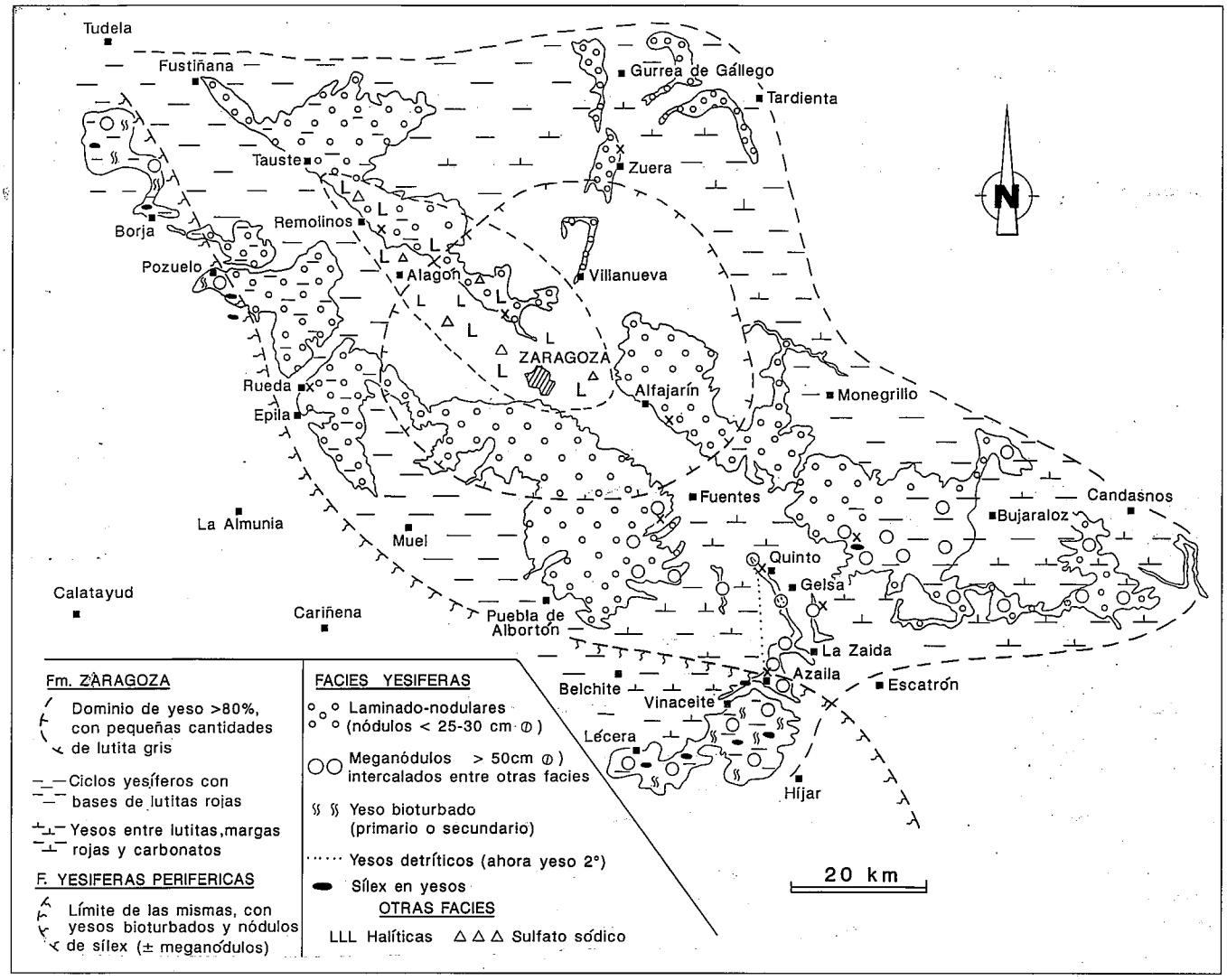

Fig. 1.— Esquema litológico de la Fm. Yesos de Zaragoza indicando las áreas de afloramiento de los yesos y sus litofacies (tomado de Ortí, 1990)

Fig. 1.— Lithologic map of Zaragoza Gypsum Fm. showing the outcrop areas of gypsum lithofacies (after Ortí, 1990).

los cristales zonados de halita no se observan cristales de anhidrita o glauberita ni como inclusiones sólidas ni como fases atrapadas en las inclusiones fluidas, por lo que consideramos que la precipitación de halita debió ser independiente de la de estos sulfatos.

