

FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN GEOLOGÍA
TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO ACADÉMICO 2014-2015

TÍTULO:

**FORMACIÓN DE AZUFRE NATIVO EN UNA SECUENCIA
EVAPORÍTICA CENOZOICA DEL PREBÉTICO EXTERNO (CUENCA
DEL CENAJÓ, ALBACETE)**

AUTOR:

ANTONIO REOLID CASTILLEJO

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi tutor de este Trabajo Fin de Grado D. Juan Carlos Cañaveras Jiménez, por las numerosas revisiones y consejos para llevarlo a cabo. Además de agradecer su paciencia, tiempo y dedicación.

Un agradecimiento especial a D. Peter Richards por los consejos y recomendaciones en los sistemas cristalinos. También quiero agradecer al personal técnico que realizó los análisis petrográficos y mineralógicos en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante y los análisis geoquímicos en la Universidad de Salamanca.

A mi familia por apoyarme en todo lo que me he propuesto y acompañarme a las numerosas salidas de campo realizadas. En especial, a mi madre, mi hermano, mi hermana, mis sobrinos y cuñados.

A mis amigos y compañeros de mil batallas, por estar siempre ahí. A Rubén Collado, Marc Miralles, Raquel Fernández, Irene Navarro, Andrea Molero, Lluís Ollé, David Montiel, Hugo Botella, Laura Melero, María Melero, Iván Medina, Andrea Sempere, Sandra Chaves, Inés Roig, Alejandro Martínez, Victoriano Pineda, Aaron Boronat, Miriam Parra, Emilio Gutiérrez, Marta Mas, Adolfo García, Carlos Aranzábal, Rubén Puertas y José Tomás.

Por último quiero agradecer a todos los profesores del Grado de Geología, por todo lo que he aprendido en estos 4 años.

RESUMEN

En la Cuenca Neógena del Cenajo se han descrito históricamente depósitos de diatomitas y azufres, asociados a una importante sedimentación lacustre, que en algunos casos tienen o han tenido interés económico. La finalidad de este estudio es la de construir un modelo genético de los azufres. Para ello, se ha realizado estudios petrográficos, geoquímicos, mineralógicos y sedimentológicos de los materiales que rellenan dicha cuenca para conocer los procesos generadores de azufre, evaporitas y dolomita. Finalmente, se realiza una reconstrucción paleogeográfica de la cuenca.

La Cuenca del Cenajo queda limitada por fallas normales, iniciándose la sedimentación lacustre en *grabens* o *semigrabens*. En la cuenca destacan procesos halocinéticos del Triás y son causantes de la verticalización de los materiales miocenos (contactos mecánicos).

El relleno de la cuenca comienza con una serie turbidítica formada materiales detríticos (conglomerados y areniscas) procedentes de la erosión de abanicos aluviales. Luego se sucede una importante precipitación evaporítica que alberga depósitos de azufre y presenta niveles carbonatados (ciclos desecación-inundación de la cuenca). Posteriormente se produce una subsidencia en la cuenca que conlleva un aumento de la columna de agua y el depósito de grandes bancos de diatomita. Estas diatomitas se suceden en ciclos junto a paquetes carbonatados, que se van haciendo más frecuentes a techo (somerización). Estos depósitos presentan un potente nivel resedimentado intermedio (megaslump) formado por eventos sísmicos. El relleno lacustre acaba con un depósito detrítico de tipo deltaico (tipo Gilbert).

Los depósitos de azufre aparecen en dos paquetes (nivel 1 y 2) y se muestran en diversas morfologías y texturas (estratiformes y nodulares). Las texturas peloidales y micríticas de los azufres y sus bajos valores de $\delta^{34}\text{S}$ (de -11,6 ‰ a -2,6 ‰) evidencian un origen por sulfato-reducción bacteriana. Hay dos tipos texturales de azufre nativo: los estratiformes (menos frecuentes en el área de estudio) y los nodulares (más frecuentes). Los primeros se formaron en una fase diagenética temprana (biosingenético), los últimos se formaron en una fase diagenética tardía (epigenéticos). Luego se produce una oxidación del azufre formando yeso diagenético en una fase diagenética más tardía, asociada a la exhumación de la serie. La composición isotópica del yeso secundario sugiere que el sulfato deriva del reciclado de materiales Triásicos. Los carbonatos

inferiores e intermedios tienen una composición predominantemente dolomítica, y un origen probablemente también asociado a la sulfato-reducción bacteriana. El relleno de la cuenca también está formado por otros materiales como: lutitas organógenas, materiales ricos en materia orgánica, niveles de lignito, nódulos de chert y cherts estratiformes y fósiles de gasterópodos, mamíferos y peces.

Palabras clave: *Azufre; Evaporita; Diatomita; Sulfato-reducción bacteriana; Cuenca del Cenajo*

ABSTRACT

In the Cenajo Neogene basin deposits of diatomite and sulfur, associated with major lake sedimentation have been historically described. These deposits, in some cases, showed economic interest both in present and past times. The objective of this study is to elaborate a genetic model for Sulphur deposits. For this purpose petrographic, geochemical, mineralogical and sedimentological of the infill sediments have been achieved, in order to know processes that generated sulphur, dolostones and evaporate deposits. Finally, a paleogeographic reconstruction of the basin was made.

The Cenajo Basin is limited by normal faults, beginning the lacustrine sedimentation in grabens or halfgrabens. In the basin highlight halocinetic processes of Trias successions, which are responsible for the verticalization of the Miocene materials (mechanical contact).

The sedimentation of the basin begins with a turbidic series which are formed by detrital materials (conglomerates and sandstones) derived from the erosion of alluvial fans. Next, an important evaporite event occurred which includes sulphur and shows carbonate levels (drying-flood cycles of the basin). Later, a subsidence episode occurs in the basin leading to an increase in the water column and the deposition of large beds of diatomite. This diatomite is deposited in cycles with carbonated packages, which are more frequent upward (shallowing sequence). These deposits have an intermediate resedimented (megaslump) thick level formed by seismic events. The lacustrine cycle finish with a detrital delta deposit (Gilbert type).

The sulphur deposits occur in two levels (level 1 and 2) and displayed in various morphologies and textures (stratiform and nodular). The peloidal and micritic textures of sulfur and the low values of $\delta^{34}\text{S}$ (from -11.6 to -2.6 ‰) show an origin by bacterial

sulphate-reduction. Sulfur deposits are stratiform (less common in the study area) and nodular (more common). The first is formed at an early stage diagenetic (biosigenetic), the nodules are formed in a late diagenetic phase (epigenetic). Next, the oxidation of sulfur forming diagenetic gypsum at a very late stage diagenetic, associated with the exhumation of the series is produced. The isotopic composition of secondary gypsum suggests that sulphate derived from recycled Triassic materials. The lower and middle carbonates consist mainly in dolostones, whose origin is probably related to the bacterial sulphate-reduction processes. The filling of the basin is also composed by other materials such as black-shales, organic matter enriched materials, lignite, chert nodules and stratiform levels and fossils of gastropod, mammals and fish.

Key words: Sulphur; Evaporite; Diatomite; bacterial sulphate-reduction; Cenajo Basin

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivos	2
2. Contexto geográfico y geológico	2
3. Metodología	7
3.1. Plan de trabajo	7
3.2. Trabajo de campo	7
3.2.1. Cartografía	7
3.2.2. Levantamiento estratigráfico y muestreo	7
3.3. Trabajo de laboratorio	7
3.4. Trabajo de gabinete	9
4. Resultados	9
4.1. Cartografía y cortes geológicos	9
4.2. Litoestratigrafía	13
4.3. Mineralogía	21
4.4. Petrografía	23
4.5. Litofacies	32
4.5.1. Turbiditas	32
4.5.2. <i>Laminites</i> (microciclos)	32
4.5.3. Yeso primario y sinsedimentario	33
4.5.4. Otras litofacies yesíferas	34
4.5.5. Azufre nativo	35
4.5.6. Chert	36
4.5.7. Lutitas organógenas y materia orgánica	36
4.5.8. Diatomitas	36
4.5.9. Ritmitas	36
4.6. Geoquímica	36
5. Discusión	39
5.1. Correlación litoestratigráfica	39
5.2. Modelo genético de los azufres	41
5.3. Interpretación paleoambiental	45
6. Conclusiones	48
7. Conclusions	49
8. Bibliografía	50

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El azufre es un elemento conocido desde los tiempos más antiguos, citándose incluso en pasajes bíblicos. En la Edad Media se consideró uno de los elementos principales durante la “Era de la Alquimia”. En la actualidad, el azufre es considerado uno de los elementos no metálicos más importantes de toda la industria mundial. En 2012 se obtuvo una producción de 79.700.000 toneladas, de la cual, 4.200.000 t procedían de azufre mineral, 7.600.000 de piritas, 700.000 de azufre obtenido por el método Frasch y 67.200.000 de azufre recuperado (refinamiento de petróleo, de sulfuros metálicos, etc) (Fuente: World Mineral Production 2008-12).

La cuenca de El Cenajo y la de Las Minas-Camarillas son bien conocidas por los depósitos de azufre que albergan, los cuales han sido explotados durante años. Las explotaciones de azufre más importantes son las de la pedanía de Las Minas, explotadas desde época romana, registrándose por primera vez en 1562 hasta su cierre definitivo en 1960 (Losada, 1960). En el área de estudio también se llegó a explotar azufre en la década de 1920, mediante tres socavones en la rambla de la Teja. Llegaron incluso a disponer de una docena de hornos Claret, pero a una escala mucho menor que las explotaciones vecinas de Las Minas (Meseguer Pardo, 1924).

Este grupo de minas está formado por las concesiones “Juan 1º”, “Kruger”, “Nuestra Señora del Pilar” y “Juanela”. A unos 400 m al SE de este grupo de minas, al S del río Segura, se encuentra otro grupo de concesiones, que son “Juan 2º”, “Juanita” y “Ampliación a Juanita”. Las labores de estas minas tienen poco desarrollo, y consisten en tres galerías designadas con los números 1, 2 y 3, que tienen longitudes de 35, 40 y 30 m en horizontal, hasta cortar la capa principal, y descendiendo en rampa 15, 20 y 12 m, respectivamente (Bentabol, 1917).

Además, cabe destacar los yacimientos de diatomita presentes en el sur de Albacete, considerados los más importantes de la península. A lo largo de toda la zona objeto de estudio (El Cenajo) se pueden observar numerosas explotaciones de diatomita, tanto a cielo abierto como de desarrollo subterráneo, todas ya abandonadas, excepto las explotaciones a cielo abierto de CEKESA (Compañía Española de Kieselghur, S.L.).

