

# Composición isotópica ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) de las rocas encajantes de los yacimientos Zn-Pb del Cretácico Inferior de Cantabria (Sector Reocín-La Florida).

Por M. BUSTILLO REVUELTA (\*), S. ORDOÑEZ DELGADO (\*) y J. CH. FONTES (\*\*)

## RESUMEN

En este trabajo se presentan datos de la composición isotópica en carbono y oxígeno de rocas carbonáticas (calizas y dolomías) en el sector Reocín-La Florida (Cantabria). Estos materiales constituyen la roca encajante de importantes mineralizaciones de Zn-Pb (tipo Mississippi Valley) de edad Cretácica. Las calizas analizadas tienen valores medios del  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$  de +3,15 y +27,21, respectivamente, y las dolomías de +2,05 y +25,53, respectivamente. Estos datos sugieren una génesis diferente para ambos tipos de carbonatos, de tal forma que un origen sinéctico para las mineralizaciones debe ser rechazado. También se analizan otros tipos de carbonatos presentes (calizas de dedolomitización y espeleotemas), cuyos datos indican un origen relacionado con aguas meteóricas, dado el empobrecimiento que estos materiales poseen en los isótopos pesados.

*Palabras clave:* Cáliza, Dolomía,  $\text{C}^{13}$  -  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{O}^{18}$  -  $\text{O}^{16}$ , Yacimiento plomo-cinc, Dolomitización, Método estadístico, Cretácico Inferior, Provincia Santander.

## ABSTRACT

Data on the carbon and oxygen isotopic composition of carbonate rocks (limestones and dolomites) from Reocín-La Florida (Cantabria) are presented in this work. These rocks are the host-rocks of important lead-zinc ores (Mississippi Valley type) of Cretaceous age. The limestones analyzed give mean values of  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$  +3,15 and  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$  +27,21, while dolomites have mean values of  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$  +2,05 and  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$  +25,53. These data suggest a different genesis for both materials, so a syngenetic origin for mineralizations can be neglected. Other carbonate rocks (limestones from dedolomitization and speleotems) are also analyzed. The results show an origin related with meteoric waters because isotopic data reveals a clear depletion in heavy isotopes.

*Key words:* Limestone, Dolostone,  $\text{C}^{13}$  -  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{O}^{18}$  -  $\text{O}^{16}$ , Lead-zinc deposits, Dolomitization, Statistical analysis, Lower Cretaceous, Santander Province.

## INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Los minerales carbonáticos primarios incorporan los isótopos del carbono y del oxígeno en proporciones que dependen, básicamente, de dos factores: (1) la composición isotópica del agua a partir del cual precipitan, y (2) la temperatura de dicho agua (EPSTEIN, 1959). Posteriormente, esta «señal geoquímica» varía, en muchos casos sustancialmente, a través de la historia diagenética, en función de la interacción de las fases carbonáticas primarias con las aguas diagenéticas, de composición isotópica diferente (por ejemplo, VEIZER y FRITZ, 1976; CAMPOSE y HALLAM, 1979; BRAND y VEIZER, 1981; ANDERSON

y ARTHUR, 1983; MEYERS y LOHMAN, 1985).

No obstante la multitud de variables que nos condicionan la composición isotópica final de una determinada fase mineral carbonática (AL-AASM y VEIZER, 1986), el estudio isotópico de los sedimentos y rocas carbonáticas resulta en muchas ocasiones de gran interés, especialmente si se establecen estudios comparativos en el sistema calcita-dolomita, dado el desconocimiento que aún existe de los factores de fraccionamiento entre ambos minerales (HUDSON, 1977).

De acuerdo con estas consideraciones previas, los objetivos del presente trabajo, centrado en el estudio isotópico de los carbonatos encajantes de las mineralizaciones Zn-Pb del sector Reocín-La Florida, son intentar establecer: (a) la relación genética entre las calizas con textura deposicional y las dolomías portadoras de las

(\*) Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

(\*\*) Université de Paris-Sud. Laboratoire d'hydrologie et de Géochimie isotopique. Orsay.

mineralizaciones; (b) la naturaleza de las soluciones dolomitizantes; (c) la relación genética entre las fases dolomíticas tardías y las dolomías encajantes y, por extensión, la relación entre las soluciones dolomitizantes y los fluidos mineralizantes, y (d) las características de los procesos de dedolomitización y de karstificación paraactual. Estos objetivos pueden encuadrarse en las incógnitas existentes en cuanto a la génesis de los yacimientos tipo «Mississippi Valley» (tipología de yacimientos en los que quedan incluidos los estudiados en este trabajo), incógnitas relacionadas con el origen de las soluciones mineralizantes, el papel de los carbonatos encajantes (comúnmente dolomías), así como el origen de la porosidad y su distribución.

#### ENCUADRE GEOLOGICO

La zona estudiada se ubica en el extremo oeste de la cuenca de sedimentación cantábrica, formada ésta principalmente por materiales mesozoicos y terciarios suavemente plegados por la orogenia alpina. La sucesión de materiales incluye un conjunto, definido por PORTERO et al. (1976) de una forma global como calizas y dolomías, en el cual es posible establecer una sucesión litológica más o menos constante constituida por tres grandes tramos:

- Un tramo estratigráficamente inferior que hemos denominado calizas inferiores a las dolomías.
- Un tramo intermedio de carácter dolomítico.
- Un tramo estratigráficamente superior denominado calizas superiores a las dolomías.