El tramo glauberítico inferior del sondeo (por debajo de los 80 m) presenta numerosas capas decimétricas de glauberita intercaladas entre capas de halita de orden similar y entre niveles lutíticos que contienen abundantes cristales o pseudomorfos de glauberita. Las texturas de la glauberita varían entre masas idiomórficas (prismas monoclínicos de tendencia tabular) y masas oscuras microcristalinas. Las primeras son muy abundantes y presentan tamaños variables (entre mms y cms), dando lugar a litofacies organizadas en bandas o agrupadas en rosetas, masas nodulares o estructuras de deformación de aspecto enterolítico, en las cuales los cristales se disponen perpendicularmente a las bandas. Las capas más ricas en glauberita muestran cristales de hasta 4 cm, cementados por halita hialina, y donde el escaso componente lutítico se concentra en posición intersticial. Estos cristales de glauberita contienen abundante material lutítico marcando zonación de crecimiento, así como abundantes inclusiones fluidas, inferiores a 10 µm, que también corresponden a zonaciones primarias (García-Veigas, 1993). No se observan inclusiones de yeso o anhidrita en el seno de los cristales de glauberita.

Los contactos entre la sal primaria y la glauberita suelen ser netos, pero en algunos casos se observan ciclos que, de base a techo, presentan una secuencia mineral de concentración creciente: lutita-glauberita, halita-glauberita, halita. Durante la sedimentación de este tramo basal la paragénesis debio estar constituida por: A/ glauberita como fase de crecimiento, en parte libre, y en parte intersticial en una matriz lutítica, y B/ halita como fase de crecimiento libre en el seno de una salmuera muy somera. Ambas fases constituirían precipitados primarios, que sólo de un modo excepcional habrían precipitado simultáneamente en el centro del lago. No hay evidencias seguras en el sondeo estudiado de la precipitación de yeso en esta paragénesis. Por otro lado, la anhidrita nodular constituye una fase diagenética (temprana?) que reemplaza tanto a la glauberita como a la halita. No se ha encontrado thenardita, aunque datos de subsuelo ofrecidos por Mandado (1987)

