

GEOQUIMICA

Evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización: Aplicación a las dolomías del Cretácico Inferior de la zona oeste de Cantabria

Por M. BUSTILLO REVUELTA (*) y R. FORT GONZALEZ (**)

RESUMEN

En este trabajo se propone un modelo basado en la evolución geoquímica del estroncio durante los procesos de dolomitización. Las dolomías penecontemporáneas incluyen dos estadios de formación: a) Sedimentación de lodos aragoníticos, y b) dolomitización por aguas de derivación marina. Por el contrario, las dolomías originadas por procesos diagenéticos tardíos incluyen: a) Sedimentación de lodos aragoníticos; b) estabilización diagenética del aragonito a calcita de bajo contenido en magnesio, y c) dolomitización por mezcla de aguas de origen marino y meteórico. Cada uno de estos estadios produce cambios en los contenidos en estroncio. Así, el modelo propuesto muestra que las dolomías penecontemporáneas están enriquecidas en estroncio (324 p.p.m.) en comparación con las dolomías diagenéticas (65 p.p.m.).

Posteriormente, este modelo se aplica al estudio de las dolomías aptienses del norte de España (zona oeste de Cantabria). Los dos procesos de dolomitización considerados y sus contenidos en estroncio se comparan con los resultados obtenidos en las dolomías estudiadas. Esta comparación pone de manifiesto que su origen está probablemente relacionado con procesos de dolomitización diagenéticos tardíos. Esta conclusión concuerda con los estudios petrológicos y sedimentológicos llevados a cabo en estas dolomías.

ABSTRACT

A model based on geochemical evolution of strontium during dolomitization processes is proposed in this paper. Penecontemporaneous dolomites involve two stages of formation: a) sedimentation of aragonite muds, and b) dolomitization by waters of marine derivation. Otherwise, late diagenetic dolomites include: a) sedimentation of aragonite muds, b) diagenetic stabilization of aragonite to low-Mg calcite, and c) dolomitization by mixing of marine and meteoric waters. Each one of the defined stages of formation produce changes on strontium contents. So, the proposed model shows that penecontemporaneous dolomites are enriched in strontium (324 p.p.m.) in relation to late diagenetic dolomites (65 p.p.m.).

Subsequently, the model is applied to the study of aptian dolomites from Northern Spain (Cantabria-west region). The two dolomitization processes and their strontium contents are compared with the results obtained in aptian dolomites. This comparison reveals that dolomites from Cantabria were probably formed by late diagenetic dolomitization processes. This conclusion agrees with petrological and sedimentological features observed in those dolomites.

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Aunque los primeros trabajos relacionados con la distribución de elementos traza en carbonatos pertenecen a finales del siglo pasado y comienzos del presente (WINSLOW y ROBERTSON, 1894; CALVIN y BAIN, 1900), no es hasta la década de los cincuenta cuando esta línea de trabajo se asienta definitivamente. Desde entonces, se han producido

numerosas publicaciones cuya progresión geométrica hace imposible su enumeración, pudiéndose citar los trabajos de McINTIRE (1963), PINGITORE (1978), RENARD (1979), BRAND y VEIZER (1980), LAND (1980) y VEIZER (1983), entre otros, como los más representativos en cuanto a enfoque global del problema. El primero de ellos estableció las bases conceptuales, ya avanzadas en parte por GOLDSCHMIDT (1937), que permitieron adquirir unos criterios sólidos de tipo teórico para su ulterior aplicación, tanto desde el punto de vista de la incorporación de los elementos traza en la fase mi-

neral, como en su evolución posterior durante la diagénesis.

De los numerosos elementos traza factibles de analizar, pocos son los que ofrecen un cierto interés en los carbonatos, destacando sobre todos ellos el estroncio, utilizado muy frecuentemente en el estudio de los procesos diagenéticos. Trabajos en esta línea, por ejemplo, son los de BODINE et al. (1965), KINSMAN (1969), VEIZER et al. (1971), VEIZER y DEMOVIC (1974), RENARD (1975), JACOBSON y USDOWSKI (1976), BAKER et al. (1982) y MUCCI y MORSE (1983).

También han existido diversos autores (AL-HASHIMI, 1976; PRASADA y NAQVI, 1977; KRETZ, 1982) que se han ocupado, de forma más específica, de la evolución del estroncio en los procesos de dolomitización. No obstante, algunos aspectos geoquímicos relacionados con los posibles modelos de dolomitización no están aún definidos, por lo que el objetivo de este trabajo es contribuir a su aclaración, así como aplicar el modelo propuesto a las dolomías del Cretácico Inferior de la zona oeste de Cantabria.

CONSIDERACIONES TEORICAS

El estudio de la evolución geoquímica de un elemento traza presente en un mineral carbonatado cálcico, lleva consigo la consideración de una serie de procesos que, básicamente, pueden condensarse en dos aspectos:

- 1) Incorporación del elemento traza en la estructura del CO_3Ca a partir del agua del mar.
- 2) Evolución de éste en los ulteriores cambios diagenéticos.