Estos tres tramos constituyen el conjunto carbonatado de la segunda secuencia deposicional de las cuatro en que puede subdividirse el Complejo Urgoniano (RAT, 1959; GARCIA-MONDEJAR y PASCAL, 1978), de edad Aptiense-Albiense. A su vez, las rocas dolomíticas del segundo tramo definido forman la roca encajante de las mineralizaciones de Zn-Pb más importantes de la región (BUSTILLO, 1984a). El origen de estas mineralizaciones ha sido relacionado con la migración lateral de salmueras de origen cuencal (BUSTILLO y ORDÓÑEZ, 1980; BUSTILLO, 1985a), con procesos diapíricos del Trías de la región (VADALA, 1981; VADALA et al., 1981), o con procesos puramente sedimentarios (origen singenético) (MONSEUR, 1960 y 1967).

#### CARACTERISTICAS DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

El estudio isotópico llevado a cabo se ha realizado sobre las dos facies carbonáticas (calizas y dolomías) que constituyen los tramos antes citados, tomándose muestras en diferentes columnas estratigráficas levantadas en la región (figura 1). También, aunque en menor cantidad y de forma más restringida, se han muestreado otros tipos de carbonatos presentes: dolomita blanca cementante, calizas de dedolomitización y espeleotemas.

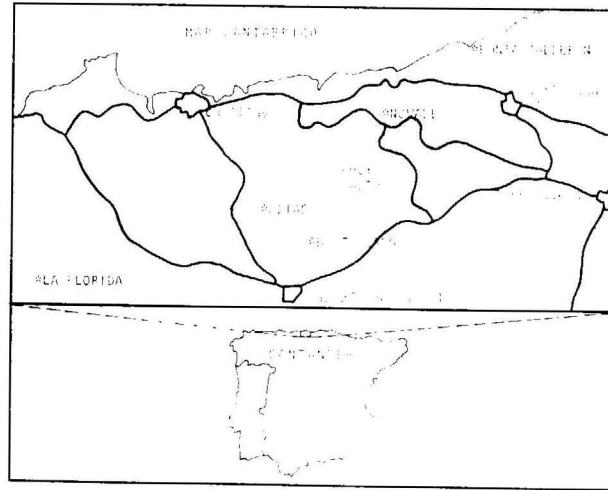


Figura 1.—Situación geográfica de la zona estudiada.

Las calizas, tanto las inferiores como las superiores, se presentan estratificadas en bancos de 0,5 a 2 metros y petrográficamente suelen poseer microfacies bastante semejantes en las diferentes columnas. Están constituidas por wackestones-packestones fosilíferos (biomicritas-biomicroditas) con detriticos de cuarzo en cantidades variables. Son relativamente frecuentes los fenómenos de recristalización de la matriz hasta dar texturas pseudoesparíticas. Estos materiales carbonáticos, en base a sus características microfaciales generales, pueden considerarse como indicativos de un medio de plataforma relativamente restringido y con movilización escasa de sedimentos por corrientes (BUSTILLO, 1985b).

Las dolomías presentan en campo un aspecto masivo y homogéneo. No poseen estratificación, pues ésta desaparece al pasar de las calizas a las dolomías, siendo este tránsito irregular y

con un desarrollo que no puede ser atribuido a procesos sedimentarios. Son frecuentes los restos calcáreos no dolomitizados incluidos en el conjunto dolomítico. Desde el punto de vista petrográfico se pueden diferenciar varios tipos de mosaicos (BUSTILLO, 1985b) que en síntesis están constituidos por cristales idiotópicos a xenotópicos, con «cloudy centers» (C. C. C. R., según SIBLEY, 1982) frecuentes y con pérdida de la textura deposicional que sólo en ocasiones se puede observar a través de la existencia de fantasmas de fósiles: orbitolinas y miliólidos. Todas estas características son consideradas por otros autores (CHILINGAR et al., 1979; NICHOLS, 1974; VEIZER et al., 1978; MOUNTJOY y KREBS, 1983) como indicativas de dolomías originadas por procesos de dolomitización diagenéticos tardíos.

La dolomita blanca constituye un cemento muy frecuente, tanto en las dolomías como en los niveles mineralizados, siendo numerosos los autores que lo relacionan con mineralizaciones epigenéticas de sulfuros de Pb-Zn (por ejemplo, BEALES y HARDY, 1980). Está constituido por cristales anhedrales de dolomita generalmente

de gran tamaño (incluso mayores de 2 mm.) y cuyo aspecto de visu es ciertamente característico por su intensa tonalidad blanca. Este tipo de cemento recibe muy diversos nombres en la bibliografía: «late ferroan dolomite» (CHOQUETTE, 1971), «white sparry dolomite» (BEALES, 1971), «baroque dolomite» (FOLK y ASSERETO, 1974), etc.