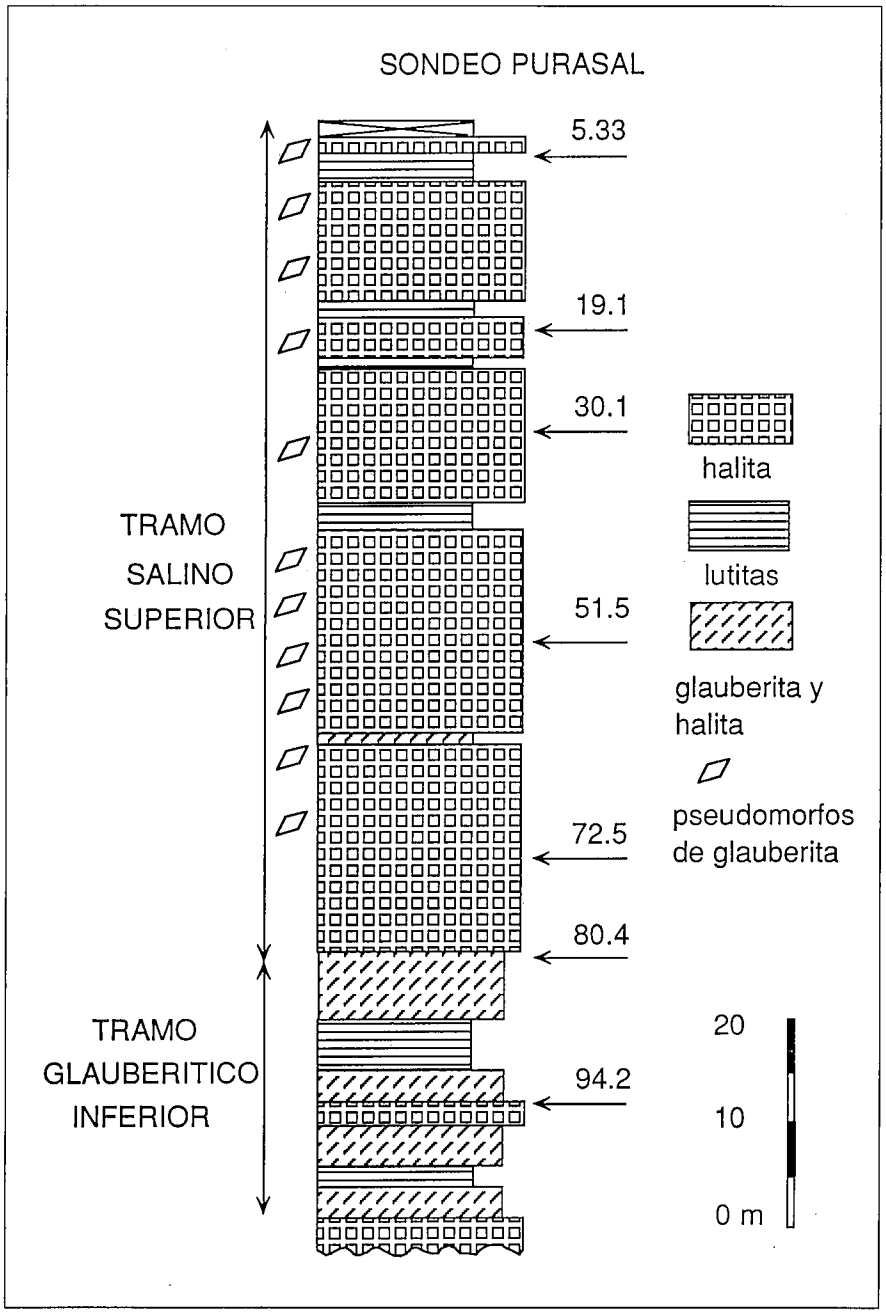

Fig. 2.— Columna estratigráfica sintética del sondeo PURASAL.

Fig. 2.— Synthetic stratigraphic succesion of PURASAL borehole.

sugieren la existencia de capas de este mineral en la Fm. Yesos de Zaragoza.

Estudio de inclusiones fluidas

Algunos datos geoquímicos preliminares sobre la sal de Remolinos se han presentado en Ortí y Pueyo (1977) y Fernández-Nieto y Galán (1979). Estos han sido completados con el análisis de 39 muestras de sal del sondeo PURASAL (García-Veigas, 1993). Los bajos contenidos en Br (inferiores a 10 ppm), así como en Mg (entre 2 y 233 ppm, con un promedio de 92 ppm) y en K (entre 42 y 190 ppm, con un promedio de 83 ppm), indican el carácter continental de las salmueras.

El estudio de inclusiones fluidas en la halita ha sido realizado utilizando el método de microanálisis Cryo-SEM-EDS desarrollado en García-Veigas (1993) y Ayora *et al.* (1994). Se han analizado 7 muestras: 5 en la unidad halítica superior y 2 en la halita de la unidad glauberítica inferior. La gran homogeneidad de los resultados en las 56 inclusiones analizadas (Tabla 1) permite considerar que el muestreo es representativo del sondeo, y que las salmueras originales que dieron lugar a la precipitación de sal no debieron sufrir variaciones significativas de composición, manteniéndose así prácticamente en condiciones de estado estacionario.