Hay numerosos estudios sedimentológicos, tectónicos y geoquímicos, realizados principalmente en la cuenca de Las Minas-Camarillas. De estas cuencas, las primeras referencias bibliográficas sobre la geología de estos materiales lacustres, corresponden a Areitio y Larrinaga (1873) que reconoce la existencia de diatomeas en la zona de Hellín.

También cabe destacar las citas de Meseguer Pardo (1924) relacionadas con las explotaciones de azufre. Posteriormente, Margalef (1953) realiza estudios paleoecológicos de las diatomeas de estas cuencas.

A partir de 1975 se inicia la publicación de la nueva serie de hojas MAGNA (Mapa Geológico Nacional), a escala 1:50.000, en las que quedan incluidas estas formaciones lacustres. Por último, es remarcable las tesis realizadas sobre estos depósitos y cuencas Neógenas lacustres, como: Paquet (1969), Jerez Mir (1973) y Rodríguez Pascua (1998).

La Cuenca del Cenajo ha sido muy bien estudiada por Emilio Elízaga y José Pedro Calvo, realizando diversos estudios y trabajos como: Elízaga y Calvo (1988), Calvo y Elízaga (1990), Elízaga (1994) y Calvo *et al.* (2000, 2014). Los estudios isotópicos más recientes de azufre y evaporitas son de Lindtke *et al.* (2011) y Ortí *et al.* (2014) en la zona de Las Minas.

1.2. Objetivos

Este estudio se ha realizado como Trabajo Fin de Grado para obtener el Título de Grado de Geología. Dicho estudio se centra en la Cuenca de El Cenajo, una de las subcuencas neógenas de la región. El objetivo de este trabajo es doble. Primero, se va a describir y caracterizar los materiales lacustres que rellenan dicha cuenca, para reconstruir la paleogeografía de la cuenca e identificar todos los procesos generadores de estos materiales. Para ello, se han realizado estudios litoestratigráficos, sedimentológicos, petrológicos y geoquímicos. Junto a estos materiales lacustres se asocian niveles ricos en azufre dentro de secuencias evaporíticas. El segundo objetivo y más importante es el de construir un modelo genético de los azufres y conocer todos los procesos generadores y condiciones químicas, estructurales, biológicas y ambientales que dieron lugar a la formación de sulfuros (azufre, S), sulfatos (yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y diatomitas en la zona.

Además, se comparan los resultados obtenidos con los de otros estudios, correlacionando series estratigráficas y comparando resultados analíticos, para corroborar el origen y las condiciones generadoras de estos depósitos.

2. Contexto geográfico y geológico

Los materiales lacustres estudiados pertenecen a la Cuenca del Cenajo (Fig. 3). Dicha cuenca se encuentra en el sector oriental de la Zona Prebética (Zona Externa de la Cordillera Bética, SE de España). El área de estudio se localiza aguas abajo de la cerrada del Embalse del Cenajo, al N del río Segura e inmediatamente al S de la carretera que une

el embalse con la CM-412 (Elche de la Sierra-Hellín). El límite occidental lo marca la “Rambla de la Teja”, zona principal de estudio donde se comenzó a levantar la serie estratigráfica general. El límite oriental está marcado por la “Rambla Sorda”, conocida por las explotaciones de diatomita que allí se llevan a cabo por parte de la empresa CEKESA y donde se levantó una serie complementaria para caracterizar mejor los materiales *slumpizados*.

La Cordillera Bética forma el sector más occidental de las cadenas alpinas mediterráneas. Tal y como define Sanz de Galdeano y Vera (1991), la Cordillera Bética se divide en varios dominios importantes: las Zonas Externas, las Zonas Internas, el Complejo del Campo de Gibraltar y las Cuencas Neógenas (Fig. 1). Éstas últimas corresponden a áreas subsidentes que se rellenaron por sedimentos sinorogénicos y postorogénicos.

En esta región septentrional de las cordilleras Béticas, conocida como Prebética, se han diferenciado geológicamente dos franjas sensiblemente paralelas. Al norte, la más externa (Prebético externo) caracterizada por pliegues apretados y por cabalgamientos sucesivos, en forma de escamas, de esta parte de la Cordillera sobre la Meseta. Al Sur se encuentra la franja más interna (Prebético Interno) caracterizada por sucesiones jurásicas y cretácicas más potentes y, en consecuencia, pliegues menos apretados y desarrollo de fracturas inversas. En la zona de estudio, ambas franjas están separadas por la Falla de Socovos (Calvo y Elízaga, 1990).

La tectónica regional está esencialmente condicionada por el emplazamiento del Arco Estructural Cazorla-Alcaraz-Hellín (Rodríguez Pascua, 1998), en el que las directrices béticas (SO-NE) se curvan adaptándose a las ibéricas (NO-SE) (Calvo *et al.*, 2000). El área de estudio se sitúa en la banda de transferencia Norte del arco, en el que las estructuras béticas experimentan un giro en su orientación hacia el NO-SE (Guézou *et al.*, 1991), entre las fallas de transferencia de Socovos-Calasparra y la Falla de Liotor.

Las principales estructuras que condicionan la geodinámica del área durante la orogenia alpina son los desgarres dextrosos que la cruzan en dirección NO-SE. Estos tres desgarres corresponden, de Norte a Sur, a las fallas de Socovos-Calasparra, Liotor y Pozohondo (Fig. 2). Estas fallas delimitan varios dominios. La falla de Socovos-Calasparra separa el Prebético interno (al Sur) del Externo (al Norte). Las Fallas de Liotor y Socovos-Calasparra diferencian una zona elevada con un relieve significativo, disminuyendo hacia el SE de esta banda, donde se generan las principales cuencas lacustres (Mioceno superior) a favor de fallas normales E-O. La falla de Pozohondo

constituye el límite N-E de la zona de transferencia del arco de cabalgamientos de Cazorla-Alcaraz-Hellín, disminuyendo el relieve en esta misma dirección. El movimiento de estos desgarres diestros produce desplazamientos en las trayectorias de las fallas inversas (Martín Velázquez, 1996).

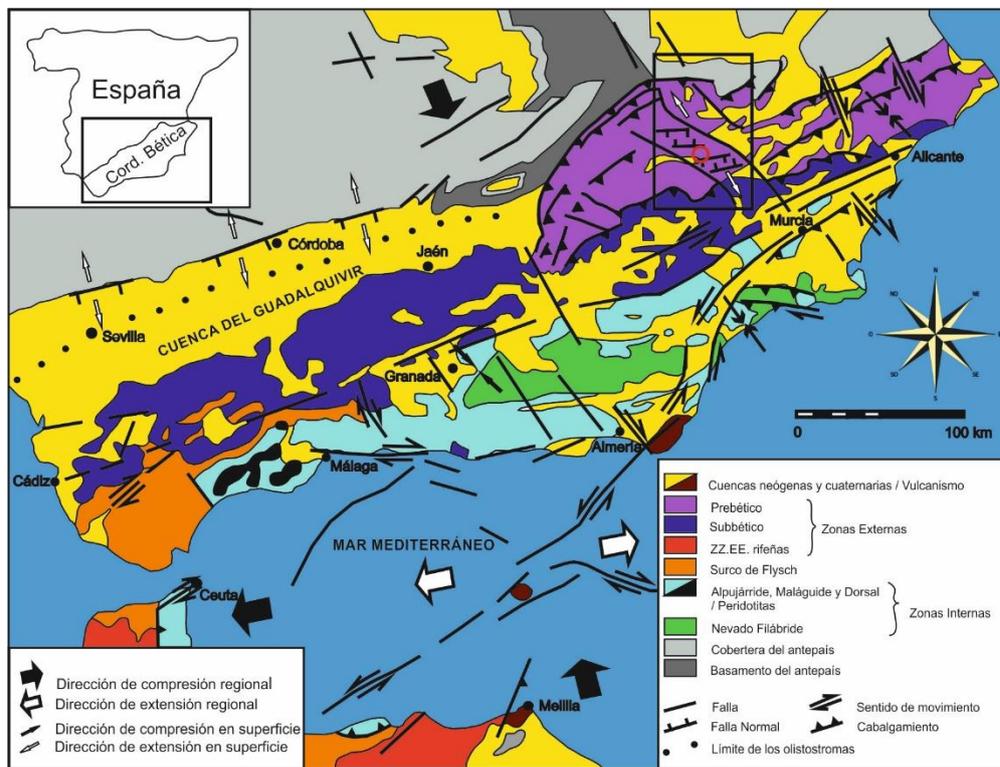


Fig. 1.- Mapa geológico de las Cordilleras Béticas, con indicaciones de la estructura tectónica y paleogeográfica general de la región. El rectángulo marcado en la parte oriental del arco estructural Cazorla-Alcaraz-Hellín, en el Prebético Externo, muestra el contexto tectónico del área de estudio: Falla de Socovos-Calasparra, Falla de Lietor, Falla de Pozohondo y Falla de Tiscar (Fig. 2). Círculo rojo: Situación de la zona de estudio (Cuenca lacustre del Cenajo). Modificado de J.P. Calvo (2000).

Las últimas fases de compresión alpina en este sector tuvieron lugar durante el Tortonense Inferior-Medio, y se solapan con el inicio de una fase extensional generalizada en las Cordilleras Béticas. La génesis de fallas normales de dirección E-O estaría relacionada con el colapso de un antifornte del Prebético, producto del apilamiento continuado de láminas de cabalgamiento en el arco de Cazorla. En este contexto y bajo un campo extensional radial, se inicia una sedimentación lacustre en *grabens* o *semigrabens* que delimitan las fallas normales, dando lugar a la formación de los depósitos lacustres estudiados. No son cuencas *pull-apart*, puesto que no se asocian a la dinámica propia de la zona de desgarre (Martín Velázquez *et al.*, 1998).

Además de fallas de salto en dirección también se pueden observar fallas inversas, pliegues y cabalgamientos que se acentúan a medida que nos acercamos a la zona frontal del arco (Linares Girela y Rodríguez Estrella, 1973).

Una de las fallas normales más importantes es la falla del río Mundo. Estas cuencas tienen una geometría alargada presentando una dirección principal E-O y una minoritaria perpendicular. Esta etapa extensiva está acompañada de procesos halocinéticos de los materiales de edad Triásico superior, actividad volcánica de carácter ultrapotásico (volcán de Salmerón, Pitón volcánico de Cancarix, etc.) y eventos sísmicos deducidos a partir de estructuras de origen paleosísmico (Rodríguez Pascua, 1998).