Por último, las calizas de dedolomitización aparecen de forma muy puntual y presentan texturas características (BUSTILLO, 1984b) que permiten interpretarlas como originadas por la acción de aguas meteóricas. De igual forma, los espeleotemas o formas de reconstrucción kárstica quedan restringidos a determinadas zonas, básicamente La Florida, y su origen paraactual los aleja de cualquier conexión directa con los procesos de dolomitización y mineralización.

#### RESULTADOS

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en las diferentes muestras analizadas. Los

TABLA 1  
Resultados obtenidos en el estudio isotópico de las muestras analizadas

Núm. muestra	Situación	Carácter de la muestra	$\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$	$\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}$	$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$
1 — FL-1-2	La Florida	Caliza	+1,65	-3,31	+27,45
2 — FL-1-28	La Florida	Caliza	+3,87	-4,48	+26,24
3 — U-1-18	Udías	Caliza	+3,20	-3,63	+27,12
4 — BB-1-1	Bustablado	Caliza	+2,58	-4,15	+26,58
5 — BB-1-37	Bustablado	Caliza	+3,31	-4,36	+26,37
6 — HA-1-2	Hoyo Alto	Caliza	+3,90	-4,48	+26,24
7 — HA-1-47	Hoyo Alto	Caliza	+3,10	-1,96	+28,84
8 — HA-3-1	Hoyo Alto	Caliza	+3,09	-2,99	+27,78
9 — HA-3-31	Hoyo Alto	Caliza	+3,28	-3,31	+27,45
10 — PC-1-11	Punta Calderón	Caliza	+3,72	-3,79	+26,95
11 — PC-1-17	Punta Calderón	Caliza	+2,90	-2,54	+28,24
12 — FL-3-7	La Florida	Dolomía	+4,02	-3,44	+22,16
13 — U-1-17	Udías	Dolomía	+3,83	-6,47	+24,19
14 — U-1-10	Udías	Dolomía	+3,20	-4,65	+26,07
15 — BB-1-24	Bustablado	Dolomía	+2,07	-4,96	+25,75
16 — HA-1-36	Hoyo Alto	Dolomía	+1,81	-6,11	+24,56
17 — HA-3-8	Hoyo Alto	Dolomía	+2,13	-4,74	+25,97
18 — HA-3-21	Hoyo Alto	Dolomía	+1,81	-5,00	+25,71
19 — PC-1-44	Punta Calderón	Dolomía	-0,09	-5,21	+25,49
20 — R-1-7	Reocín	Dolomía	-0,03	-5,75	+24,93
21 — R-1-25	Reocín	Dolomía	+1,73	-5,38	+25,31
22 — R-DB-1	Reocín	Dolomita blanca	+0,13	-6,11	+24,56
23 — FL-CA-1	La Florida	Espeleotema	-4,05	-3,11	+27,65
24 — FL-CA-2	La Florida	Espeleotema	-4,01	-2,97	+27,80
25 — BB-1-29	Bustablado	Dolomía dedolom.	-3,60	-4,52	+26,20
26 — PC-1-40	Punta Calderón	Dolomía dedolom.	-6,56	-3,29	+27,47

valores de  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$  se han obtenido a partir de la conversión  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}$  a  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$  según CRAIG (1961). Las calizas con textura deposicional presentan valores medios del  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$  de  $+27,21 \pm 0,85$  y  $+3,15 \pm 0,64$ , respectivamente. Por su parte, para las dolomías encajantes de las mineralizaciones estos valores son de  $+25,53 \pm 0,89$  y  $+2,05 \pm 1,39$ , respectivamente. Esta composición isotópica de las dolomías permite incluirlas (HARDIE, 1987) dentro de un grupo de rocas dolomíticas de variado e incierto origen, pero en cualquier caso claramente alejadas de las originadas en medios de sabkha, que se caracterizan por valores positivos tanto del  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}$  como del  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ , y cuya génesis está relacionada con procesos de evaporación en una diagénesis temprana (por ejemplo, ADAMS y RHODES, 1960; FRIEDMAN y SANDERS, 1967). Estas tendencias concuerdan adecuadamente con los contenidos en estroncio de las dolomías estudiadas (BUSTILLO y FORT, 1986), cuyos bajos valores (47 ppm) están más de acuerdo con un