En todas las inclusiones analizadas las salmueras corresponden al sistema Cl-Na-SO_4. Los contenidos en Ca y Mg se encuentran por debajo de los límites de detección (0.35 y 0.01 mol/l respectivamente). Los contenidos en K son muy bajos, situándose en algunas muestras por debajo del límite de detección (0.01 mol/l). Las inclusiones fluidas de la halita del tramo glauberítico inferior, incluyendo la muestra más basal analizada del tramo halítico superior, presentan contenidos en SO_4 ligeramente superiores a los de este último, pero en cualquier caso muy bajos.

Admitiendo que la anhidrita no es una fase primaria, se han calculado, mediante el programa EQSEL (Zins-Pawlas, 1988), las concentraciones máximas de Ca presentes en las inclusiones, y con ellas, los grados de saturación respecto a la glauberita y thenardita. De estos cálculos se observa que el enriquecimiento relativo en SO_4 del tramo glauberítico inferior proporciona grados de subsaturación en glauberita inferiores a los del tramo salino superior, favoreciendo la precipitación de glauberita frente a la de anhidrita.

Ambiente deposicional y evolución de las salmueras

Del estudio petrológico y geoquímico del sondeo PURASAL podemos afirmar que la acumulación, en el centro del lago, de la sal era esporádicamente interrumpida por episodios de carácter detrítico fino acompañados del crecimiento de glauberita. En una posición marginal a estos centros halítico-glauberíticos se desarrollaban amplios cinturones de sulfato cálcio (yeso/anhidrita) con pequeñas cantidades de carbonatos. Parece clara la naturaleza sulfatado-cálcica de los aportes hídricos al sistema evaporítico. Los datos isotópicos del azufre de diferentes unidades yesíferas del Terciario de la cuenca del Ebro (Utrilla *et al.* 1991) indican la procedencia triásica dominante de los sulfatos.

En la figura 3 se presenta el modelo

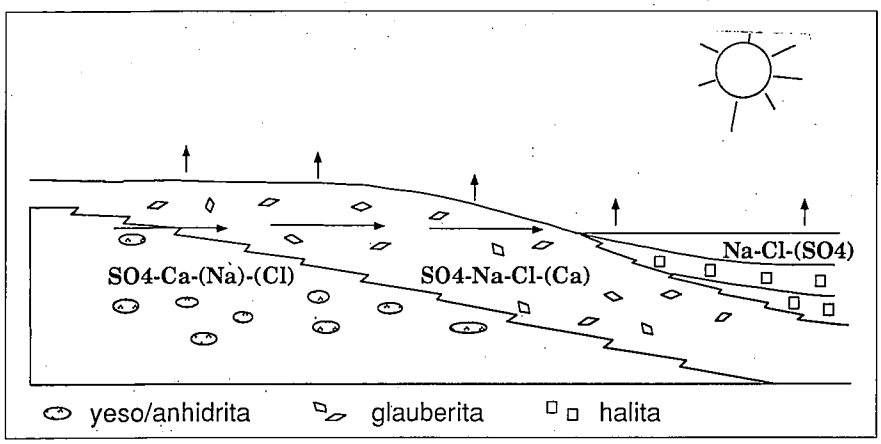

Fig. 3.— Modelo hidroquímico de evolución de salmueras propuesto para la paragénesis glauberita-halita de la Fm. Zaragoza.

Fig. 3.— Hydrochemical model of brine evolution proposed for glauberite-halite paragenesis in the Zaragoza Fm.