De Ruig (1992) plantea, mediante el análisis poblacional de fallas, una historia deformacional dividida en varias fases de acortamiento y extensión: 1ª Fase, extensión NO-SE (Oligoceno superior-Aquitaniense); 2ª Fase, compresión NNO-SSE (Burdigaliense-Langhiense); 3ª Fase, transpresión ESE-ONO (Langhiense superior-Serravaliense) y; 4ª Fase, extensión radial NO-SE y NE-SO (Mioceno superior-Plioceno) que como se ha comentado anteriormente, dio origen a las cuencas lacustres presentes en la región

La cuenca del Cenajo tiene su eje mayor coincidente con la dirección E-O y alcanza una longitud próxima a los 25 km. Su eje menor es prácticamente perpendicular, de dirección N-S, y de 12 km de longitud (Calvo y Elízaga, 1990).

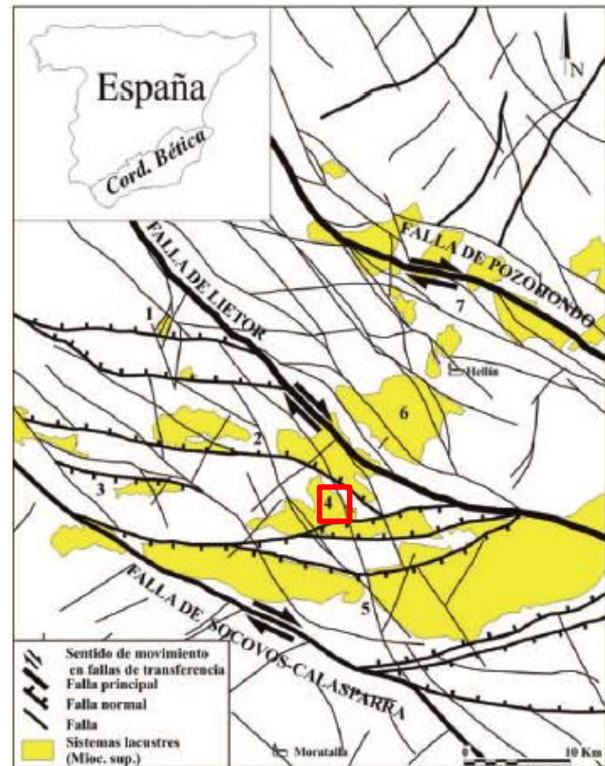


Fig. 2.- Localización de las diferentes cuencas continentales neógenas en la parte oriental del Prebético Externo (1. Híjar; 2. Elche de la Sierra-Cobatillas; 3. Gallego; 4. Cenajo; 5. Las Minas de Hellín; 6. Hellín-Iso; 7. Pozohondo). También se muestra la situación de las principales fallas de desgarre existentes en los alrededores de la región de estudio (cuenca de El Cenajo). (Extraído de Calvo et al., 2000).

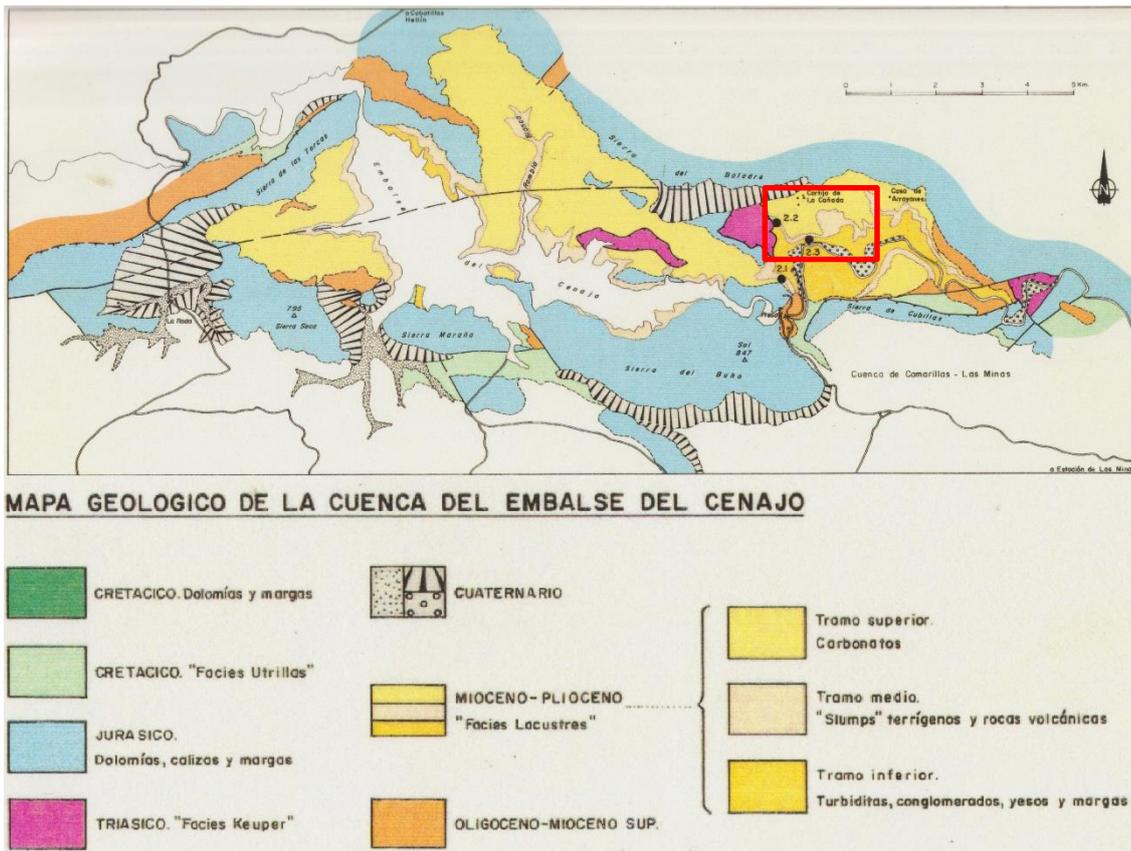


Fig. 3 Mapa geológico de la Cuenca del Cenajo. El centro de la cuenca se extiende el Embalse del Cenajo, represa que da nombre a dicha cuenca neógena. El recuadro rojo señala la zona de estudio. (Extraído de Calvo y Elízaga, 1990).

Los materiales que forman parte de la cuenca y su entorno han sido perfectamente descritos por Calvo y Elízaga (1990) (Fig. 3):

- Materiales triásicos: Correspondientes a facies Keuper, formadas por arcillas rojas y yesos. No obstante, en profundidad se conoce la existencia de sales.
- Materiales jurásicos: Está constituido por niveles de dolomías bien estratificadas en la base (Formación Imón), dolomías y margas (Lías), dolomías y calizas en estratos potentes (Dogger) y calizas nodulosas y margas con ammonites piritosos (Oxfordiense Superior – Kimmeridgiense Superior).
- Materiales cretácicos: Formado por un conjunto de conglomerados, areniscas canalizadas y arcillas rojas, conocido como Formación Utrillas (Albiense-Cenomaniense), y dolomías, calizas y margas (Cenomaniense-Santoniense).
- Materiales terciarios: Constituido por sucesiones de arcillas rojas, calizas y margas de origen continental (Oligoceno). Las facies marinas superpuestas pertenecen sobre todo al Mioceno Inferior y Medio, y están constituidas por conglomerados,

calizas de algas, calcarenitas y margas “Tap”. Las facies lacustres de edad Mioceno Superior – Plioceno son las que han sido estudiadas en este trabajo.

- Materiales pliocuaternarios y cuaternarios: Constituidos por potentes sucesiones de abanicos aluviales asociados a los relieves mesozoicos y por terrazas asociadas a los ríos principales. También presentan suelos bien desarrollados, calcretas, travertinos, etc.

3. Metodología

3.1. Plan de trabajo

	ENERO				FEBRERO				MARZO				ABRIL				MAYO				JUNIO				JULIO			
ACTIVIDADES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Reconocimiento del área de estudio con el tutor																												
Recopilación bibliográfica																												
Trabajo de campo																												
Cartografía																												
Levantamiento de la columna litoestratigráfica y muestreo																												
Preparación de muestras en laboratorio																												
Análisis petrográficos y geoquímicos																												
Obtención de resultados																												
Descripción e interpretación de los resultados																												
Digitalización de columnas litoestratigráficas y cortes geológicos																												
Redacción de la memoria																												
Revisión por parte del tutor																												
Entrega de la memoria																												
Preparación de la presentación																												
Presentación ante el tribunal																												

Tabla 1 Plan de trabajo seguido para la realización del estudio.

3.2. Trabajo de campo

3.2.1. Cartografía

Se realizó una cartografía geológica a escala 1:20.000 de la zona de estudio, utilizando como base ortofotografías de 50 cm de resolución o tamaño de pixel del Plan Nacional de Ortofotografía Aérea (PNOA50). La zona cubierta por la cartografía tiene una superficie de 622,5 ha (6.22 km²).

3.2.2. Levantamiento estratigráfico y muestreo

Se levantó una columna estratigráfica de aproximadamente 350 m de potencia en la Rambla de la Teja, sobre las antiguas explotaciones de azufre del Cenajo. Dicha columna se comenzó a levantar desde el contacto mecánico Trías-Mioceno Superior (Tortonense-Vallesiense) hasta una unidad carbonatada del Turolense, situada a techo de unas

antiguas explotaciones de diatomita en la parte alta de la rambla. Posteriormente se levantó otra columna estratigráfica en “Los Arrayanes”, muy cerca de la Rambla Sorda, conocida por la explotación de diatomita CEKESA, para caracterizar mejor la zona de *slump*.

A lo largo de toda la serie estratigráfica se fueron tomando muestras que más tarde se utilizarían para llevar a cabo los análisis. Se seleccionaron 15 de esas muestras, de los puntos más significativos de la serie, para realizar láminas delgadas y así caracterizar petrológicamente las muestras. Además, las mismas muestras se utilizaron para realizar análisis DRX y así obtener la composición mineralógica de ellas. Para el análisis isotópico se seleccionaron 6 muestras de azufre, 2 de yesos Triásicos y 1 de yeso secundario.

3.3. Trabajo de laboratorio

La descripción petrológica de las láminas delgadas se realizó con un microscopio óptico Nikon Lobophot 2, compuesto por oculares de 10x y cuatro objetivos de 4x, 10x, 20x y 40x respectivamente.