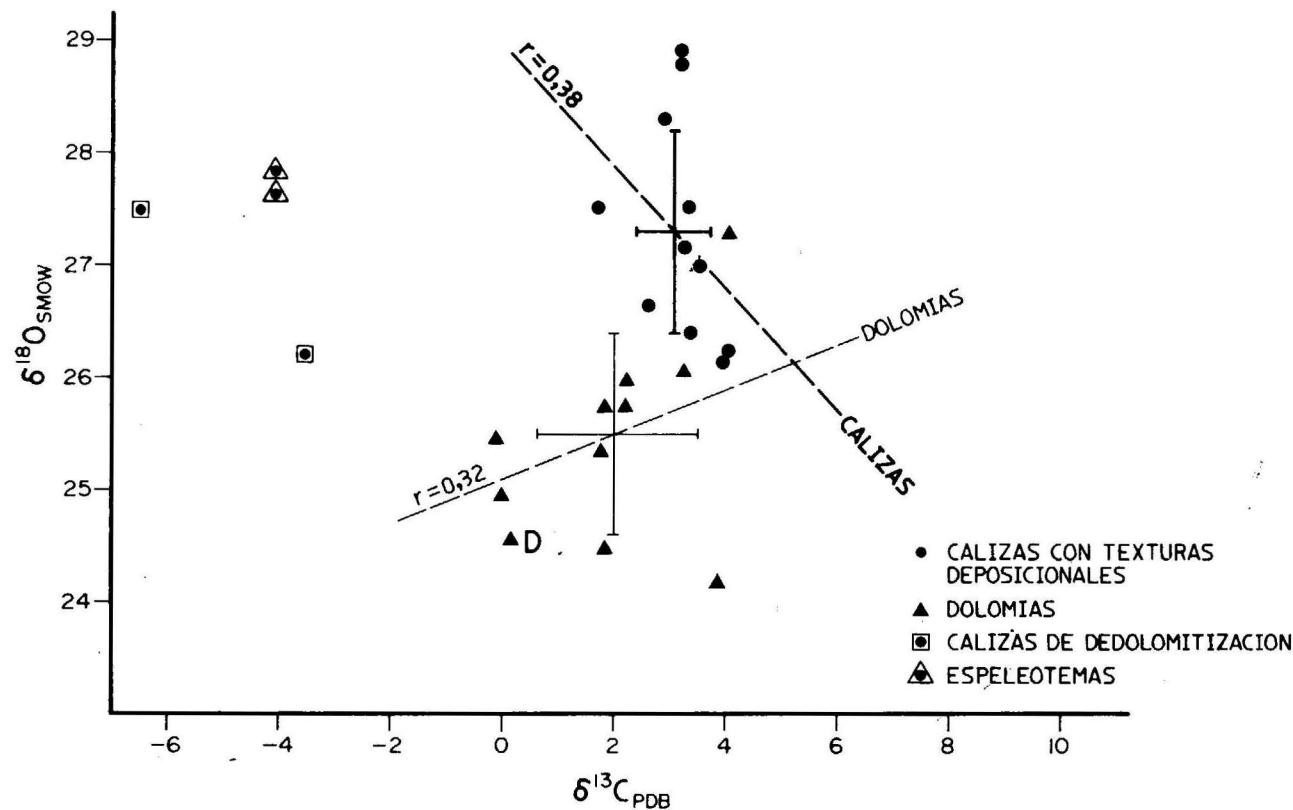


Figura 2.—Situación de las diferentes muestras estudiadas en un diagrama  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$  -  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ .

modelo de dolomitización en una diagénesis más o menos avanzada. En cuanto a las calizas con textura deposicional, sus valores isotópicos entran dentro del rango común en calizas de origen marino (DICKSON y COLEMAN, 1980; BRAND y VEIZER, 1981).

En la figura 2 se han representado las diferentes muestras en función de sus contenidos en  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ . Los valores de las calizas se pueden ajustar a una recta de ecuación:

$$\delta^{18}\text{O} = -0,50 \cdot \delta^{13}\text{C} + 28,79$$

con un coeficiente de correlación de  $-0,38$ . En cuanto a las dolomías, sus valores se ajustan a una recta de ecuación:

$$\delta^{18}\text{O} = 0,20 \cdot \delta^{13}\text{C} + 25,12$$

con un coeficiente de correlación de  $+0,32$ .

También se intentó establecer una relación entre la composición isotópica de las dolomías y la distancia en vertical a los niveles mineraliza-

dos y, si bien resulta difícil, en ocasiones, cuantificar espacialmente esta relación, los resultados obtenidos pueden representarse en sendas rectas de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C} &= 0,01 \cdot X (\text{metros}) + 1,42 \\ \delta^{18}\text{O} &= 0,01 \cdot X (\text{metros}) + 24,42 \end{aligned}$$

con coeficientes de correlación de  $+0,48$  y  $+0,53$ , respectivamente.

Aunque los coeficientes de correlación en las diferentes rectas obtenidas son ciertamente bajos, especialmente en el primer grupo de rectas, lo cual es lógico dado el carácter de las muestras, los correspondientes al segundo conjunto indican una moderada disminución de la proporción de isótopos pesados en las dolomías, desde las zonas exteriores hasta las interiores (zonas mineralizadas), siendo esta tendencia ligeramente más positiva en el caso de los isótopos del oxígeno.

Por último, y teniendo en cuenta los datos mineralogénicos, la repartición de las paragénesis y la paleogeografía de la cuenca, en la que para el Albiense Superior se sitúa al NE de la zona un área de sedimentación euxínica (FEUILLEE y RAT, 1971), se han establecido una serie de distancias relativas al eje Punta Calderón - Reocín, intentándose establecer una correlación entre estas distancias y los datos isotópicos de las dolomías y calizas de cada yacimiento. Estas relaciones se pueden representar en forma de rectas de ecuaciones para las dolomías:

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C} &= 0,16 \cdot X (\text{kms.}) + 0,81 \\ \delta^{18}\text{O} &= -0,11 \cdot X (\text{kms.}) + 25,86 \end{aligned}$$

con coeficientes de correlación de  $+0,84$  y  $-0,68$ , respectivamente (fig. 3). Se deben resaltar los altos valores que alcanzan los coeficientes de correlación y que permiten poner de manifiesto una cierta polaridad que lleva a un aumento de la proporción del  $^{13}\text{C}$  en las dolomías desde las zonas situadas al este (medio de sedimentación euxínico) hasta las del oeste (medio de sedimentación de plataforma somera), así como una disminución de la proporción del  $^{18}\text{O}$  en la misma dirección, en este caso de forma menos evidente dado el menor valor del coeficiente de correlación. Por el contrario, esta polaridad no queda patente en las calizas, que presentan coeficientes de correlación de  $+0,30$ .

