

La dolomitización de la base de la Formación «Dolomías de Landete» en la Sierra de Espadán, (Castellón): datos de geoquímica isotópica (C, O y Sr) e inclusiones fluidas

Dolomitization at the base of the «Landete Dolostones» formation in Sierra de Espadán (Castellón province): isotopic geochemistry (C, O and Sr) and fluid inclusion data

J. Tritlla (*) y E. Cardellach (**)

(*) Dept. de Cristal·lografia, Mineralogia i Diposits Minerals. Universitat de Barcelona. C/Martí i Franquès s/n. 08028 Barcelona.
 (**) Dept. de Geologia. Fac. de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra.

ABSTRACT

The dolomitization affecting the basal facies of the «Landete Dolostone» Formation in Sierra de Espadán (Castellón Province, Iberian Ranges) has been studied using fluid inclusions, stable (C and O) and radiogenic (Sr) isotopes. Two different processes have been found: (1) a pervasive epigenetic dolomitization originated by mixing of two different fluids of contrasted composition, and (2) the generation of «zebra»-like rhythmic textures formed from hot (215 °C), high salinity (20-24 wt% eq NaCl) connate fluids equilibrated with the enclosing dolostone ($\delta^{18}O_{H_2O} = +13.0\text{‰}$). A link between this high temperature event and the presence of a Hg deposit in the area is proposed.

Key words: dolostone, dolomitization, zebra textures, fluid inclusions, stable isotopes, strontium isotopes, Triassic.

Geogaceta, 20 (3) (1996), 666-669
 ISSN: 0213683X

Introducción

Los isótopos estables de C y O han sido ampliamente utilizados para definir las condiciones de diagénesis en carbonatos. La composición isotópica tanto del carbono como del oxígeno de un carbonato depende de la composición isotópica del fluido y de la temperatura a la que tiene lugar la formación del carbonato. Los isótopos de estroncio constituyen un complemento especialmente eficaz para ayudar a discriminar entre las posibles áreas fuente de los fluidos.

Si bien la geoquímica isotópica es una herramienta fundamental para poder conocer el origen de las soluciones implicadas en la diagénesis, las condiciones de temperatura a la que tiene lugar deben ser obtenidas por otros métodos, principalmente el estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas en los minerales. Sin embargo, la propia naturaleza de los carbonatos (fácil exfoliación y/o recristalización) impone restricciones sobre el uso indiscriminado de esta técnica (ver Shelton *et al.*, (1992) y Leach y Rowan (1993), por ejemplo). La combinación adecuada de ambos métodos

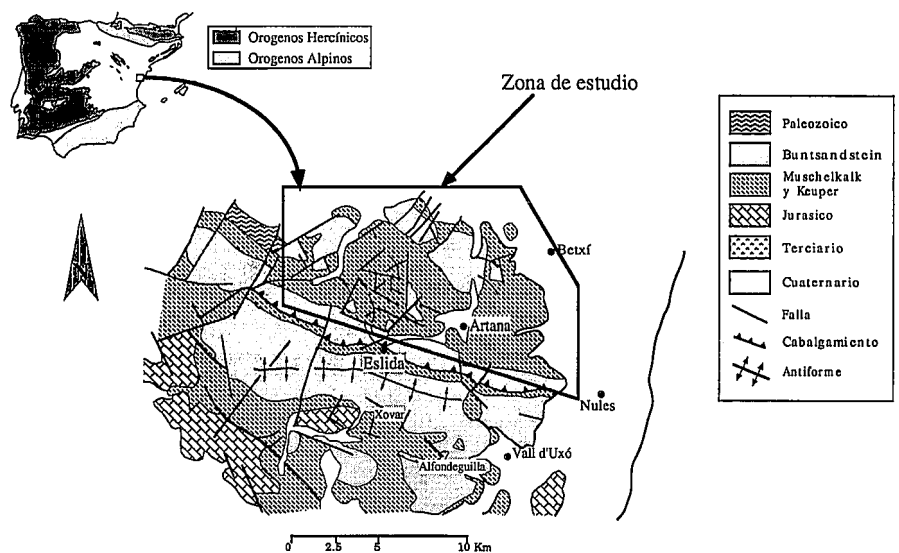


Fig. 1.- Esquema geológico de la sierra de Espadán y localización del área de estudio

Fig. 1.- Geological sketch of Sierra de Espadán and location of the studied area

permite trazar además los cambios en las condiciones que se hayan podido registrar a lo largo del proceso diagenético.