Las muestras utilizadas para DRX (Difracción de Rayos X), fueron molidas hasta alcanzar un tamaño medio de partícula de unas 15 micras. La composición mineralógica de las muestras se analizó mediante el método de polvo en DRX en una Bruker D8-Advance con espejo Göebel de los Servicios Técnicos de Investigación (SSTTI) de la Universidad de Alicante. Este equipo está compuesto por una cámara de alta temperatura (hasta 900°C), con un generador de rayos-x KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000W, Tensión: 20-60KV y Corriente: 5-80mA) provisto de un tubo de RX con ánodo de cobre.

Los análisis de isótopos estables se realizaron en el Servicio de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Dichos análisis se llevaron a cabo en 6 muestras de azufre, para análisis de $\delta^{34}\text{S}$; y 3 muestras de yeso, para análisis de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$. Las muestras de yeso se disolvieron en un medio ácido, precipitando así como BaSO_4 mediante BaCl_2 . Posteriormente se obtuvo SO_2 por combustión en línea de vacío, para la determinación de $\delta^{34}\text{S}$. Por último se obtuvo el CO para la determinación de $\delta^{18}\text{O}$ por pirolisis, utilizando un analizador Elemental EuroVector EA3000. La determinación de las relaciones isotópicas de $\delta^{34}\text{S}$ se llevaron a cabo por espectrometría de masas de fuente gaseosa en modo “Dual Inlet” (espectrómetro SIRA-II). La determinación de $\delta^{18}\text{O}$ se realizó mediante espectrometría de masas en flujo continuo (espectrómetro Isoprime).

Se realizó un análisis semicuantitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm) en 5 muestras diferentes (4 tacos de muestras y una muestra nodular de azufre), mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Dicho análisis se llevó a cabo en un microscopio Hitachi modelo S3000N de los SSTTI.

3.4. Trabajo de Gabinete

Primeramente se llevó a cabo una recopilación de la información cartográfica (hoja n° 868 de Isso), geográfica (Google Earth y ortofotografías PNOA50) y geológica (artículos, libros y tesis) existente de la zona. La cartografía se ha digitalizado mediante el software de información geográfica ArcGis. Se han realizado dos esquemas a partir de dos fotografías tomadas en superficie que muestran una disposición aparente de los estratos. Los cortes geológicos y columnas litoestratigráficas se han digitalizado con el software de diseño gráfico CorelDRAW. Los datos DRX fueron recogidos e interpretados utilizando el software X Powder.

Para las descripciones petrológicas de rocas carbonáticas se ha utilizado la clasificación de Dunham (1962), la de Embry & Klovan (1971) y la de Folk (1962), mientras que para rocas detríticas se ha utilizado la clasificación de Pettijohn *et al.* (1973).

4. Resultados

4.1. Cartografía y cortes geológicos

Cartográficamente se han diferenciado cuatro unidades geológicas. Esta división en cuatro unidades debe considerarse muy esquemática, puesto que la sedimentación de estos materiales cambia sensiblemente, no sólo del borde hacia la zona interna del lago, sino también lateralmente, en función de los relieves preexistentes y de la composición local de los sedimentos que constituían sus márgenes. Estas unidades son:

- Unidad A: Situada en la parte más inferior de la serie. Constituida por conglomerados a base, que pasan a una alternancia conglomerático-arenosa con pequeñas pasadas de niveles carbonatados y de lutitas.
- Unidad B: Constituida principalmente por margas y evaporitas. También presentan niveles carbonatados y margo-calcáreos. En ocasiones aparecen pequeños niveles detríticos (conglomerados y arenas) y solamente de forma puntual, estos materiales detríticos alcanzan una potencia considerable (40-60 cm). En esta unidad se concentran los niveles de azufre de forma estratiforme y nodular en el seno de margas, yesos y calizas. El contacto entre ambas unidades (A y B) no es neto, se

produce de forma gradual. Este nivel de transición está formado por una alternancia de conglomerados y areniscas con niveles más carbonatados y lutíticos con abundante materia orgánica. Dichos materiales están fuertemente *slumpizados*.

- Unidad C: Formada por carbonatos y diatomitas laminadas con alternancias de margas silíceas. En esta unidad destacan las concreciones silíceas, nódulos de *chert* y niveles opalinos que llegan a alcanzar espesores de 40-50 cm. A techo de esta unidad destaca un nivel *slumpizado* de unos 40 m de potencia, de naturaleza detrítico-calcárea, que rompe la sucesión diatomítica.
- Unidad D: Constituida exclusivamente por una unidad calcárea en la que destacan calizas blancas tableadas con gasterópodos (a techo) y calizas micríticas de color beige. Ocasionalmente presentan pequeñas alternancias margosas y diatomíticas. El límite con la unidad anterior vuelve a ser gradual, en el que los niveles calcáreos van haciéndose progresivamente más abundantes.

Inmediatamente al N de la antigua aldea del Cenajo, a lo largo del arroyo (Rambla de la Teja), se observa la disposición verticalizada de las capas miocenas, debido a la intrusión de materiales triásicos (zona oriental). Estos procesos halocinéticos deforman los sedimentos lacustres, que llegan a presentar un buzamiento cercano a los 90° (zona de contacto con la intrusión triásica). A medida que nos alejamos de los materiales afectados por la acción diapírica del Trías, los materiales miocenos se presentan en su disposición horizontal original. En el punto donde afloran los niveles con azufre, dichos materiales miocenos presentan una dirección y buzamiento medio de 50/060. Hacia techo, en unas antiguas explotaciones de diatomita, dicho buzamiento medio pasa a ser de 20/050.

En la explotación CEKESA los materiales diatomíticos son subhorizontales, mientras que en la zona donde se levantó la segunda columna los materiales buzan ligeramente hacia el oeste. En ocasiones, los valores de dirección y buzamiento varían, dando valores muy distintos a los esperados. Esta variación de los valores se debe a la deformación superficial inducida por ascensos diapíricos en profundidad, como ocurre en las cercanías de la cerrada del Embalse del Camarillas.

Todos los datos anteriormente expuestos se recogen en la cartografía geológica de la Fig. 4. Además, en dicha cartografía se pueden observar la posición de las dos series estratigráficas levantadas y de los dos cortes geológicos realizados.

CUENCA DEL CENAJO - HELLÍN (ALBACTE) 1:20.000

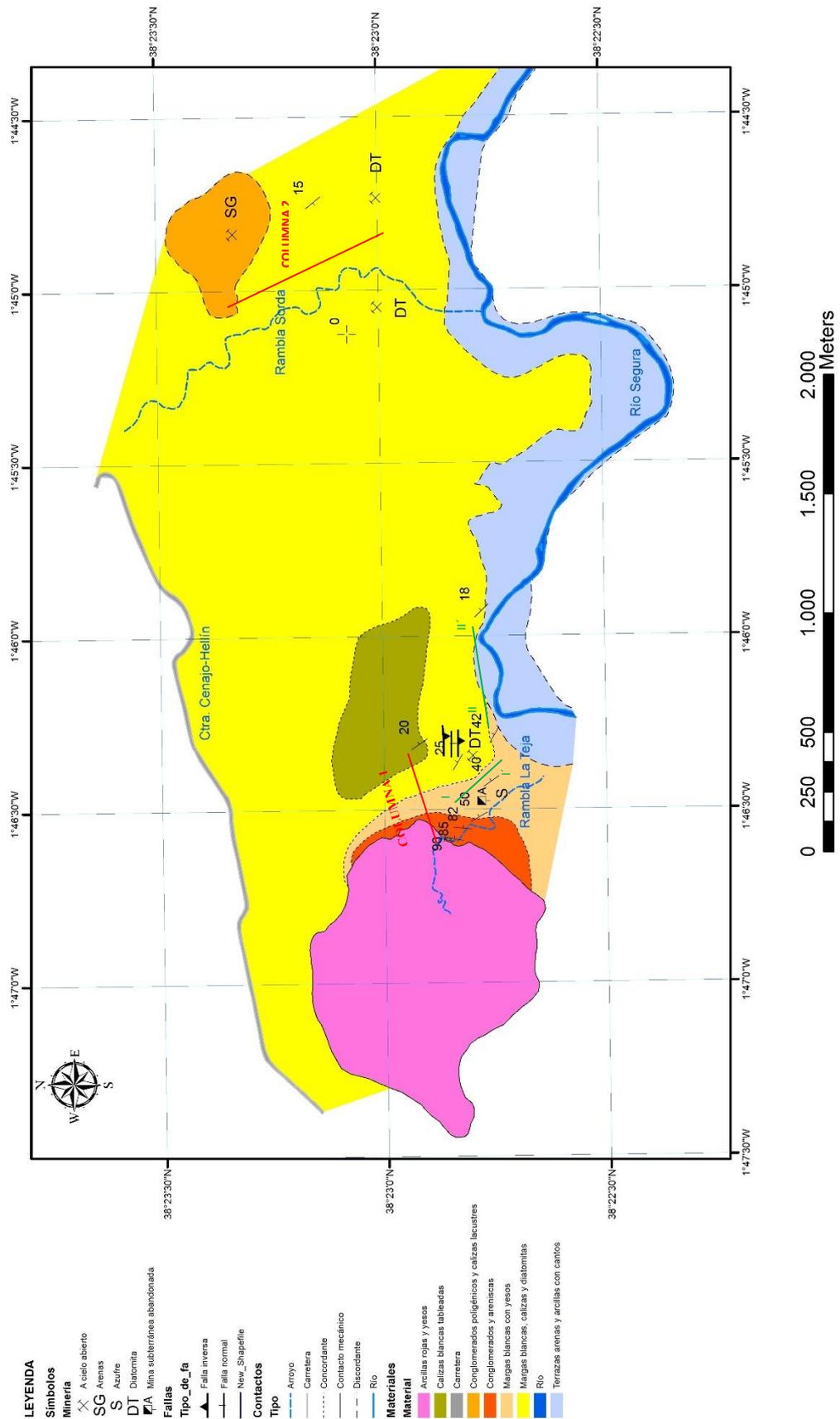


Fig. 4. Cartografía geológica del área de estudio. En ella se señalan las columnas levantadas y los cortes geológicos realizados. También se presenta la localización de las principales explotaciones mineras activas e inactivas y su materia prima (azufre, S; diatomita, DT; y arenas y gravas SG).