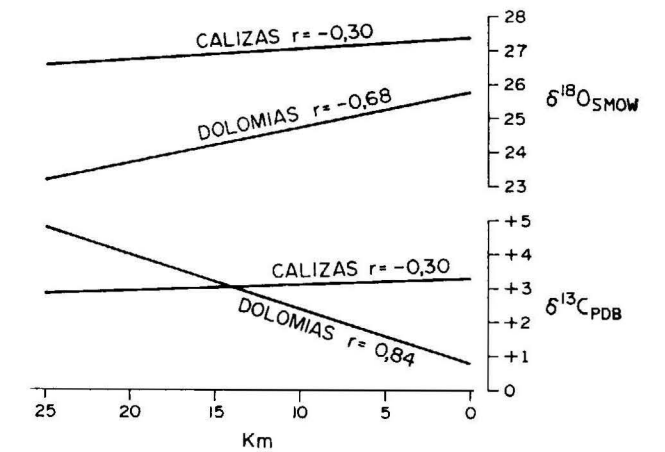


Figura 3.—Rectas de regresión para las calizas y dolomías en función de los valores isotópicos y la distancia en kilómetros al eje Punta Calderón-Reocín.

En relación a los resultados obtenidos en los otros tipos de carbonatos (dolomita blanca, espeleotemas y calizas de dedolomitización), la dolomita blanca del yacimiento de Reocín posee aproximadamente la misma composición isotópica que las dolomías encajantes, por lo que hemos de convenir, al menos provisionalmente, un origen común para ambas. MATTES y MOUNTJOY (1980) ofrecen datos isotópicos de cementos semejantes, siendo los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  muy parecidos y los del  $\delta^{18}\text{O}$  ligeramente diferentes, con un mayor enriquecimiento del isótopo ligero en las muestras estudiadas por estos autores. En cuanto a los resultados obtenidos en los espeleotemas y calizas de dedolomitización, ambos tipos ofrecen valores isotópicos relativamente semejantes y en los que se observa una marcada disminución del  $^{13}\text{C}$ , propia de una génesis relacionada con aguas de origen meteórico (ANDERSON y ARTHUR, 1983).

## DISCUSION

Un problema importante a abordar es la relación genética espacio-temporal entre las calizas con textura deposicional y las dolomías encajantes, pues como las dolomías constituyen la única y exclusiva roca encajante de las mineralizaciones, el conocimiento de su posible génesis condiciona notablemente el modelo a aplicar pa-

ra el origen de los yacimientos. Para ello hemos utilizado la ecuación:

$$1.000 \cdot \ln \alpha_m^j \approx \delta_m^j - \delta_w^j = \Delta_m^j$$

siendo  $\alpha_m^j$  el factor de fraccionamiento del isótopo j para el equilibrio entre el mineral m y el medio w y  $\Delta_m^j$  la diferencia isotópica para el isótopo j entre el mineral m y el medio w.

La variación de los valores de la diferencia isotópica con la temperatura para la calcita se pueden estimar mediante las ecuaciones de O'NEIL et al. (1969):

$$1.000 \cdot \ln \alpha_c^{18} = 2,78 \cdot (10^6 \cdot T^{-2}) - 1,84$$

$$1.000 \cdot \ln \alpha_d^{18} = 2,70 \cdot (10^6 \cdot T^{-2}) - 1,84$$

Asimismo, se pueden expresar las variaciones de la diferencia isotópica de la dolomita con la temperatura como:

$$1.000 \cdot \ln \alpha_d^{18} = 3,23 \cdot (10^6 \cdot T^{-2}) - 3,29$$

$$1.000 \cdot \ln \alpha_c^{18} = 3,34 \cdot (10^6 \cdot T^{-2}) - 3,34$$

correspondiendo ambas ecuaciones a SHEPPARD y SCHWARCZ (1970) la primera de ellas y a O'NEILL y EPSTEIN (1966) la segunda. Las diferencias isotópicas, tanto de la calcita como de la dolomita, han sido representadas en la figura 4. Si la calcita y la dolomita fuesen singenéticas y cogenéticas, la diferencia isotópica entre el  $\delta^{18}_D$  y  $\delta^{18}_C$  debe ser positiva y con valores entre +3 y +6 por 1.000. Sin embargo, en nuestros datos (fig. 4 y tabla 1) se observa lo contrario, es decir, la diferencia isotópica entre la dolomita y la calcita es negativa y con diferencias me-