En este trabajo se aportan los primeros datos de inclusiones fluidas, de isóto-

pos estables (C y O) y de Sr en las dolomías y estructuras asociadas (ritmitas tipo «cebra») de la Formación «Dolomías de Landete» (Muschelkalk inferior, López 1985) de la Sierra de Espadán (SE de la

Cordillera Ibérica). A partir de ello, se propone conocer la naturaleza de los fluidos y las condiciones en las que tuvo lugar la dolomitización que afecta a los materiales basales de la facies Muschelkalk.

Situación geológica

La Sierra de Espadán se localiza en el extremo sureste de la Cordillera Ibérica, en el límite entre las provincias de Castellón y Valencia, y constituye el afloramiento más oriental de un conjunto de anticlinorios de dirección ibérica (NW-SE), originados durante la orogenia alpina. Cada uno de ellos está formado por un núcleo paleozoico y una cobertera permotriásica más o menos desarrollada. Esta cobertera se ha dividido clásicamente en tres tramos: una alternancia basal de areniscas y arcillas rojas (facies Buntsandstein), que dan paso de forma gradual a dos niveles carbonatados (dolomíticos mayoritariamente) con un nivel evaporítico-detrítico intercalado (facies Muschelkalk) y coronando la serie unas alternancias arcilloso-detrítico-evaporíticas (facies Keuper). Arche y López (1989) han subdividido los materiales triásicos en un total de nueve formaciones. Por encima de las facies Keuper aparecen las dolomías de la formación Imón en tránsito a los carbonatos del Jurásico, que ocupan las partes más externas del antiformal de Espadán. Tanto encajando en el Buntsandstein como en el nivel de dolomías basales del Muschelkalk (M1 o «Dolomías de Landete») aparecen un conjunto de depósitos e indicios de mercurio y bario que han sido estudiados por Tritilla (1994).

Freeman (1972) realizó una primera aproximación a la petrología de la facies Muschelkalk en el conjunto de la Cordillera Ibérica, concluyendo que la mayoría de las dolomías existentes son de origen epigenético y se formaron con posterioridad a la orogénesis principal. Viillard (1973) describió la distribución paleogeográfica y algunos de los rasgos sedimentológicos de la unidad «Dolomías de Landete» en la Provincia de Cuenca. López (1985) define la Formación «Dolomías de Landete» por vez primera.

López *et al.*, (1988) realizan nueve secciones estratigráficas de los afloramientos del Muschelkalk inferior en la Provincia de Cuenca, llevando a cabo un análisis sedimentológico detallado, diferenciando cuatro facies sedimentarias (A, B, C y D) y determinando su arquitectura estratigráfica. A partir del estudio petrográfico diferencian tres tipos de dolomitización: (1) por mezcla de

aguas; (2) penecontemporánea con un desarrollo importante de sabkhas y (3) por compactación-enterramiento. Estos autores describen la «facies A», similar a los tramos objeto del presente estudio, como constituida por agregados xenotópicos de cristales anhedrales a subhedrales de dolomita, a menudo sucios y no luminiscentes. Dispersos en el seno de estas dolomías aparecen cavidades ocupadas por cristales de dolomita de gran tamaño (200-500 μ), catodoluminiscentes. Según estos autores la dolomitización de esta facies tendría lugar por la mezcla entre un agua freática dulce y un agua freática marina. La subsaturación en Ca^{2+} por parte del agua dulce favorecería la disolución de la calcita mientras que el aporte continuo de Mg^{2+} por el agua marina originaría la precipitación de dolomita. Asimismo descartan un mecanismo de dolomitización por compactación-enterramiento en base a criterios petrológicos (ausencia total de luminiscencia en las dolomitas; situación por debajo de una discontinuidad estratigráfica).

Tritilla y Cardellach (1993) y Tritilla (1994) estudian en Espadán un conjunto de filones de potencia centimétrica a decimétrica mineralizados en Hg, encajados en la base del Muschelkalk, que indican la existencia de un episodio hidrotermal posterior a la dolomitización.