1) Incorporación de los elementos traza

Existen cinco mecanismos (McINTIRE, 1963) de incorporación de un elemento traza en los minerales carbonatados cálcicos:

- Sustituyendo al Ca^{2+} en la estructura del CO_3Ca .
- Incorporándose intersticialmente entre los planos estructurales.

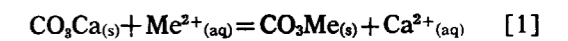
— Ocupando posiciones que están libres debido a defectos en la estructura cristalina.

— Por adsorción debida a cargas iónicas remanentes.

— Incorporándose en forma de inclusiones no carbonatadas (restos silicatados, inclusiones fluidas, etc.).

En el estado actual de los conocimientos (VEIZER, 1983), el primer mecanismo es el mejor entendido y puede ser utilizado para cálculos cuantitativos. Por contra, los restantes mecanismos son variables, no muy bien comprendidos y, en caso de que actuasen de forma predominante, se alejan de nuestro control. A pesar de ello, las experiencias demuestran que, en general, el mecanismo primero es el más importante y el que controla la incorporación y posterior evolución de los elementos traza en los carbonatos, por lo que en este trabajo nos ceñiremos a él.

La incorporación de un elemento traza divalente (Me^{2+}) en la fase mineral puede ser expresada a través de la reacción:



en el equilibrio:

$$K = \frac{(a\text{CO}_3\text{Me})(a\text{Ca}^{2+})}{(a\text{CO}_3\text{Ca})(a\text{Me}^{2+})} = \left[\left(\frac{a\text{Ca}^{2+}}{a\text{Me}^{2+}} \right)_{aq} \right] \times \left[\left(\frac{a\text{CO}_3\text{Me}}{a\text{CO}_3\text{Ca}} \right)_s \right] \quad [2]$$

El coeficiente de distribución («D») que controla la incorporación de un elemento traza se define como:

$$D = \left[\left(\frac{x\text{CO}_3\text{Me}}{x\text{CO}_3\text{Ca}} \right)_s \right] / \left[\left(\frac{m\text{Me}^{2+}}{m\text{Ca}^{2+}} \right)_{aq} \right] \quad [3]$$

Teniendo en cuenta que:

$$a = m \times \gamma$$

y utilizando la expresión [2], obtenemos la fórmula más simplificada y de uso más frecuente:

$$\left(\frac{\text{moles Me}}{\text{moles Ca}} \right)_{\text{sólido}} = D \times \left(\frac{\text{moles Me}}{\text{moles Ca}} \right)_{\text{agua}} \quad [4]$$

expresión que nos permite calcular, conocida la

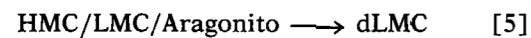
(*) Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, Madrid.

(**) Instituto de Geología Económica, CSIC, Madrid.

proporción del elemento traza en el agua, la cantidad de aquél presente en la fase mineral que precipita a partir de dicha agua. Los valores de «D» son variables, dependiendo esta variabilidad de la fase mineral que precipita y del elemento traza a incorporar.

2) Evolución durante la diagénesis

La fase mineral original, bien sea calcita de alto contenido en magnesio (HMC), de bajo contenido en magnesio (LMC) o aragonito, sufre un proceso de disolución reprecipitación (BATHURST, 1975) en respuesta a la inestabilidad que le rodea como consecuencia del cambio en el ambiente fisicoquímico (enterramiento). El resultado final es la génesis de otra nueva fase mineral (LMC de origen diagenético) en equilibrio con las nuevas condiciones fisicoquímicas. Es decir:



Esta transformación mineralógica lleva consigo un cambio geoquímico cuya entidad es función de cuatro variables (PINGITORE, 1978):

- La composición inicial del mineral en los elementos traza.
- Los coeficientes de distribución involucrados según el elemento traza y la fase mineral resultante.
- El quimismo de la solución diagenética (α).
- El carácter del sistema diagenético, abierto o cerrado, con todas las situaciones intermedias (β).

Si eliminamos la variable primera, que podemos conocer con cierta exactitud (a partir de la composición del agua en la cual precipita la fase mineral y del correspondiente coeficiente de distribución), el contenido en un determinado elemento traza en el mineral generado en la diagénesis depende de tres variables, que son las que controlan el comportamiento diagenético de los elementos traza durante las transformaciones diagenéticas. Por tanto, en las expresiones [4] y [5] tendremos:

$$\left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{agua}} = f(\alpha, \beta) \quad [6]$$

Por lo que:

$$\left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{agua}} = (1-x) \left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{sólido disuelto}} + x \cdot \left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{agua diagenética}} \quad [7]$$

expresión en la cual:

$x=0$ si el sistema diagenético es cerrado

$x=1$ si el sistema diagenético es abierto

Si sustituimos la expresión anterior en [4], tendremos:

$$\left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{sólido}} = D \cdot \left[(1-x) \left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{sólido disuelto}} + x \cdot \left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{agua diagenética}} \right] \quad [8]$$

y reorganizando, obtenemos:

$$\left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{sólido}} = D \cdot \left[\left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{sólido disuelto}} + x \cdot \left[\left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{agua diagenética}} - \left(\frac{m\text{Me}}{m\text{Ca}} \right)_{\text{sólido disuelto}} \right] \right] \quad [9]$$

expresión ésta que nos permite calcular el contenido en un elemento traza que posee una determinada fase mineral originada en la diagénesis, en función de las variables que controlan dicho contenido.