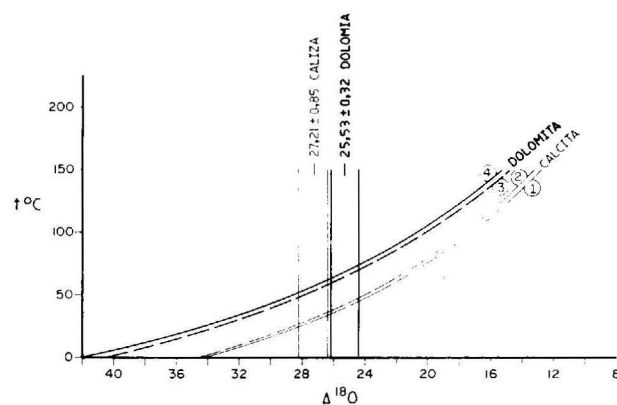


Figura 4.—Diferencias isotópicas para la calcita y la dolomita en función de la temperatura.

dias del orden de 1,68 por 1.000. Por tanto, las calizas y las dolomías se han formado en un ambiente genético diferente. Esta hipótesis concuerda con lo comentado anteriormente en relación con las características de ambos tipos de materiales de acuerdo a su composición isotópica absoluta, es decir, los valores medios del  $\delta^{18}_O$  y del  $\delta^{13}_C$  de las calizas reflejan un medio de aguas marinas, mientras que dichos valores para las dolomías concuerdan más con un ambiente diagenético más o menos avanzado.

Basándose en datos de diferencias isotópicas del  $\delta^{34}_S$  entre la esfalerita y la galena de la mineralización, y utilizando las curvas de SAKAI (1968), se estimó, en un trabajo anterior (BUSTILLO y ORDOÑEZ, 1985), una temperatura de 120° C para la génesis de la mineralización. Utilizando este valor, por otra parte coherente con los datos geotérmicos de los depósitos tipo «Mississippi Valley» (ROEDDER, 1968 y 1976) y asumiendo una temperatura de formación semejante para las soluciones dolomitizantes y mineralizantes, aplicando la fórmula de SHEPPARD y SCHWARCZ (1970) antes citada, el  $\delta^{18}_O$  para los fluidos estaría próximo a valores medios de +7,90. Estos datos están de acuerdo con la composición de aguas de formación salinas y calientes. La moderada relación entre los valores del  $\delta^{18}_O$  y la distancia al medio de sedimentación euxínico, al cual hemos atribuido el origen de las salmueras mineralizantes (BUSTILLO y ORDOÑEZ, 1980) hace pensar que la disminución de estos valores puede estar en relación con una mezcla de aguas meteóricas que provocaría un enfriamiento de los fluidos dolomitizantes. Este hecho corroboraría la posible similitud entre las soluciones mineralizantes y dolomitizantes, así como un origen de las dolomías por procesos asociados a mezclas de aguas, modelos éstos utilizados por numerosos autores (por ejemplo, HANS-HAW et al., 1971; BADIOZAMANI, 1973; LAND, 1973) para explicar el origen de dolomías sin conexión con medios evaporíticos.

En cuanto a la variación espacial del  $\delta^{13}_C$  en las dolomías, tomando como variable la distancia a la teórica posición de la cuenca euxínica, la interpretación puede hacerse teniendo en cuenta la hipótesis del origen de las salmueras en conexión con la cuenca euxínica. Así, el metano expulsado junto con las salmueras provocaría una caída importante de los valores del  $\delta^{13}_C$  del  $CO_2$ . Este provendría de dos orígenes: la oxida-

ción del metano y la disolución de las calizas preexistentes. A medida que nos alejamos de la roca madre (cuenca euxínica) aumentarían los valores del  $\delta^{13}_C$  debido, en parte, a la disminución de la proporción de metano por oxidación (y otros hidrocarburos), así como a que el factor de fraccionamiento del  $CO_2-CH_4$  disminuye al disminuir la temperatura (BOTTINGA, 1969).

Por último, en relación con la génesis de las calizas de dedolomitización y los espeleotemas, sus valores isotópicos, notablemente empobrecidos en los isótopos pesados en relación a las calizas y dolomías, se interpretarían como relacionados con la acción de aguas meteóricas sobre los carbonatos preexistentes. La mezcla del  $CO_2$  atmosférico con el  $CO_2$  derivado de la disolución de estos materiales provocaría el citado empobrecimiento en los isótopos pesados (ANDERSON y ARTHUR, 1983).

## CONSIDERACIONES FINALES

Como síntesis de todo lo anteriormente expuesto, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- 1) Las calizas con texturas deposicionales no son singenéticas con las dolomías encajantes de la mineralización y, en consecuencia, cualquier criterio que invoque teorías singenetistas para la génesis de las mineralizaciones es rechazable.
- 2) Las soluciones mineralizantes pudieron ser salmueras calientes (100° C) con valores altos del  $^{18}O$  y conteniendo en solución metano y/o otros hidrocarburos.
- 3) La variación espacial diferencial entre las composiciones isotópicas de las calizas y dolomías refleja un claro sentido direccional del proceso, que puede quedar encajado dentro de un modelo de enfriamiento de la solución, e incluso de mezcla con aguas de origen meteórico.
- 4) La mineralización está claramente asociada con la dolomitización. La composición isotópica de la dolomita blanca, semejante a la dolomía encajante, nos permite poner de manifiesto este extremo.