Muestreo y resultados analíticos

Las muestras de dolomía analizadas proceden de la base de la formación «Dolomías de Landete» y, más concretamente, de la «facies A» descrita por López *et al.*, (1988) que aflora en los alrededores de las localidades de Betxí, Eslida y Artana, las cuales se sitúan por debajo de una disconformidad estratigráfica. Su límite inferior es muy irregular y está marcado por el contacto bien entre estas dolomías y relictos no dolomitizados de las calizas preexistentes, bien con la facies Buntsandstein infrayacente.

Microscópicamente, la dolomía está constituida por agregados de cristales xenotópicos-A (Gregg y Sibley, 1984) anhedrales a subhedrales de dolomita, con un tamaño comprendido entre 20 y 30 μ , de diámetro, no luminiscentes, con un núcleo marcado por la abundante presencia de inclusiones de minerales opacos. Suelen presentar la fábrica sedimentaria obliterada, si bien en ocasiones se observan relictos de oolitos substituidos por la dolomita. Es común la presencia de cristales de pirita, actualmente alterados a goethita, tanto diseminados en la dolomía como a favor de diaclasas de longitud variable.

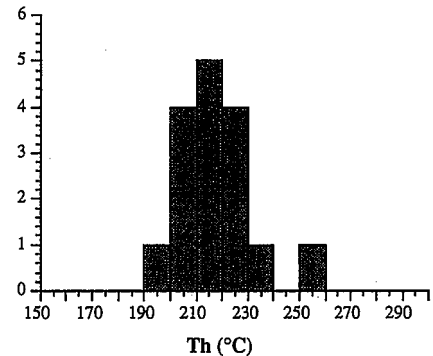


Fig. 2.- Histograma de las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas

Fig. 2.- Histogram of primary fluid inclusion homogeneization temperatures

Estas dolomías presentan ritmitas tipo «cebra», constituidas por la alternancia de bandas oscuras y claras de dolomita, subparalelas a la estratificación. Son de longitud centimétrica, con un grosor que no supera los 0.5 cm en cada banda y se organizan en conjuntos alternantes claros y oscuros de varios centímetros de grosor. Las bandas oscuras están formadas por una dolomía xenotópica anhedral con abundantes inclusiones de opacos, en todo similar a la que presenta la dolomía encajante. Las bandas claras están constituidas por cristales esparíticos de dolomita en «silla de montar» («saddle dolomite» o «baroque dolomite»), a menudo libres de inclusiones. Ocasionalmente se observa una transición gradual entre las bandas claras y oscuras debido a recrecimientos de dolomita barroca en los bordes de la cavidad. En la parte central pueden aparecer cristales de pirita (totalmente oxidados a goethita) y, más raramente, cuarzo. Es de destacar que la mayor abundancia de ritmitas suele coincidir espacialmente con la presencia de depósitos de Hg que cortan a dichas ritmitas (Tritilla, 1994).

Microtermometría de inclusiones fluidas:

Para el estudio microtermométrico se ha utilizado una platina Linkam THMS600. Los errores estimados en las medidas son de $\pm 0.2^\circ\text{C}$ a bajas temperaturas y $\pm 2^\circ\text{C}$ a altas temperaturas.

Las únicas inclusiones fluidas susceptibles de ser estudiadas aparecen en el núcleo de algunas de las dolomitas barrocas. Estas inclusiones tienen un tamaño comprendido entre 10 y 30 μ , son bifásicas y están constituidas por una solución salina y una burbuja de vapor no condensable. Suelen presentar evidencias de estrangulamiento puestas de manifiesto tanto por sus morfologías como por relaciones líquido/vapor variables. Debido a estos problemas, se decidió utilizar uni-