COMPORTAMIENTO DEL ESTRONCIO EN LA DOLOMITIZACIÓN: MODELO GLOBAL

El estroncio es uno de los elementos que más se ha utilizado en la caracterización de los procesos diagenéticos, existiendo numerosos trabajos en esta línea, tal como se comentó anteriormente. Estas aplicaciones han sido llevadas a cabo, en muchas ocasiones, en sedimentos holocenos que presentaban desde las fases primarias de calcita de alto contenido en magnesio o arago-

nito, hasta las fases diagenéticamente estabilizadas de calcita de bajo contenido en magnesio. Ejemplos de estos trabajos pueden encontrarse en SIEGEL (1961), WIGLEY (1973), FRIEDMAN y BRENNER (1977), entre otros. Esta frecuencia en su utilización es debida básicamente a dos factores: 1) La facilidad del estroncio para sustituir al calcio en la estructura del mineral carbonatado (debido a su radio iónico parecido y valencia similar) junto con la relativa abundancia de este elemento en el agua del mar, y 2) El hecho de que los coeficientes de distribución para las distintas fases carbonatadas sean sensiblemente inferiores a la unidad, lo que conlleva que cada transformación diagenética genere una nueva fase mineral notablemente empobrecida en estroncio respecto de la anterior.

También el estroncio ha sido aplicado, en ocasiones, a determinados aspectos relacionados con la sedimentación, como pueden ser los estudios paleoambientales (VEIZER et al., 1971) o de paleosalinidades (VEIZER et al., 1978).

Desde el punto de vista de la evolución del estroncio en los procesos de dolomitización, al tratarse éstos de cambios diagenéticos, producen sucesivas disminuciones en los contenidos en estroncio que, cuantitativamente, vendrán condicionados por las transformaciones diagenéticas que hayan sufrido los sedimentos desde su deposición hasta la adquisición del carácter dolomítico. Dejando al margen la posible existencia del mineral dolomita por precipitación directa a partir del agua del mar, admitida por algunos autores (CLAYTON et al., 1968; BEHRENS y LAND, 1972; ...) para sedimentos micríticos holocenos de composición dolomítica y frecuentemente asociados a evaporitas, existen en la bibliografía numerosos modelos de dolomitización que intentan explicar el origen de dichos materiales. En conjunto, estos modelos pueden encuadrarse en dos grandes grupos en función del estadio diagenético en el que se produce el proceso de dolomitización: 1) Modelos penecontemporáneos asociados a procesos de evaporación, y 2) Modelos en una diagénesis variable y relacionados con procesos de mezclas de aguas de diferente origen. En cada grupo, los procesos diagenéticos que tienen lugar son distintos, por lo que la evolución de los elementos traza también será variable. Esto lleva consigo la adquisición, por parte de la roca dolomítica, de una «señal geoquímica» que estará en función de las

transformaciones diagenéticas involucradas. Conociendo éstas, podemos aproximar la evolución de un determinado elemento traza en función de las variables que la condicionan.

1) Modelos penecontemporáneos

Estos modelos tienen su máximo desarrollo en la década de los años sesenta. Como rasgo común poseen el carácter de ser soluciones dolomitizantes originadas en un ambiente hipersalino por la precipitación previa de sedimentos evaporíticos, con el consiguiente aumento en la relación Mg/Ca. Este aumento convierte a dichas soluciones en salmueras potencialmente dolomitizantes. Ejemplos de estos modelos son los de ADAMS y RHODES (1960), FRIEDMAN y SANDERS (1967) y HSU y SIEGENTHALER (1969). Los procesos genéticos que tienen lugar son: a) Precipitación de las fases carbonatadas y b) Dolomitización de éstas por salmueras de derivación marina.

a) La composición de los carbonatos primarios puede ser muy variable, aunque lo más frecuente es su carácter aragonítico (FRIEDMAN y SANDERS, 1967). Suelen presentar una distribución finamente estratificada (ADAMS y RHODES, 1960) y una frecuente asociación con evaporitas (FRIEDMAN, 1980). En cuanto a los contenidos en estroncio, oscilan entre 4.000 y 8.000 p.p.m. (KINSMAN, 1969) en función de su composición.

b) Las soluciones causantes del proceso de dolomitización son de carácter marino, aunque sus relaciones Sr/Ca han sido notablemente modificadas por la precipitación de evaporitas que hace disminuir la presencia de Ca^{++} en el agua del mar. El cálculo de la relación Sr/Ca es difícil de establecer, aunque una aproximación válida se puede obtener a partir de los datos de KINSMAN (1973) para las relaciones Mg/Ca en la dolomitización de las sabkhas del Golfo Pérsico. Los valores de este autor permiten deducir relaciones ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) en las soluciones dolomitizantes del orden de $3,4 \cdot 10^{-2}$. El resultado final suelen ser dolomías micríticas (REEDER, 1981) con altos contenidos en estroncio (KINSMAN, 1969). En cuanto al carácter del sistema diagenético, los propios condicionantes que establece el proceso de dolomitización hace que el modelo básicamente abierto sea el más coherente.