hídrico propuesto para la Fm. Zaragoza. Los aportes originales debieron ser del tipo SO_4-Ca-(Na)-(Cl) mostrando relaciones molares SO_4/Ca superiores a 1. Tras la precipitación del yeso/anhidrita en la zona marginal, con el consiguiente empobrecimiento en Ca, se produce una salmuera del tipo SO_4-Na-Cl-(Ca) que, por evaporación, conduce a la precipitación de glauberita. Finalmente la salmuera que alcanza el centro de la cuenca está muy empobrecida en Ca y corresponde al tipo Na-Cl-(SO_4), tal como queda evidenciado en el análisis de las inclusiones fluidas. Esta salmuera final se mantuvo prácticamente invariable hasta su completa evaporación produciendo la precipitación continua de halita sin alterar su composición. Cada nuevo evento de inundación supone el establecimiento de una salmuera halítica central de similar composición. El agotamiento en SO_4 producido tras la precipitación de anhidrita y glauberita en los cinturones marginales provoca el establecimiento de una salmuera final muy pobre en este componente e impide la precipitación de thenardita en el centro del lago.

La alternancia de tramos halíticos y glauberíticos en el sondeo se atribuye al desarrollo y movilidad de los cinturones evaporíticos que constituyen cambios laterales de facies. La hidroquímica de la salmuera central corrobora el carácter deficitario en Mg y K de la correspondiente paragénesis (yeso/anhidrita, glauberita, halita). Esta se diferencia claramente de otras paragénesis de cuerpo salino central caracterizadas por la abundante presencia de polihalita y magnesita acompañando a la halita y la glauberita, como por ejemplo la Fm. Lerín de la cuenca del Ebro (Salvany y Ortí, 1992). La existencia de estos dos tipos de salmueras finales diferentes en los cuerpos lacustres centrales de la cuenca del Ebro está aún insuficientemente conocida.

MUESTRA	n	Na	Mg	SO_4	Cl	K	Ca
Tramo salino superior							
SP-3.4	8	5.33	<0.35	0.09	5.44	0.04	<0.01
SP-19.1	7	5.53	<0.35	0.08	5.72	<0.01	<0.01
SP-30.1	9	5.50	<0.35	0.07	5.76	<0.01	<0.01
SP-51.5	8	5.65	<0.35	0.08	5.72	<0.01	<0.01
SP-72.5	9	5.52	<0.35	0.19	5.19	0.10	<0.01
Tramo glauberítico inferior							
SP-80.4	7	5.55	<0.35	0.16	5.55	0.04	<0.01
SP-94.2	8	5.41	<0.35	0.17	5.35	0.02	<0.01

Tabla 1.— **Composición promedio (mol/l) de las inclusiones fluidas en la halita del sondeo PURASAL**

Table 1.— Average composition (mol/l) of fluid inclusions in halite samples from PURASAL borehole.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco de los proyectos DGICYT PB90-0485 y «Análisis Textural y de la fase fluida en Formaciones Salinas» (ENRESA-UB). Agradecemos a los Drs. Juan José Pueyo, Carlos Ayora e Ignacio Subias su colaboración y ayuda, a la mina La Real de Remolinos las facilidades del muestreo y a los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Barcelona la asistencia técnica ofrecida.

Referencias

Ayora,C.; García-Veigas,J y Pueyo,J.J. (1994): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 43-55.

Fernández-Nieto,C. y Galán,E. (1979): *Soc. Esp. Mineralogía*, vol. extra, 1: 51-65.

García-Veigas, J. (1993): *Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona*, 259p.

García-Veigas, J.; Fernández-Nieto,C y Ortí,F. (1991): *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 14-1: 82-83.

Ortí,F y Pueyo, J.J. (1977): *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 34: 209-222

Ortí,F. (1990): *Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante*, ENRESA-Univ. Barcelona, 117-119.

Riba, O.; Maldonado, A.; Puigdefabregas, C.; Quirantes,J. y Villena,J. (1971): *Mapa Geol. Esp.* 1:200.000, 32.

Salvany,J.M. y Ortí,F. (1992): *Recursos Minerales de España*, CSIC, Textos Universitarios, 15: 1251-1274

Torrescusa, S. y Klimowitz, J. (1990): *Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante*, ENRESA-Univ. Barcelona, 120-122.

Utrilla,R; Pierre,C.; Ortí,F. y Pueyo,J.J. (1992): *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 102: 229-244.

Zins-Pawlas,M (1988): *Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.*