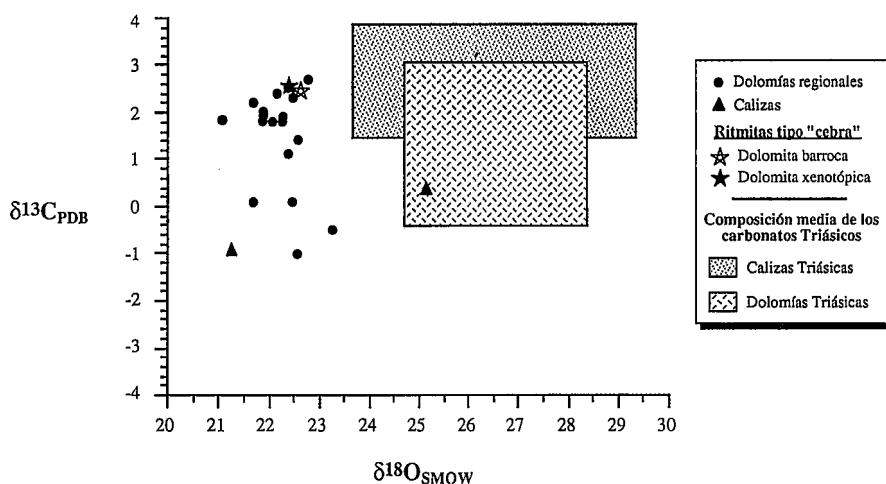


Fig. 3.- Composición isotópica del carbono y del oxígeno de las calizas, dolomías regionales y dolomita tipo "cebra" en Espadan

Fig. 3.- Carbon and oxygen isotopic composition of the limestones, regional dolostones and "zebra"-like dolomites

camente aquellas inclusiones que, dentro de un mismo cristal, presentaban morfologías regulares y relaciones líquido/vapor constantes. Ocasionalmente se han encontrado inclusiones fluidas en las dolomitas xenotópicas, pero no han podido ser estudiadas debido a su pequeño tamaño (<5 μ).

La hidrohálita funde a temperaturas comprendidas entre -24.7 y -32.0°C, mientras que el hielo funde entre -17.7 y -26.2°C, indicando la presencia de importantes cantidades de cloruro cálcico en la solución. Se ha calculado la salinidad utilizando la ecuación de Oakes *et al.*, (1990) para el sistema NaCl-CaCl₂-H₂O, obteniéndose valores totales comprendidos entre 20 y 24% en peso (NaCl+CaCl₂) y cantidades de cloruro cálcico comprendidas entre 6.2 y 15 % en peso. Sólo en una inclusión se ha detectado CO₂ a partir de la fusión de clatrato (-7.2°C). Las temperaturas de homogeneización varían entre 196 y 254°C (figura 2), observándose un máximo alrededor de los 215°C.

Isótopos estables:

Se han analizado un total de 18 muestras de dolomía (Tabla 1) procedentes de las localidades de Betxí (BEC, BE y SUL), Esilda (ART) y Artana (ARS). Todas sus composiciones isotópicas presentan una variación relativamente estrecha, con una $\delta^{13}C$ comprendida entre -1.0 y +2.7‰ y una $\delta^{18}O$ entre +21.1 y +23.3‰. Si bien la $\delta^{13}C$ está de acuerdo con el rango sugerido por Veizer y Hoefs (1976) para carbonatos marinos de edad triásica (calizas y dolomías), los valores de $\delta^{18}O$ son más ligeros que los reportados por dichos autores.

De las dos muestras de calizas no dolomitizadas, una (BEC-9) presenta una composición en $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ de -0.3 y +25.2 respectivamente, valores que están dentro de los propuestos por Veizer y Hoefs (1976) para carbonatos marinos de edad triásica. No obstante la otra muestra (BE-2-13), con una composición en $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ de -1.0 y +21.3‰ respectivamente, es muy similar a las dolomías regionales, indicando una cierta interacción con los fluidos asociados a la dolomitización.

Se han analizado una banda clara (dolomita barroca) y una oscura (dolomita xenotópica) de una ritmita, obteniéndose valores muy similares tanto en $\delta^{13}C$ (+2.4 y +2.5 respectivamente) como de $\delta^{18}O$ (+22.6 y +22.4 respectivamente). Tomando la media de las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas determinadas en la dolomita barroca (215°C), se ha calculado la $\delta^{18}O$ del fluido a partir de la ecuación de Matthews y Katz (1977) obteniéndose un valor de +13‰, indicativo de un agua equilibrada isotópicamente con la roca encajante, probablemente de origen connato.

Isótopos de Sr:

De las cuatro dolomías analizadas, tres de ellas muestran valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ comprendidos entre 0.7083 y 0.7088, mientras que otra (BEC-6) presenta un valor anómalamente alto (0.7095) a pesar de tener contenidos bajos en Sr y Rb (29 y 0.6 ppm respectivamente). La única caliza regional analizada muestra una relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0.7088, presentando asimismo un bajo contenido en Rb (0.4 ppm) pero alto en Sr (729.6 ppm).