2) Modelos de mezclas de aguas

Los modelos por mezclas de aguas, en un estadio diagenético variable, surgen en la década de los setenta como respuesta a la existencia de dolomías sin asociación directa con evaporitas. Las soluciones dolomitizantes se originan por mezcla entre aguas meteóricas y aguas connatas de origen marino, cuyo resultado final es una solución con relaciones Mg/Ca próximas a uno y salinidades bajas y, por tanto, con capacidad para dolomitizar (FOLK y LAND, 1975). De estos modelos, el primero y más característico es el de HANSHAW et al. (1971), aunque posteriormente surgieron otros muchos: BADIOZAMANI (1973), LAND (1973), etcétera. Los procesos involucrados en la génesis de estas dolomías son más complejos, pero desde el punto de vista del estudio de la evolución del estroncio, pueden sintetizarse en los siguientes: a) Precipitación de las fases carbonatadas, b) Estabilización de los sedimentos en calcita de bajo contenido en magnesio de origen diagenético (dLMC) y c) Dolomitización por salmueras originadas por mezcla de aguas meteóricas y marinas.

a) Las características de los sedimentos carbonatados primarios en este tipo de modelos no son restrictivas, pues al tratarse de dolomitizaciones en una diagénesis más o menos avanzada, no presentan conexiones evidentes con el medio de sedimentación. Suelen tratarse de carbonatos de plataforma, tanto somera como abierta, estando su composición condicionada por el aporte fosilífero que los conforma.

b) Previa a la dolomitización, existe una transformación de las fases primarias (fundamentalmente de HMC y/o aragonito) en dLMC. Esta transformación tiene lugar por aguas de origen meteórico (VEIZER, 1983) y en un sistema diagenético semiabierto (PINGITORE, 1978). Se generan sedimentos calcáreos con relativamente bajos contenidos en estroncio, fruto de la estabilización aragonito-calcita.

c) El proceso de dolomitización, por último, es llevado a cabo por soluciones de composición en principio desconocida. No obstante, existe un consenso entre la mayor parte de los autores en considerar que el modelo mezcla de aguas meteóricas y marinas, genera soluciones cuya fisicoquímica (salinidad, alcalinidad, pH, ...) sería la más idónea para producir la dolomitización. Al igual que en los modelos penecontemporáneos y, por

las mismas razones, el carácter del sistema diagenético sería básicamente abierto. El resultado final suelen ser dolomías con muy bajos contenidos relativos en estroncio, inferiores a 100 p.p.m. (VEIZER y DEMOVIC, 1974), causados por los sucesivos procesos diagenéticos que han tenido lugar hasta la adquisición definitiva del carácter dolomítico.

En la figura 1 se muestra, de forma esquemática, los diferentes procesos involucrados en la dolomitización, en función de los modelos propuestos, y que constituyen el modelo de evolución geoquímica del estroncio en dicho proceso, cuya cuantificación puede llevarse a cabo, conociendo la composición de las fases primarias, a partir de los valores de las variables que intervienen (tabla 1).

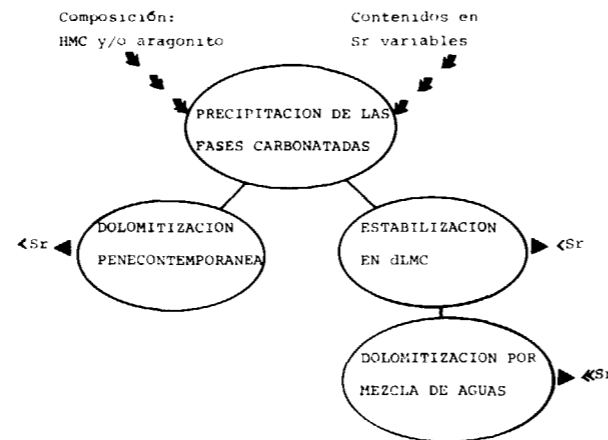


Figura 1.—Procesos involucrados en la génesis de las dolomías según los modelos de dolomitización.

APLICACION A LAS DOLOMIAS DEL CRETACICO INFERIOR DE CANTABRIA

En el sector oeste de la Comunidad Autónoma de Cantabria afloran unos materiales de composición dolomítica cuya importancia es notable, pues constituyen la roca encajante de importantes mineralizaciones de Pb-Zn (Reocín, Novales, La Florida...). Dadas las relaciones existentes entre las mineralizaciones y la roca encajante, el conocimiento de la génesis resulta de gran interés para la construcción del modelo genético que permita explicar el origen de los yacimientos, origen que en las últimas décadas ha sufrido di-

TABLA 1
Características de las variables que intervienen en la evolución del estroncio según los modelos de dolomitización

Proceso	Tipo de aguas	Relación Sr/Ca	«D»	Carácter del sistema diagenético
Precipitación	Marinas	$8,9 \cdot 10^{-3}$ (1)	0,8 (2)	Básicamente abierto $x=0,75$
Dolomitización Penecontemporánea	Marinas evolucionadas	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,025 (3)	
Estabilización en dLMC	Meteóricas	$5,5 \cdot 10^{-3}$ (4)	0,05 (5)	Semiabierto $x=0,5$ (6)
Dolomitización mezcla de aguas	Meteóricas + marinas	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,025 (3)	Básicamente abierto $x=0,75$