- 5) La acción de las aguas meteóricas sobre los carbonatos determina la génesis de procesos de dedolomitización y formación de espeleotemas.

## BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, J. E., y RHODES, M. L. (1960): *Dolomitization by seepage refluxion*. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 44:1912-1920.
- AL-AASM, I. S., y VEIZER, J. (1986): *Diagenetic stabilization of aragonite and low-Mg calcite, II. Stable isotopes in rudists*. Jour. Sed. Petrol., 56:763-770.
- ANDERSON, T. F., y ARTHUR, M. A. (1983): *Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems*. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Short courses, No. 10, 151 pp.
- BADIOZAMANI, K. (1973): *The Dorag dolomitization model - application to the Middle Ordovician of Wisconsin*. Jour. Sed. Petrol., 43:965-984.
- BEALES, F. W. (1971): *Cementation by white sparry dolomite*. In: *Carbonate Cements* (O. P. BRICKER, Edit.), The John Hopkins Univ. Press, 330-338.
- BEALES, F. W., y HARDY, J. W. (1980): *Criteria for the recognition of diverse dolomite types with emphasis on studies of host-rocks for Mississippi Valley-type ore deposits*. In: *Concepts and Models of dolomitization* (D. H. ZENGER et al., Edits.), SEPM Sp. Public, 28. Oklahoma, 197-213.
- BOTTINGA, Y. (1969): *Calculated fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor*. Geochim. Cosmochim. Acta, 33:49-64.
- BRAND, U., y VEIZER, J. (1981): *Chemical diagenesis of a multicomponent system -2: stable isotopes*. Jour. Sed. Petrol., 51:987-997.
- BUSTILLO, M. (1984a): *Estudio Petrológico y Geoquímico de las mineralizaciones Zn-Pb del Cretácico Inferior (Aptiense) de Cantabria (zona Oeste)*. Tesis Doctoral, 403 pp.
- BUSTILLO, M. (1984b): *Estudio de los procesos de dedolomitización en las dolomías asociadas a las mineralizaciones Pb-Zn de Reocín (Cantabria)*. I Congreso Español de Geología, tomo I, 149-157.
- BUSTILLO, M. (1985a): *Contribución al conocimiento de las mineralizaciones Pb-Zn del tipo Reocín en el sector oeste de Cantabria*. Estudios Geol., 41:127-138.
- BUSTILLO, M. (1985b): *Procesos de dolomitización en los materiales calcáreos aflorantes en el anticlinal de Cabrerredondo (Cantabria)*. Rev. Mat. Proc. Geol., III:189-210.
- BUSTILLO, M., y FORT, R. (1986): *Evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización: aplicación a las dolomías del Cretácico Inferior de la zona oeste de Cantabria*. Boletín del ITGE, t. XCVII-V:662-671.

- BUSTILLO, M., y ORDOÑEZ, S. (1980): *Posible origen diagénico de los sulfuros sedimentarios en facies carbonáticas (provincia metalogénica de Cantabria)*. Revista del Instituto de Investigaciones Geológicas. Univ. de Barcelona, 34:339-349.
- BUSTILLO, M., y ORDOÑEZ, S. (1985): *Los yacimientos Pb-Zn del tipo Reocín en el sector Oeste de Cantabria. Estudio comparativo y aspectos genéticos*. Boletín del ITGE, t. XCVI-VI:626-631.
- CAMPOSE, H. S., y HALLAM, A. (1979): *Diagenesis of English Lower Jurassic Limestones as inferred from oxygen and carbon isotope analysis*. Earth Planet. Sci. Lett., 45: 23-31.
- CHILINGAR, G. V.; ZENGER, D. H.; BISSEL, H. J., y WOLF, K. H. (1979): *Dolomites and dolomitization*. Develop. in Sedim., 25A:423-536.
- CHOQUETTE, P. W. (1971): *Late ferroan dolomite cement, Mississippian carbonates Illinois Basin, U.S.A.* In: *Carbonate Cements* (O. P. BRICKER, Edit.). The John Hopkins University Press, Baltimore, 339-346.
- CRAIG, H. (1961): *Isotopic variations in meteoric waters*. Science, 133:1702-1703.
- DICKSON, J. A., y COLEMAN, M. L. (1980): *Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone diagenesis*. Sedimentology, 27:107-118.
- EPSTEIN, S. (1959): *The variations of the  $O^{18}/O^{16}$  ratio in nature and some geologic implications*. In: *Researches in Geochemistry* (P. H. ABELSON, Edit.), John Wiley & Sons, New York, 217-240.
- FEUILLEE, P., y RAT, P. (1971): *Structures et Paléogéographies Pyrénéo-cantabriques. Histoire structurales du Golfe du Gascogne*, t. 2. Publications de l'Institut Français du Pétrole. Collection colloques et Séminaires, 22, Paris, 1-48.
- FOLK, R. L., y ASSERETO, R. (1974): *Gian aragonite rays and baroque white dolomite in tepee-fillings, Triassic of Lombardy, Italy*. Am. Assoc. Petrol. Geol. Abs. with Program, 1:34-35.
- FRIEDMAN, G. M., y SANDERS, J. E. (1967): *Origin and occurrence of dolostones*. Develop. in Sedim., 9A:267-348.
- GARCIA-MONDEJAR, J., y PASCAL, A. (1978): *Précisions stratigraphiques et sédimentologiques sur les terminaisons calcaires sudoccidentales du système urgonien basco-cantabrique (Espagne du Nord)*. Bull. Soc. Geol. de France, 20:179-183.
- HANSHAW, B. B.; BACK, W., y DEIKE, R. G. (1971): *A Geochemical hypothesis for dolomitization by ground water*. Econ. Geol., 66:710-724.
- HARDIE, L. A. (1987): *Perspectives dolomitization: a critical view of some current views*. Jour. Sed. Petrol., 57: 166-183.
- HUDSON, J. D. (1977): *Stable isotopes and limestone lithification*. Jl. Geol. Soc. London, 133:637-660.
- LAND, L. S. (1973): *Holocene meteoric dolomitization of Pleistocene limestones, North Jamaica*. Sedimentology, 20:411-424.