Los valores obtenidos en las muestras de dolomías regionales son más elevados que los reportados como típicos para carbonatos marinos (calizas y dolomías) de edad triásica (0.7075 a 0.7078; Burke *et al.*, 1982). Ello sugiere que las soluciones dolomitizadoras tenían una relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ alta y que su origen no es únicamente marino. La muestra BEC-6 presenta un valor anómalo difícilmente explicable, dado que tiene un contenido bajo en Rb (0.6 ppm) descartándose la posible contaminación de la muestra por impurezas que contuvieran este elemento. El único dato disponible de caliza regional muestra una relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0.7088, muy similar a las dolomitas hidrotermales que aparecen en relación con las mineralizaciones de Hg (Tritlla, 1994), y más elevada que la esperada para calizas de edad triásica. Es de destacar que esta misma muestra presenta valores de $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ más ligeros que los típicos para carbonatos marinos de esta edad. Ello puede indicar que parte de las calizas regionales fueron afectadas por las soluciones que produjeron la dolomitización de las calizas vecinas, pero sin producir cambios mineralógicos en la roca.

Conclusiones

El mecanismo de dolomitización propuesto por López *et al.*, (1988) basado en una mezcla de entre dos aguas freáticas, una dulce subsaturada en Ca²⁺ y otra de origen marino que aportaría Mg²⁺ no es congruente con los datos isotópicos tanto de C y O como de Sr descritos en el presente trabajo. Así, se propone que la dolomitización tuvo lugar como consecuencia de la mezcla entre una solución congénita, isotópicamente equilibrada con la caliza encajante, y otra solución que habría circulado a través de las series detríticas de la facies Buntsandstein. En efecto, la diferencia en $\delta^{18}O$ de hasta un 4‰ entre las calizas regionales y las dolomías refleja una interacción de las primeras con fluidos dolomitizadores a una cierta temperatura. La poca variación de la $\delta^{13}C$ indica que la composición isotópica del carbono ha estado controlada por las calizas regionales y que la relación agua/roca durante la interacción ha sido baja. Las relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtenidas para las dolomías regionales (0.7083 to 0.7088), ligeramente más elevadas que la composición típica para carbonatos triásicos marinos, son coherentes con dicha hipótesis ya que sugieren la existencia de una solución que habría circulado a través de materiales ri-

cos en filosilicatos, enriqueciéndose en estroncio radiogénico y con una composición en oxígeno más ligera, que acabaría mezclándose con las aguas connatas contenidas en las calizas.

La aparición de las ritmitas tipo «cebra» indica la existencia de un segundo proceso dolomitizador. Estas estructuras se generaron a partir de aguas connatas calientes (>200°C) y altamente salinas (20 a 24% en peso de NaCl+CaCl₂), en condiciones relativamente reductoras tal y como indica la presencia de cristales de pirita coprecipitada junto con la dolomita barroca. La similitud existente entre la composición isotópica del oxígeno de estas dolomitas hidrotermales y el de las dolomías encajantés es consistente con una dolomitización a alta temperatura a partir de fluidos con una δ¹⁸O elevada (aprox. +13‰), isotópicamente equilibrados con las dolomías regionales. La aparición de las ritmitas refleja el fuerte calentamiento al que se vieron sometidos estos materiales y podrían constituir la fase precoz del desarrollo de los depósitos filonianos de Hg en la Sierra de Espadán, cuyo emplazamiento tuvo lugar en relación con el máximo térmico alcanzado en dicha zona de 270°C (Tritlla y Cardellach, 1993).