A partir de la observación en superficie, se realizaron dos cortes geológicos esquemáticos (corte I-I' y II-II'). El corte I-I' se realizó en un escarpe situado en la Rambla de La Teja, en el propio frente de explotación del azufre (Fig. 5). Se trata de un corte paralelo a la dirección de estratificación (NW-SE), por lo que los buzamientos de las capas no son reales, ya que su buzamiento real es hacia el E-NE. Se observa una sucesión de materiales sedimentarios pertenecientes a la unidad cartográfica B. En dicha sucesión se observan los dos niveles principales en los que aparece azufre. El nivel situado más a muro (nivel 1) está compuesto por calizas, calizas margosas, margas blancas con materia orgánica y yesos. En el nivel 2, el azufre aparece en el seno de los materiales, con mayor o menor frecuencia, a lo largo de un conjunto de estratos de 8 m de potencia. En los niveles con azufre se suceden numerosas bocaminas, de donde se extraía el azufre.

El corte II-II' se realizó en la ladera S de la zona de estudio, justo al N del río Segura (Fig. 6). Este corte aprovecha el escarpe natural del relieve, el cual se extiende de forma transversal (W-E) a la propia dirección de los materiales. Se observan calizas y margas pertenecientes a la Unidad B y margas, calizas y calizas diatomíticas de la Unidad C. Se observa el *slump* (Unidad C), el cual presenta una potencia de unos 40 m.

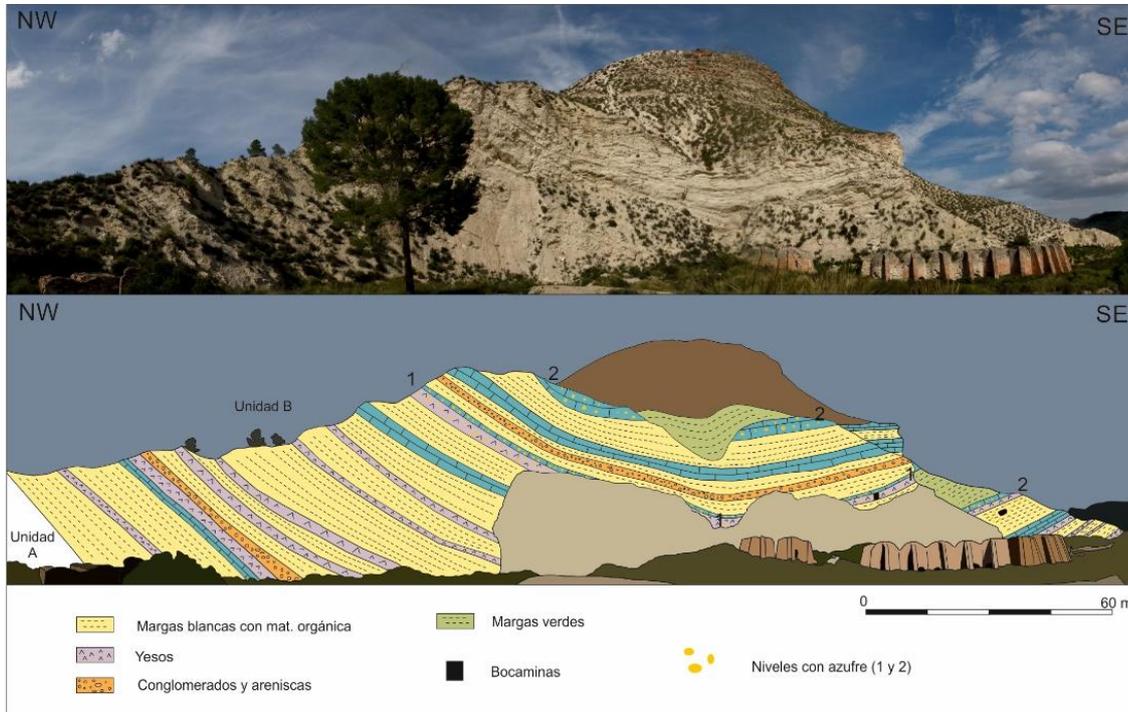


Fig. 5. Corte geológico I-I' en la Rambla de la Teja. Sucesión de materiales miocenos de la Unidad B donde se pueden observar los dos niveles principales en los que aparece azufre, en el seno de calizas y yesos.

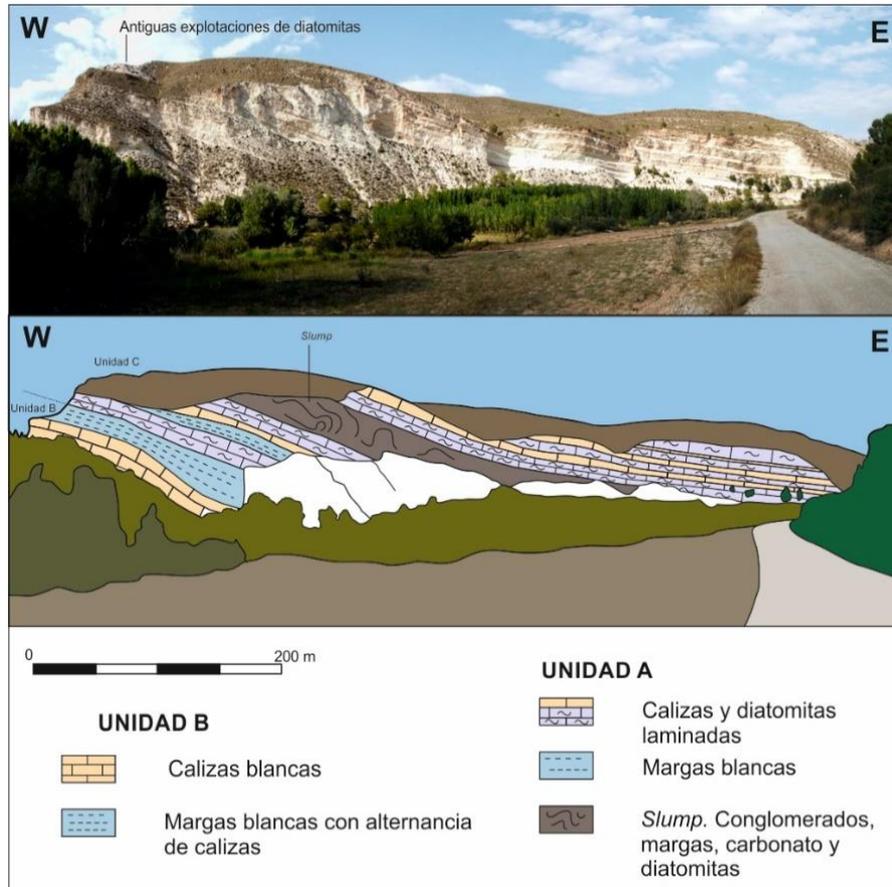


Fig. 6. Corte geológico II-II' realizado desde el camino que discurre paralelamente al N del río Segura. Al W, bajo la unidad B, se encuentra la Rambla de La Teja con los afloramientos de azufre.

4.2. Litoestratigrafía

El Trías está relacionado con procesos halocinéticos, por lo que su contacto con las demás formaciones es de tipo mecánico. En la zona de estudio está representado por las facies *Keuper*, formadas por arcillas rojas, yesos rojos y alabastrinos. Estas litofacies Triásicas de yesos alabastrinos se han usado para el estudio de la señal isotópica. En todo el afloramiento es frecuente la presencia de eflorescencias. Como se ha comentado anteriormente, este efecto diapírico es el causante del levantamiento y verticalización de los depósitos lacustres miocenos. El arroyo que discurre por la “Rambla de la Teja” parte originalmente desde zonas altas de dicho diapiro, pasando a ser un agua con alto contenido en sales que cuando precipita, da lugar a la formación de halita.

Los materiales terciarios aquí presentes están apoyados sobre el Trías y son de edad Mioceno Superior – Plioceno. Como se ha dicho anteriormente, se han dividido en 4 unidades (Fig. 7).

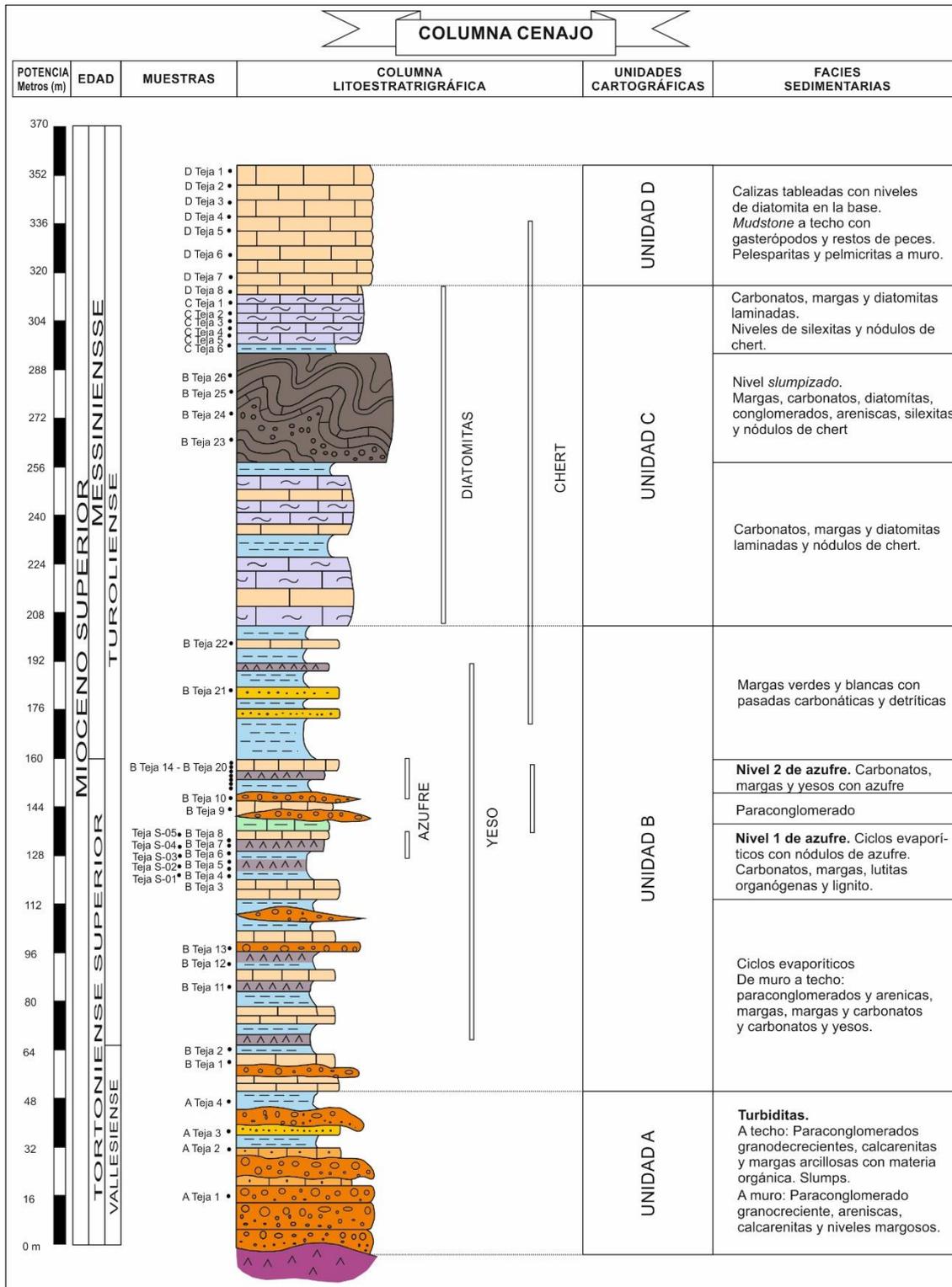


Fig. 7. Estratigrafía de la Cuenca del Cenajo. Columna de 355 m de potencia levantada desde el contacto mecánico Trías-Mioceno hasta la unidad carbonatada superior presente a techo de unas antiguas explotaciones de diatomita. En esta columna se señalan todas las muestras recogidas a lo largo de ella y los materiales que albergan azufre, yeso, chert o diatomitas. Además, se incluyen las unidades cartográficamente definidas para este estudio (unidad A, B, C y D) y las facies caracterizadas.