- MATTES, B. W., y MOUNTJOY, E. W. (1980): *Burial dolomitization of the Upper Devonian Miette Buildup, Jasper National Park, Alberta*. In: *Concepts and Models of Dolomitization* (D. H. ZENGER et al., Edits.), SEMP Sp. Public, 28. Oklahoma, 259-297.
- MEYERS, W. J., y LOHMAN, K. C. (1985): *Isotope Geochemistry of regionally extensive calcite cement zones and marine components in Mississippian Limestone, New Mexico*. SEPM, Sp. Public., 36:223-240.
- MONSEUR, G. (1960): *Observations sur du gisement métallifères de la région de Torrelavega (province de Santander, Espagne)*. A. Soc. Geol. de Belg., 83:209-223.
- MONSEUR, G. (1967): *Synthese des connaissances actuelles sur le gisement stratiforme de Reocín (Province de Santander-Espagne)*. Econ. Geol. Mon., 3:278-293.
- MOUNTJOY, E. W., y KREBS, W. (1983): *Diagenesis of Devonian reefs and buildups, Western Canada and Europe - A comparison*. Z. dt. Geol. Ges., 134:5-60.
- NICHOLS, K. M. (1974): *Coextensive supratidal dolomite and underlying secondary dolomite in the Triassic of North-central Nevada*. Jour. Sed. Petrol., 44:783-789.
- O'NEILL, J. R., y EPSTEIN, S. (1966): *A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications*. Jour. Geophys. Research, 71:4955-4964.
- O'NEIL, J. R.; CLAYTON, R. N., y MAYEDA, T. K. (1969): *Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates*. Jour. Chem. Phys., 51:5547-5548.
- PORTERO, J. M.; RAMIREZ, J.; OLIVE, A., y MARTIN, J. M. (1976): *Mapa Geológico de España, escala 1:50.000, 2.ª serie (plan MAGNA), Hoja núm. 33 (Comillas)*. ITGE.
- RAT, P. (1959): *Les Pays Crétacés Basco-Cantabriques (Espagne)*. Public. Univ. Dijon, 28, 525 pp.
- ROEDDER, E. (1968): *Temperature, salinity, and origin of the ore-forming fluids at Pine Point, Northwest Territories, Canada, from fluid inclusions studies*. Econ. Geol., 63:439-450.
- ROEDDER, E. (1976): *Fluid inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks*. In: *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits* (K. H. WOLF, Edit.), Elsevier, vol. 2:67-110.
- SAKAI, H. (1968): *Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes*. Geochemical J., 2:29-49.
- SHEPPARD, S. M. F., y SCHWARCZ, H. P. (1970): *Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between metamorphic calcite and dolomite*. Contrib. Mineralogy and Petrology, 26:161-198.
- SIBLEY, D. F. (1982): *The origin of common dolomite fabrics: clues from the Pliocene*. Jour. Sed. Petrol., 52:1087-1100.
- VADALA, P. (1981): *Le gite de ZnS-PbS a gangue ankeritique de Reocín (Santander, Espagne). Tectonique diapirique, phenomenes karstiques et mineralisations*. Univ. d'Orleans, 288 pp.

- VADALA, P.; TOURAY, J. C.; GARCIA-IGLESIAS, J., y RUIZ, F. (1981): *Nouvelles données sur le gisement de Reocín (Santander, Espagne)*. Chron. Min., 462:43-59.
- VEIZER, J., y FRITZ, P. (1976): *Possible control of post-depositional alteration in oxygen paleotemperature determinations*. Earth Planet. Sci. Letters, 33:260-266.

- VEIZER, J.; LEMIEUX, J.; JONES, B.; GIBLING, M. R., and SVELLE, J. (1978): *Paleosalinity and dolomitization of a Lower Paleozoic carbonate sequence, Somerset and Prince of Wales Islands, Arctic Canada*. Can. Jour. Earth Sci., 15:1448-1461.

Original recibido: Febrero 1988.

Original aceptado: Septiembre 1988.