- (1) DREVER (1982).
- (2) KINSMAN (1969).
- (3) JACOBSON y USDOWSKI (1976).
- (4) VEIZER (1983).
- (5) BAKER et al. (1982).
- (6) PINGITORE (1978).

versas interpretaciones que, globalmente, pueden sintetizarse en las concepciones singenetistas de MONSEUR (1967) o epigenetistas de BUSTILLO y ORDÓÑEZ (1980) y VADALA (1981). El primer modelo implicaría la existencia de unas rocas encajantes dolomíticas originadas por procesos de dolomitización penecontemporáneos, mientras que las teorías epigenetistas supondrían una dolomitización en estadios avanzados de la diagénesis.

La zona estudiada se ubica en el extremo oeste de la cuenca de sedimentación cantábrica, formada ésta por materiales mesozoicos y terciarios plegados por la orogenia alpina. Dentro de este conjunto, se localiza una sucesión concordante de materiales carbonatados y detríticos pertenecientes al Cretácico Inferior (Facies Urgonianas, según RAT, 1959). Las rocas carbonatadas están constituidas por potentes formaciones calcáreas con intensos procesos de dolomitización, que conforman sucesiones litológicas formadas por un tramo inferior y otro superior de carácter calcáreo y uno intermedio de carácter dolomítico.

Las cálizas, tanto las infra como las suprayacentes, se presentan bien estratificadas, en bancos de 0,5 a 2 metros, y texturalmente están constituidas, en conjunto, por wackestones-packestones fosilíferos (biomicritas), que permiten considerar-

las como originadas en un medio de plataforma somera relativamente restringida (BUSTILLO, 1984). Sus contenidos en estroncio oscilan entre las 161 p.p.m. en la columna de Udías y las 311 p.p.m. en la columna de Punta Calderón, con un valor total medio para todas las muestras analizadas de 250 p.p.m. (tabla 2).

TABLA 2
Contenidos medios en estroncio de los materiales calcáreos y dolomíticos según las columnas estudiadas

Columnas	Calizas p.p.m.	Dolomías p.p.m.
Punta Calderón	311	46
La Emilia	—	41
Hoyo Alto - 1	293	48
Hoyo Alto - 3	288	49
Bustablado	167	45
Udías	161	45
TOTAL	250	48

Las dolomías poseen unas características, descritas en detalle por BUSTILLO (1985), que, en conjunto, pueden sintetizarse en los siguientes aspectos:

- a) Estratigráficamente están englobadas en una sucesión de materiales que no presentan, tanto en la vertical como en la horizontal, sedimentos evaporíticos asociados, por lo que no es posible establecer una conexión directa con ambientes hipersalinos.
- b) Su aspecto en campo es masivo y homogéneo. No poseen estratificación bien desarrollada y los contactos calizas-dolomías son netos y con un desarrollo irregular, siendo frecuente los restos calcáreos no dolomitizados incluidos en el conjunto dolomítico.
- c) Desde el punto de vista petrográfico, están constituidas por mosaicos de cristales de gran tamaño (500 micras), en muchos casos zonados, y con pérdida de la textura deposicional primaria, existiendo tan solo, muy localmente, fantasmas de aloquímicos (miliólidos y orbitolinas).
- d) Los contenidos en estroncio prácticamente son constantes en todas las columnas estudiadas, estando sus rangos de variación comprendidos entre las 41 p.p.m. de La Emilia y las 49 p.p.m. de Hoyo Alto - 3, con un valor medio total de 47 p.p.m. (tabla 2).

Todas estas características permiten considerar a las dolomías como originadas por procesos de dolomitización diagenéticos tardíos (BUSTILLO, 1985). No obstante, la testificación de esta conclusión, aplicando el modelo de evolución del estroncio expuesto anteriormente, ha permitido una contrastación posterior de la validez de la hipótesis.

La aplicación del modelo se ha realizado para comprobar si los contenidos en estroncio en las dolomías estudiadas permiten incluirlas, desde un punto de vista geoquímico, en el grupo de las dolomías penecontemporáneas o en el de las diagenéticas. Para ello es necesario observar la evolución del estroncio, a partir de los materiales calcáreos descritos anteriormente, en función de los dos modelos de dolomitización considerados y sus procesos asociados.

Dolomías penecontemporáneas

La dolomitización penecontemporánea llevaba asociados dos procesos claramente diferenciados:

a) Sedimentación de las fases carbonatadas; y b) Dolomitización por aguas de derivación marina.