Unidad A

Es la unidad inferior de la serie levantada y están en contacto directo con el Trías (Fig. 8.1). Esta unidad está constituida mayoritariamente por un tramo paraconglomerático extraformacional. Se trata de paraconglomerados polimícticos con matriz carbonatada de colores claros (amarillenta-anaranjada), con clastos predominantemente calcáreos y subangulosos (Fig. 8.2). Aparecen puntualmente niveles paraconglomeráticos oligomícticos, compuestos por más de un 90% de clastos calcáreos (calizas y dolomías) y menos de un 10% de clastos cuarcíticos. En los bancos totalmente calcáreos aparecen restos de fauna: briozoos y algas. La gran mayoría de estos conglomerados presentan una granoclasificación negativa (granocreciente), en la que los clastos de mayor tamaño se emplazan en la parte superior del estrato y los de menor tamaño en la parte inferior. Esta granoclasificación negativa es típica en materiales turbidíticos. Ocasionalmente aparecen términos granodecrecientes.

También están presentes areniscas, calcarenitas y niveles margosos con materia orgánica, que intercalan a los materiales paraconglomeráticos. La potencia y granulometría de estos bancos conglomeráticos decrece en vertical. De esta forma, hacia techo de la unidad, los niveles calcáreos y margosos se van haciendo más frecuentes y groseros. Aparecen niveles de lignito de hasta 1 cm de espesor en el seno de dichas calcarenitas y margas. En esta parte superior de la unidad, los paraconglomerados, muy heterométricos (mm-cm) pasan a ser granodecrecientes y su espesor se mantiene en valores en torno al metro.

Estos materiales están intensamente fracturados. A techo, en niveles carbonatados y conglomeráticos, aparece una gran cantidad de fallas normales e inversas desde tamaños centimétricos a de orden métrico, frecuentemente selladas por conglomerados (Fig. 8.3). Además, estos materiales presentan pliegues. El desarrollo de estas fallas y pliegues se debe a que estos materiales están *slumpizados* (Fig. 8.4).

Esta unidad tiene una potencia de unos 60 m. Los 10 m finales están afectados por *slumps*.

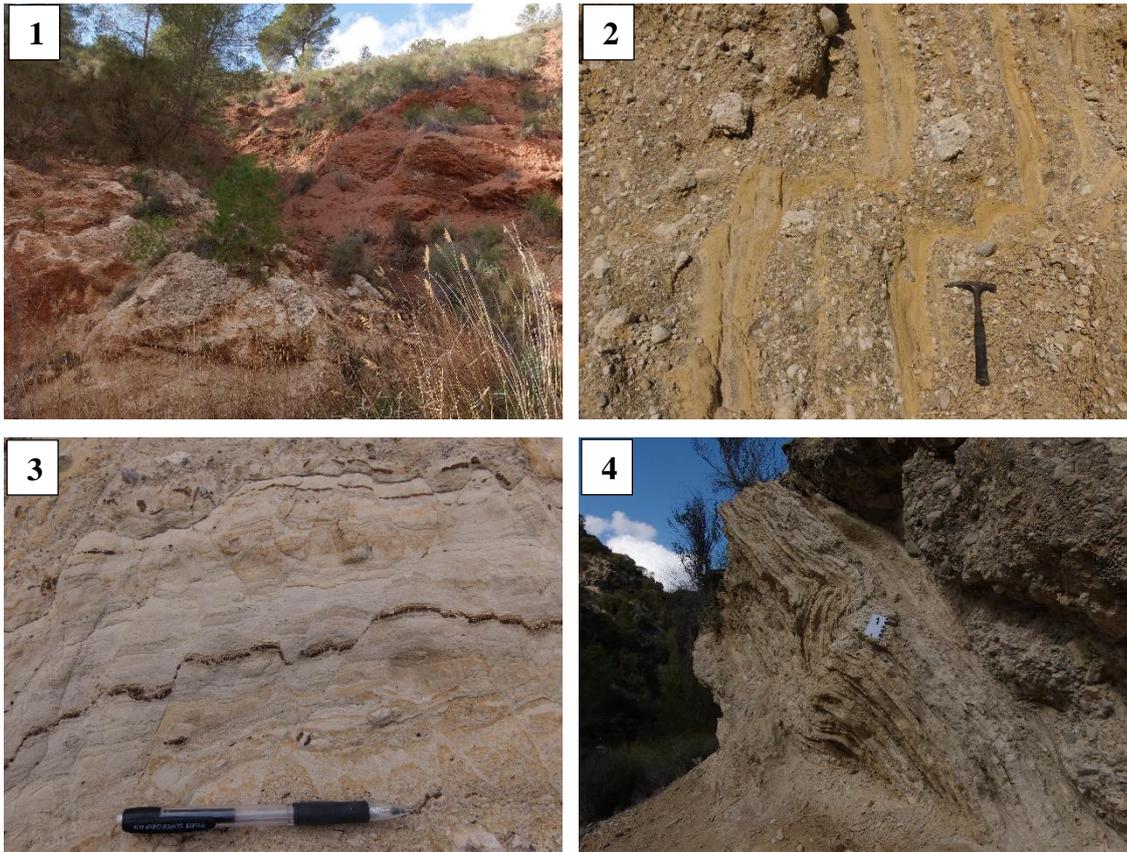


Fig. 8. 1) Contacto mecánico entre el Trías y los materiales detríticos de la Unidad A (Vallesiense). 2) Niveles detrítico-carbonatados afectados por pequeñas fallas. 3) Microfallas normales e inversas asociadas a slumps. 4) Materiales margosos y carbonatados de la Unidad A afectados por pliegues (slumps).

Unidad B

Esta unidad está formada por margas arcillosas blancas con evaporitas, areniscas de tonos muy claros (blanquecino-amarillentas) con ligeras intercalaciones de margas limosas y arenosas con materia orgánica, calizas en bancos centimétricos (muestra B Teja 4), conglomerados en potencias no superiores a 60 cm con escasa continuidad lateral, niveles yesíferos, lutitas organógenas y azufre.

Los conglomerados son más frecuentes en la parte inferior de esta unidad. Se trata de paraconglomerados más homogéneos con clastos generalmente redondeados y en ocasiones baja esfericidad. Los clastos son principalmente carbonatados.

El contacto entre la unidad A y B se marca con la presencia del primer nivel evaporítico, justo cuando los niveles margosos comienzan a ser más frecuentes y de mayor potencia.

Hacia techo, los depósitos margosos tienen mayor potencia y los niveles evaporíticos aparecen con mayor frecuencia. En la zona intermedia de la unidad se encuentran los dos

niveles de azufre estudiados (Figs. 9 y 10). El primer nivel de azufre aparece a lo largo de un intervalo de 270-275 cm de margas, calizas y yesos. El segundo nivel se localiza 12 m a techo del primer nivel, y aparece azufre a lo largo de un conjunto de estratos de 8 m de potencia.

El primer nivel en el que aparece azufre está marcado por una base de margas grises bien consolidadas con niveles de yeso fibroso y yeso lenticular intersticial. Seguidamente tenemos carbonatos con niveles milimétricos de evaporitas (yesos laminados) y ocasionalmente nódulos de azufre y yeso (Fig. 9.1). Sobre los anteriores carbonatos yace un paquete margoso de color beige, menos consolidado, con venas yesíferas, niveles centimétricos de materia orgánica y lutitas organógenas. Luego se suceden unos 60 cm de calizas, margas, lutitas organógenas y niveles de lignito. Estos carbonatos van pasando a calizas margosas con materia orgánica y láminas de yeso selenita. En este punto, el azufre aparece de forma estratiforme (Fig. 9.2) y como nódulos con morfología subsférica y aplanada (muestras B Teja 7 y Teja S-02) (Fig. 9.3). Puntualmente, aparecen niveles detríticos con clastos que van del tamaño grava (clastos entre 4mm – 3 cm) al tamaño arena (63 μ m – 2 mm), que se acuñan lateralmente y presentan nódulos de azufre formados sobre su lecho (B Teja 8). Este paquete acaba con calizas más resistentes (60 cm de potencia), las cuales albergan gran cantidad de nódulos de azufre dispersos homogéneamente en su interior (Fig. 9.4). Más a muro, los nódulos de azufre presentan un recubrimiento circungranular de yeso con un grosor <5 mm. Mientras que a techo, los nódulos carecen de ese recubrimiento yesífero. En ocasiones, este yeso diagenético aparece con texturas similares a “pseudorrosas del desierto”.

A techo del paquete anterior, aparecen dos estratos con laminaciones de yeso selenita con marcas de disolución, los cuales presentan pequeños cristales de azufre concentrados mayoritariamente en el plano central del estrato yesífero (Fig. 10.1). También destacan dos estratos considerables (50-60 cm) de paraconglomerados oligomíticos granodecrecientes con matriz carbonatada y arcillosa (micrita y arcillas). Los clastos son de naturaleza carbonatada mayoritariamente >90% (calizas y dolomías), y en menor medida cuarcíticos (<10%). Se trata de conglomerados muy heterométricos de tamaño centimétrico a decimétrico, con clastos que van de subangulosos a subredondeados y de baja esfericidad (B Teja 10).