La ausencia de toda relación de los fluidos con algún tipo de magmatismo hace pensar que la circulación de estos fluidos estaría asociada a las etapas distensivas de formación del «rift» ibérico y al adelgazamiento cortical acompañante propuesto por Salas y Casas (1993) para la Cordillera Ibérica. Este adelgazamiento habría dado lugar a una importante anomalía geotérmica que habría actuado movilizandose soluciones atrapadas en los sedimentos, las cuales serían las responsables de las dolomitizaciones.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado a través del Proyecto PB92-0597 de la DGI-CYT.

| Muestra | Mineral | δ ¹³ C _{PDB} | δ ¹⁸ O _{SMOW} | ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr | Sr ppm | Rb ppm |
|---------|----------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------|--------|
| BEC-1 | dolo. | 1.9 | 22.3 | | | |
| BEC-3 | dolo. | 2.7 | 22.8 | | | |
| BEC-5 | dolo. | 2.4 | 22.2 | | | |
| BEC-6 | dolo. | 2.5 | 22.4 | 0.7095 | 29.0 | 0.6 |
| BEC-8 | dolo. | -1.0 | 22.6 | | | |
| ART-2 | dolo. | 2.3 | 22.5 | | | |
| ART-3 | dolo. | 0.1 | 21.7 | 0.7085 | 42.4 | 0.6 |
| ART-4 | dolo. | 2.2 | 21.7 | | | |
| ART-5 | dolo. | 1.8 | 21.1 | | | |
| ART-6 | dolo. | -0.5 | 23.3 | | | |
| ART-7 | dolo. | 1.4 | 22.6 | 0.7083 | 74.3 | 0.6 |
| ART-8 | dolo. | 1.1 | 22.4 | | | |
| ART-10 | dolo. | 1.9 | 21.9 | | | |
| ART-11A | dolo. | 1.8 | 21.9 | | | |
| ART-11B | dolo. | 2.0 | 21.9 | | | |
| ART-11C | dolo. | 1.8 | 22.1 | | | |
| ART-11D | dolo. | 0.1 | 22.5 | | | |
| SUL-4 | dolo. | 1.8 | 22.3 | 0.7087 | 29.8 | 0.6 |
| BEC-9 | cal. | 0.3 | 25.2 | | | |
| BE-2-13 | cal. | -1.0 | 21.3 | 0.7088 | 729.6 | 0.4 |
| ARV-10A | dol DCR | 2.4 | 22.6 | | | |
| ARV-10B | dolo DCR | 2.5 | 22.4 | | | |

Tabla 1.- Composición isotópica del O (SMOW), C (PDB) y Sr (⁸⁷Sr / ⁸⁶Sr) así como contenidos en Sr y Rb de las muestras de dolomía, caliza y ritmitas tipo "cebra"; cal.: caliza; dolo.: dolomía; dol.: dolomita barroca

Table 1.- O (SMOW), C (PDB) and strontium isotopic compositions and Sr and Rb contents for the limestones, dolostones and "zebra" like dolomites; cal.: limestones; dolo.: dolostones; dol.: baroque dolomite.

Referencias

- Arche, A. y López, J. (1989): 4th. Int. Conference on Fluvial Sedimentology, Excursion guidebook.
- Burke, W.H.; Denison, R.E.; Hetherington, E.A.; Koepnick, R.B.; Nelson, N.F. y Otto, J.B. (1982): *Geology*, 10:516-519.
- Freeman, T. (1972): *AAPG Bull.*, 56(3):434-453.
- Gregg, J.M. y Sibley, D.F. (1984): *Jour. of Sed. Petrol.*, 54(3): 908-931.
- Leach, D.L. y Rowan, E.L. (1993): *Geol. Soc. Am. Bull.*, 105:968-978.
- López, J. (1985): *Seminarios de Estratigrafía, Ser. Monografías*, 11, 344 pp.
- Matthews, A. y Katz, A. (1977): *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 41:1431-1438.
- Oakes Ch. S.; Bodnar, R.J. and Simonson, J.M. (1990): *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 54: 603-610
- Salas, R. y Casas, A. (1993): *Tectonophysics*; 228:33-55.
- Shelton, K.L.; Bauer, R.M. y Gregg, J.M. (1992): *Geol. Soc. Am. Bull.*, 104:675-683.
- Tritlla, J. (1994): *Tesis Doctoral. UAB. Publicacions de la Universitat Autònoma de Barcelona*. 235 pp.
- Tritlla, J. y Cardellach, E. (1993): *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*. Hach-Alf, Torres-Ruiz & Gervilla (eds): 265-268.
- Veizer y Hoefs (1976): *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 40: 1387-1395.
- Viallard, P. (1973): *Tesis Doctoral. Universidad de Toulouse*. 445 p.