a) El contenido en estroncio de las fases carbonatadas estudiadas, en el momento de la sedimentación, puede obtenerse a partir de la media ponderada de sus distintos componentes. Las microfacies están constituidas, en conjunto, por los siguientes componentes: 50 por 100 de matriz micrítica, 30 por 100 de orbitolinas, 10 por 100 de foraminíferos planctónicos y 10 por 100 de Rudistas. La matriz micrítica, de carácter aragonítico, poseerá, aplicando la fórmula [4] y tomando como coeficiente de distribución («D») el valor 0,8 (KINSMAN, 1969) y la relación Sr/Ca en el agua del mar $8,9 \cdot 10^{-3}$ (DREVER, 1982):

$$Sr/87,62/400.000/40=0,8 \times 8,9 \cdot 10^{-3} \quad [10]$$

de donde:

$$Sr=6.238 \text{ p.p.m.}$$

Es decir, el aragonito precipitado a partir del agua del mar poseerá 6.238 p.p.m. de estroncio. Conociendo los contenidos en estroncio de las orbitolinas, foraminíferos planctónicos y rudistas (a partir de MILLIMAN, 1974), se puede calcular el valor medio ponderado en estroncio de las fases carbonatadas primarias, que es de 5.800 p.p.m.

b) El proceso de dolomitización penecontemporánea a partir de aguas de derivación marina (relación Sr/Ca= $3,4 \cdot 10^{-2}$ —tabla 1—) generará dolomías cuyos contenidos en estroncio vendrán definidos por la aplicación de la ecuación [9]. Tomando D=0,025 (JACOBSON y USDOWSKI, 1976), $(^{m}Sr/^{m}Ca)_{sol. dis.}=7,1 \cdot 10^{-3}$ (cantidad de estroncio presente por la disolución de la fase carbonatada precursora), $x=0,75$ (sistema diagenético básicamente abierto), tendremos:

$$\left(\frac{^{m}Sr}{^{m}Ca}\right)_{dolomita} = 0,025 [7,1 \cdot 10^{-3} + 0,75 (3,4 \cdot 10^{-2} - 7,1 \cdot 10^{-3})] \quad [11]$$

De donde:

$$\left(\frac{^{m}Sr}{^{m}Ca}\right)_{dolomita} = 6,82 \cdot 10^{-4} \quad [12]$$

Por tanto, la cantidad de estroncio en la dolomita será:

$$Sr=324 \text{ p.p.m.}$$

Es decir, supuesto un proceso de dolomitización penecontemporánea, las dolomías resultantes tendrían 324 p.p.m. de estroncio.

Dolomías diagenéticas por mezclas de aguas

En estos modelos, los procesos involucrados, como se comentó anteriormente, eran: a) Sedimentación de las fases carbonatadas, b) Estabilización en dLMC, y c) Dolomitización por mezcla de aguas meteóricas y marinas.

a) El contenido en estroncio de los sedimentos carbonatados primarios será, por definición, el mismo del caso anterior, es decir, 5.800 p.p.m.

b) El proceso de estabilización aragonito-dLMC producirá una disminución del contenido en estroncio que se evaluará a partir de [9]. Considerando D=0,05 (BAKER et al., 1982), $(^{m}Sr/^{m}Ca)_{sol. dis.}=7,1 \cdot 10^{-3}$, $x=0,5$ (sistema diagenético semiabierto —PINGITORE, 1978—) y $(^{m}Sr/^{m}Ca)_{aguas diagen.}=5,5 \cdot 10^{-3}$ (VEIZER, 1983), tendremos:

$$\left(\frac{^{m}Sr}{^{m}Ca}\right)_{dLMC} = 0,05 [7,1 \cdot 10^{-3} + 0,5 (5,5 \cdot 10^{-3} - 7,1 \cdot 10^{-3})] \quad [13]$$

Es decir, la cantidad de estroncio en la calcita de bajo contenido en magnesio de origen diagenético será de 276 p.p.m.

c) Por último, se produce la dolomitización de la dLMC, que originará una nueva disminución en el contenido en estroncio en la dolomita final. Dicha disminución vendrá definida por [9]. Tomando D=0,025 (el mismo coeficiente de distribución que para la dolomitización penecontemporánea [11], $(^{m}Sr/^{m}Ca)_{sol. dis.}=3,15 \cdot 10^{-4}$ (cantidad de estroncio presente por la disolución de la dLMC precursora), $x=0,75$ (semejante a [11]) y $(^{m}Sr/^{m}Ca)_{agua diagen.}=7,2 \cdot 10^{-3}$ (tabla 11, obtenido a partir de la mezcla de las aguas meteóricas y marinas) obtendremos:

$$\left(\frac{^{m}Sr}{^{m}Ca}\right)_{dolomita} = 0,025 [3,15 \cdot 10^{-4} + 0,75 (7,2 \cdot 10^{-3} - 3,15 \cdot 10^{-4})] \quad [14]$$

Por tanto:

$$\left(\frac{^{m}Sr}{^{m}Ca}\right)_{dolomita} = 1,37 \cdot 10^{-4}$$

De donde:

$$Sr=65 \text{ p.p.m.}$$

Es decir, las dolomías originadas por procesos de dolomitización diagenéticos a partir de mezclas de aguas meteóricas y marinas, poseerían contenidos en estroncio de 65 p.p.m.

Si se establece una comparación entre los contenidos teóricos en estroncio para los dos modelos de dolomitización propuestos y los obtenidos en el estudio de las dolomías aptienses de la zona oeste de Cantabria (figura 2), se observa que estas últimas poseen valores de estroncio cuyo rango de variación concuerda con los contenidos que serían de esperar si estas dolomías se hubiesen generado por procesos de dolomitización diagenéticos, por lo que dicho origen parece ser el más factible. En este sentido, también resultan significativos los valores en estroncio obtenidos en las calizas diagenéticamente estabilizadas en dicho modelo (276 p.p.m.) frente a los resultantes en el estudio de las microfacies calcáreas que sufren los procesos de dolomitización (250 p.p.m.). Esta similitud de valores reafirma la hipótesis propuesta.