El segundo nivel que presenta azufre está limitado en su base por materiales carbonato-evaporíticos. Este conjunto de estratos comienza con calizas totalmente cementadas por yesos, con vetas de azufre cristalizado (B Teja 14). Esta veta de azufre cristalizado tenía

unas medidas de 30 cm de longitud, 20 cm de anchura y 6 cm de potencia. El color del azufre varía de amarillo a rojo (Fig. 10.2). Ocasionalmente aparecen niveles detríticos formados por granos de yeso (gypsiarenitas).

Posteriormente, se suceden calizas tableadas cementadas por yesos (alta resistencia) con óxidos de hierro, margas blancas y grisáceas con venas de yeso, laminaciones de yeso selenita, calizas margosas con nódulos de azufre de textura pulverulenta y prácticamente sin recubrimiento de yeso, evaporitas con yeso nodular y materia orgánica, evaporitas con nódulos de azufre con escasa continuidad lateral (B Teja 20) y carbonatos laminados.

Sobre el anterior paquete rico en azufre (nivel 2) se emplaza un potente depósito (30 m) de margas verdes con algunas pasadas carbonatadas y detríticas (B Teja 21). Estas margas verdes pasan a otro depósito importante (25 m) de margas blancas con niveles de calizas tableadas blancas (B Teja 22). Esta unidad acaba con un depósito detrítico de unos 30 cm. La potencia total es de unos 140 m.

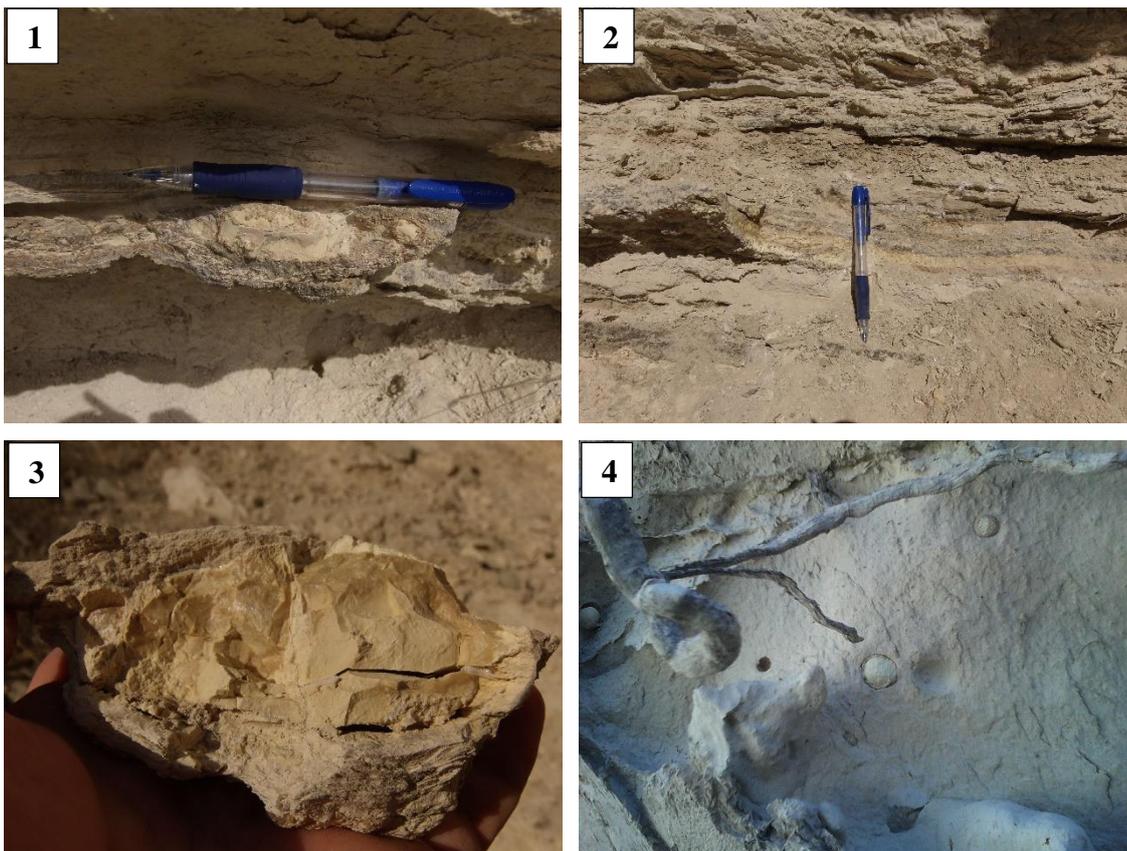


Fig. 9. 1) Nódulos de azufre en el seno de yesos laminados. 2) Azufre con desarrollo estratiforme en el seno de niveles evaporíticos. 3) Nódulo centimétrico de azufre con brillo mate. 4) Nódulos de azufre pulverulento sin recubrimiento de yeso secundario en el seno de carbonatos.

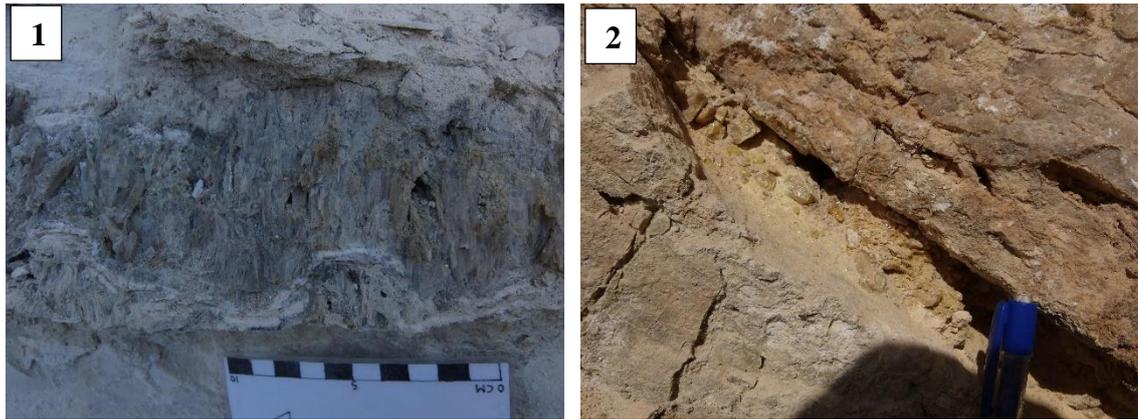


Fig. 10. 1) Laminaciones de yeso selenita con microcristales de azufre diseminados en la parte central. 2) Cavidad de azufre macrocristalino amarillo y rojo.

Unidad C

Esta unidad está formada por bancos de diatomitas intercalados entre margas laminadas y carbonatos tableados. Las margas calcáreas presentan formas *convoluted*.

Esta secuencia de 60 m queda rota por un tramo deslizado (*megaslump*) (Fig. 11.1 y 11.2). Este tramo está compuesto por una acumulación caótica de capas margosas y carbonáticas replegadas, masas menos abundantes de conglomerados y areniscas, diatomitas, margocalizas y nódulos de chert, en ocasiones con continuidad lateral (silexitas). Se trata de paraconglomerados heterométricos con clastos mayoritariamente cuarcíticos y en menor medida, carbonatados. Presentan matriz carbonatada y margosa con baja resistencia, los clastos se separan fácilmente de la matriz. El espesor del *megaslump* es de unos 40 m, y queda sellado por capas de diatomitas bien estratificadas.

Sobre el *megaslump* se dispone otra secuencia carbonato-diatomítica de 20 m de espesor. Toda esta secuencia presenta niveles de silexitas (Fig. 11.3) y nódulos de chert (Fig. 11.4). Estos niveles más resistentes son conocidos en minería por el término vulgar de “barrones”, los cuales se desechan. A muro, aumenta el grosor y la frecuencia de estos niveles silíceos duros y diatomíticos. A techo se van haciendo más groseros y frecuentes las capas carbonatadas.

El contenido fósil de esta unidad (mamíferos, micromamíferos, peces y gasterópodos) ha sido de gran ayuda para determinar su edad. En base a la fauna de roedores hallados en esta localidad se ha atribuido una edad Turolense superior (Calvo *et al.*, 1978). Bellón *et al.* (1981), cita la presencia de esqueletos articulados de *Paraethomys miocaenicus*, *Hipparion* sp., *Rana* sp., Salamandridae indet. y dos géneros distintos de Cyprinodontidae.

Mientras que se sucedía la sedimentación de dicha unidad tuvo lugar la actividad volcánica presente en los alrededores (Cerro del Monagrillo).

Esta unidad tiene una potencia total de unos 120 m en esta zona, llegando a alcanzar unos 250 m de espesor en el borde septentrional de la Cuenca de Las Minas, a la altura del Tesorico. Esta unidad ha sido objeto de intensa explotación en esta zona, debido a la muy buena calidad de las diatomitas. Explotándose actualmente en la concesión “Tío Lucas”, en la Rambla Sorda, por parte de la empresa CEKESA.