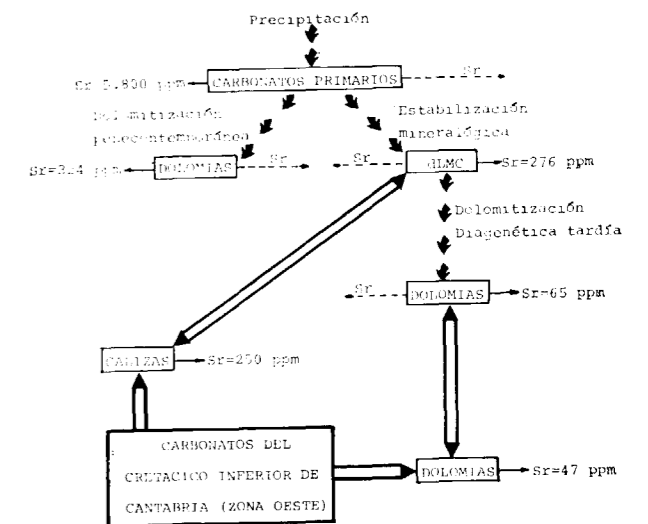


Figura 2.—Aplicación del modelo de evolución del estroncio a las dolomías aptienses de la zona oeste de Cantabria y estudio comparativo.

CONCLUSIONES

1) El estudio de la evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización pone de manifiesto que las dolomías originadas por diferentes modelos de dolomitización (penecontemporáneos o diagenéticos) poseen contenidos en estroncio claramente diferentes, en función de las transformaciones diagenéticas involucradas en cada modelo.

2) Las dolomías del Cretácico Inferior de Cantabria (zona oeste) presentan valores de estroncio semejantes a los obtenidos teóricamente en el modelo de dolomitización diagenético por mezcla de aguas, por lo que esta génesis parece ser la más probable.

3) La contrastación de los estudios geoquímicos frente a los petrológicos, sedimentológicos, etcétera, pone de manifiesto que esta línea de trabajo puede resultar de gran ayuda para el estudio de los procesos de dolomitización.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, J. E., y RHODES, M. L.: *Dolomitization by seepage refluxion*. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 44:1912-1920 (1960).
- AL-HASHIMI, W. S.: *Significance of strontium distribution in some carbonate rocks in the Carboniferous of Northumberland, England*. Jour. Sed. Petrol., 46:369-376 (1976).
- BADIOZAMANI, K.: *The Dorag dolomitization model-application to the Middle Ordovician of Wisconsin*. Jour. Sed. Petrol., 43:965-984 (1973).
- BAKER, P. A.; GIESKES, J. M., y ELDERFIELD, H.: *Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments -evidence from Sr/Ca ratios and interstitial dissolved Sr²⁺ data*. Jour. Sed. Petrol., 52:71-82 (1982).
- BATHURST, R. G. C.: *Carbonate sediments and their diagenesis*. Develop. in Sedim., 12. Elsevier, Amsterdam, 658 pp. (1975).
- BEHRENS, E. W., y LAND, L. S.: *Subtidal holocene dolomite, Baffin Bay, Texas*. Jour. Sed. Petrol., 42:155-161 (1972).
- BODINE, M. W.; HOLLAND, H. D., y BORCSIK, M.: *Coprecipitation of manganese and strontium with calcite*. In: Symposium on problems of postmagmatic ore deposition, II, Prague: 401-406 (1965).
- BRAND, U., y VEIZER, J.: *Chemical diagenesis of a multi-component carbonate system. 1: Trace elements*. Jour. Sed. Petrol., 50:1219-1236 (1980).

BUSTILLO, M.: *Estudio petrológico y geoquímico de las mineralizaciones Zn-Pb del Cretácico Inferior (Aptiense) de Cantabria (zona oeste)*. Tesis doctoral (inérita), 403 pp. (1984).

BUSTILLO, M.: *Procesos de dolomitización en los materiales calcáreos aflorantes en el anticlinal de Caborredondo (Cantabria)*. Rev. Mat. Proc. Geol., 3:189-210 (1985).

BUSTILLO, M., y ORDÓÑEZ, S.: *Posible origen diagenético de los sulfuros sedimentarios en facies carbonáticas (provincia metalogénica de Cantabria)*. Rev. Inst. Invest. Geol. Univ. de Barcelona, 34:339-349 (1980).

CALVIN, S., y BAIN, H. F.: *Geology of Dubuque County*. Iowa Geol. Survey, 10:379-622 (1900).

CLAYTON, R. N.; JONES, B. F., y BERNER, R. A.: *Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions*. Geochim. Cosmochim. Acta, 32:415-432 (1968).

DREVER, J. I.: *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 388 pp. (1982).

FOLK, R. L., y LAND, L. S.: *Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite*. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 59:60-68 (1975).

FRIEDMAN, G. M.: *Dolomite is an evaporative mineral: evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea*. In: Concepts and Models of Dolomitization, Zenger et al. (Eds.), S.E.P.M., Sp. Public., 28:69-80 (1980).

FRIEDMAN, G. M., y BRENNER, I. B.: *Progressive diagenetic elimination of strontium in Quaternary to late tertiary Coral reefs of Red Sea: sequence and time scale*. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 4:353-355 (1977).

FRIEDMAN, G. M., y SANDERS, J. E.: *Origin and occurrence of dolostones*. Develop. in Sedim., 9A:267-348 (1967).

GOLDSCHMIDT, V. M.: *The principles of distribution of chemical elements in mineral and rocks*. Chem. Soc. London Jour., 655-672 (1937).

HANSHAW, B. B.; BACK, W., y DEIKE, R. G.: *A geochemical hypothesis for dolomitization by ground waters*. Econ. Geol. 66:710-724 (1971).

HSU, K. J., y SIEGENTHALER, C.: *Preliminary experiments on hydrodynamic movement induced by evaporation-their bearing on the dolomite problem*. Sedimentology, 12:11-26 (1969).

JACOBSON, R. L., y USDOWSKY, H. E.: *Partitioning of strontium between calcite, dolomite, and liquids*. Contrib. Mineral. Petrol., 59:171-185 (1976).

KINSMAN, D. J.: *Interpretation of Sr²⁺ concentrations in carbonate minerals and rocks*. Jour. Sed. Petrol., 39:486-508 (1969).

KINSMAN, D. J.: *Dolomitization process in sabkha environment*. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 57:788-789 (1973).

KRETZ, R.: *A model for the distribution of trace elements between calcite and dolomite*. Geochim. Cosmochim. Acta, 46:1979-1981 (1982).

LAND, L. S.: *Holocene meteoric dolomitization of Pleistocene limestones, North Jamaica*. Sedimentology, 20:411-424 (1973).

LAND, L. S.: *The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of the art*. In: Concepts and Models of dolomitization, Zenger et al. (Eds.), S.E.P.M. Sp. Public., 28:87-109 (1980).

MCINTIRE, W. L.: *Trace element partition coefficients a review of theory and application to Geology*. Geochim. Cosmochim. Acta, 27:1209-1264 (1963).

MILLIMAN, J. D.: *Recent sedimentary carbonates*. Part. 1: marine carbonates. Springer-Verlag, Berlín, 375 pp. (1974).

MONSEUR, G.: *Synthese des connaissances actuelles sur le gisement stratiforme de Reocin (Province de Santander, Espagne)*. Econ. Geol. Mon., 3:278-293 (1967).

MUCCI, A., y MORSE, J. W.: *The incorporation of Mg²⁺ and Sr²⁺ into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition*. Geochim. Cosmochim. Acta, 47:217-233 (1983).

PINGITORE, N. E.: *The behaviour of Zn²⁺ and Mn²⁺ during carbonate diagenesis: theory and applications*. Jour. Sed. Petrol., 48:799-814 (1978).

PRASADA, C., y NAOVI, I. H.: *Petrography, geochemistry and factor analysis of a lower Ordovician subsurface, Tasmania, Australia*. Jour. Sed. Petrol., 47:1036-1055 (1977).

RAT, P.: *Les Pays Crétacés Basco-cantabriques (Espagne)*. Public. Univ. Dijon, t. XVIII, 525 pp. (1959).

REEDER, R. J.: *Electron optical investigation of sedimentary dolomites*. Contrib. Mineral. Petrol., 76:148-157 (1981).

RENARD, M.: *Etude geochemique de la fraction carbonatee*

d'un facies de bordure de depot gypseux (exemple du gypse ludien du bassin de Paris). Sedim. Geology, 13:191-231 (1975).

RENARD, M.: *Aspect geochemique de la diagenese des carbonates*. Bull. B.R.G.M., Sect. IV, núm. 2-1979:133-152 (1979).

SEGEL, F. R.: *Variations of Sr/Ca ratios and Mg contents in recent carbonate sediments of the Northern Florida Keys area*. Jour. Sed. Petrol., 31:336-342 (1961).

VADALA, P.: *Le gite de ZnS-PbS a gangue ankeritique de Reocin (Santander, Espagne). Tectonique diapirique, phenomenes karstiques et mineralisations*. Université d'Orleans, 288 pp. (1981).

VEIZER, J.: *Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique*. S.E.P.M., short course núm. 10:3-1 y 3-100 (1983).

VEIZER, J., y DEMOVIC, R.: *Strontium as a tool in facies analysis*. Jour. Sed. Petrol., 44:93-115 (1974).

VEIZER, J.; DEMOVIC, R., y TURAN, J.: *Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleo-environmental indicator*. Sediment. Geology, 5:5-22 (1971).

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

WIGLEY, P.: *The distribution of strontium in limestones of Barbuda, West Indies*. Sedimentology, 20:295-304 (1973).

WINSLOW, A., y ROBERTSON, J. D.: *Lead and zinc deposits*. Sec. 2. Missouri Geol. Survey, 7:389-763 (1894).

Recibido: 10 de Julio de 1986.