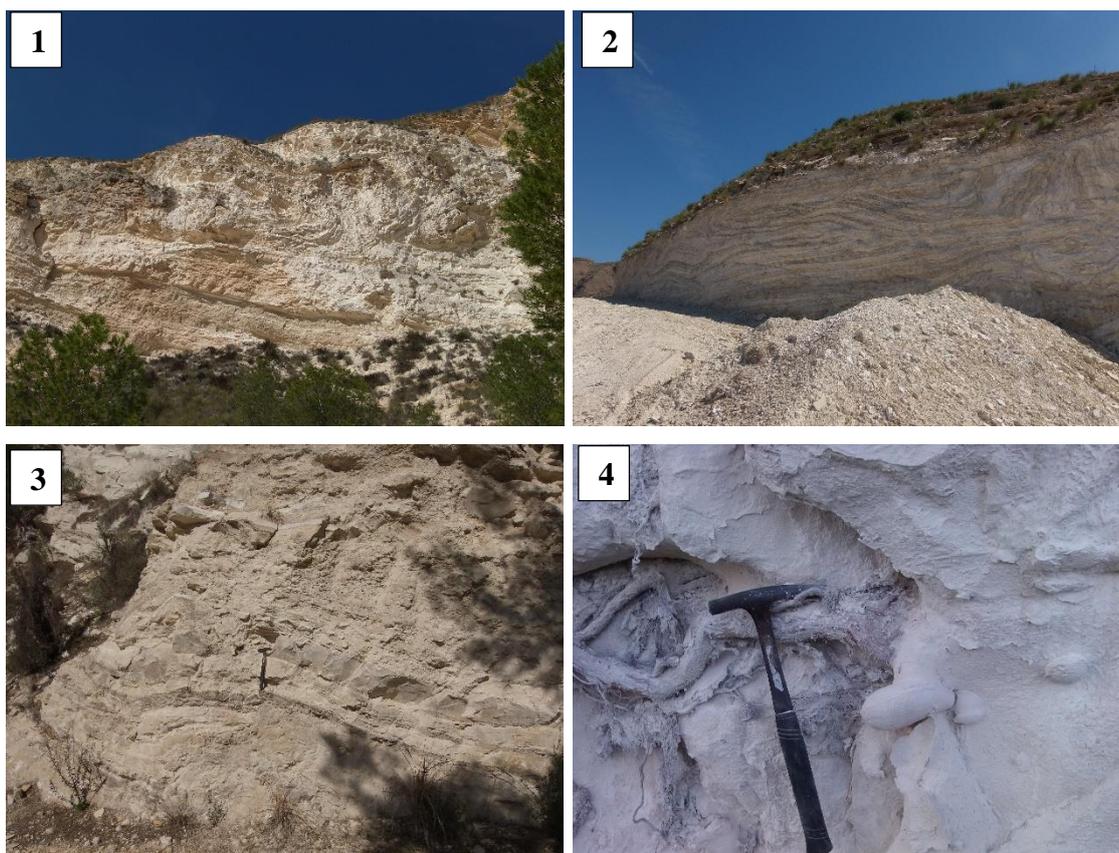


Fig. 11. 1) Nivel slumpizado de 40 m de potencia. Nódulos de chert de color gris en el seno de diatomitas. 2) Mismo nivel slumpizado en las explotaciones de la Rambla Sorda. 3) Cherts estratiformes en diatomitas. 4) Nódulos de chert de color gris en el seno de diatomitas.

Unidad D

Está constituida por calizas tableadas blancas con gasterópodos (Fig. 12.1), muy frecuentes a techo. Se trata de bancos de caliza con un bajo porcentaje de arcillas y débilmente dolomitizadas, que aumentan de espesor hacia techo. En ocasiones se producen intercalaciones diatomíticas, silíceas (Fig. 12.2) y carbonatos con cavidades rellenas por arcillas. Este tramo está muy diaclasado y se aprecia pequeñas fracturas y una estratificación *convolute*. Esta unidad tiene una potencia de unos 50 m (Fig. 12.3).

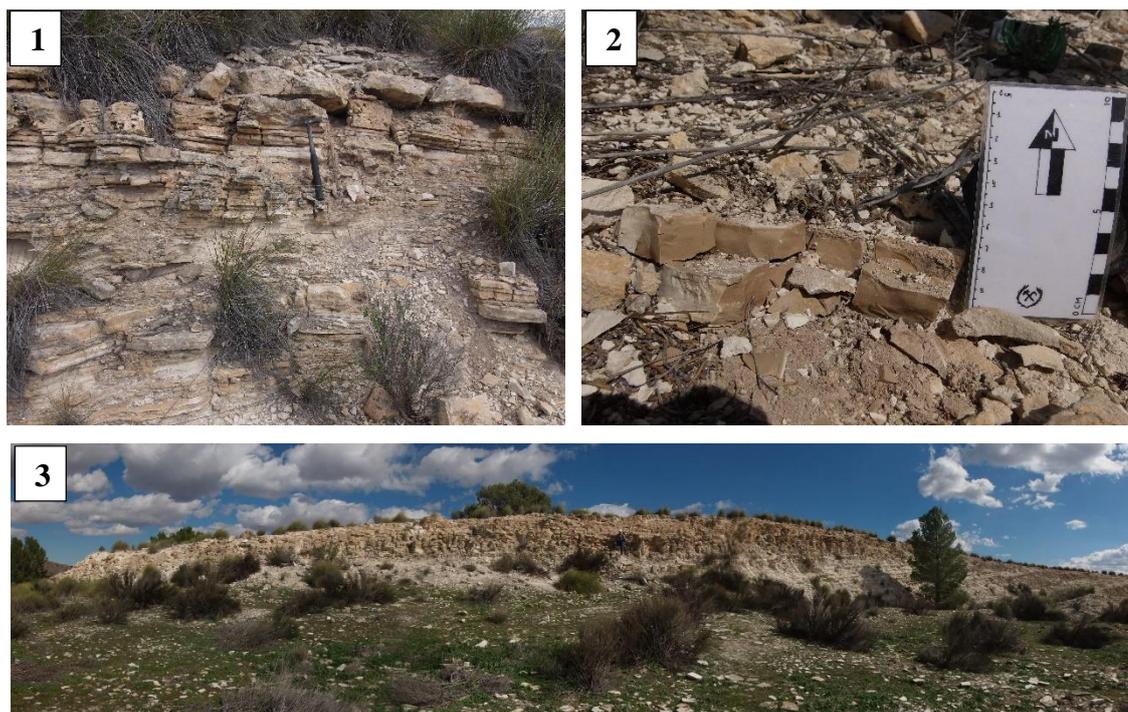


Fig. 12. 1) Calicas tableadas blanca con gasterópodos. 2) Niveles silíceos en la Unidad D. 3) Contacto gradual entre la Unidad C y D.

4.3. Mineralogía

En la Fig. 13 se exponen los resultados de los análisis mineralógicos. Las fases minerales determinadas mediante DRX para las areniscas de la Unidad A son cuarzo, dolomita y halita. En estas rocas, la composición en dolomita está en torno al 90-95 %, siendo el cuarzo un componente minoritario (en torno al 5 %). La halita aparece en concentraciones cercanas al 1 % y se debe a la contaminación de las muestras por agua salobre del arroyo que discurre cerca de donde se recogieron dichas muestras, proveniente de la disolución de sales a su paso por el Trías.

Los materiales de la unidad B se componen de yeso, azufre, dolomita, calcita, cuarzo y microclina en concentraciones muy diferentes. Los carbonatos inferiores se componen de dolomita (75,6 %), yeso (21,6 %) y cuarzo (2,7 %). Los paquetes evaporíticos se componen de azufre, en concentraciones muy variables de 5-17 %, y de yeso, con valores en torno al 80-90%. Los niveles conglomeráticos presentan dolomita, cuarzo, calcita, yeso y de forma ocasional azufre (<5%). Los niveles carbonatados superiores con nódulos de azufre están constituidos por cuarzo, calcita, dolomita, yeso y microclina. Finalmente, los niveles carbonatados y detríticos que marcan el final de esta unidad se componen de calcita mayoritariamente (70-90 %), dolomita y cuarzo, presentando indicios de microclina y yeso.

Las fases minerales que constituyen a las calizas laminadas de la Unidad C son en su totalidad calcita (98,3 %) y como minerales minoritarios cuarzo (0,7 %) y dolomita 0,9 %. En cambio, las rocas opalinas (cherts) de esta unidad se componen mayoritariamente de calcita (64,6 %), aragonito (19,3 %) y tridimita (8,6 %), y en menor medida de cuarzo (6,3 %) y dolomita (1,2 %). En el difractograma obtenido se observa una banda importante entre 19°-25° 2 θ , que corresponden a polimorfos del cuarzo, bien sea tridimita, cristobalita (*low*) u ópalo (Fig. 14).

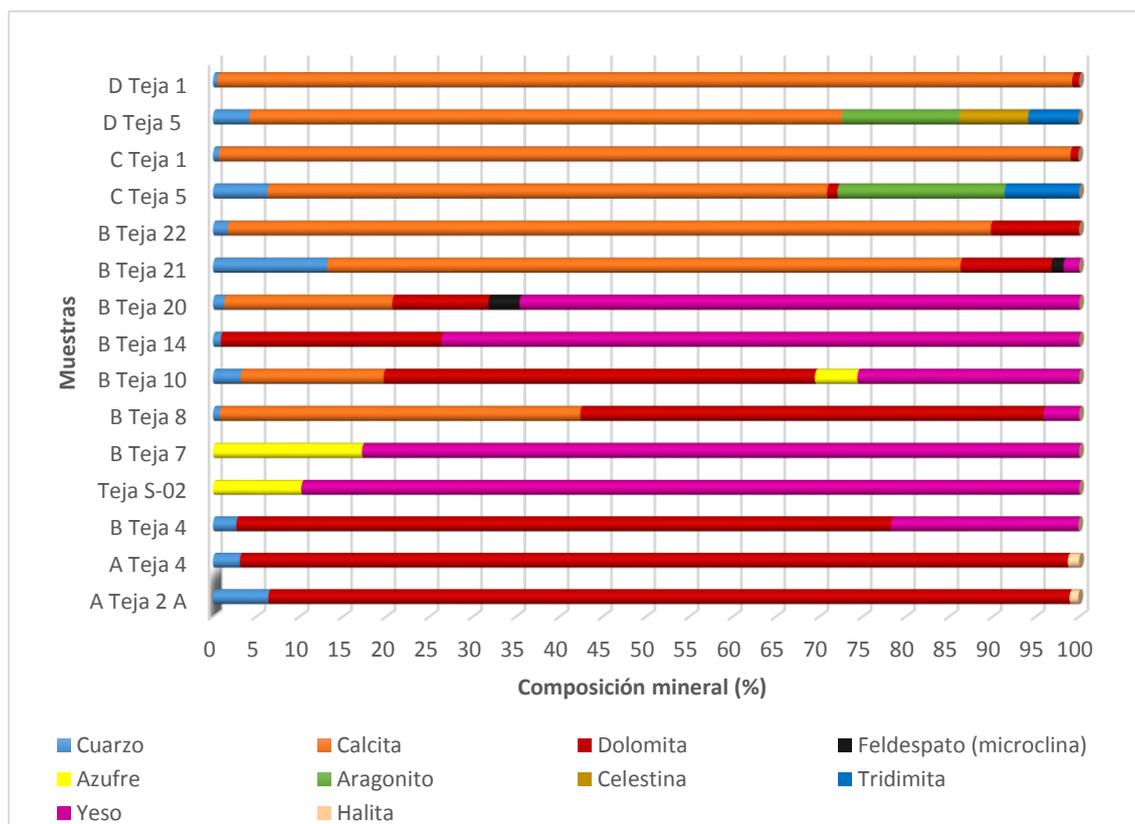


Fig. 13. Gráfico que muestra la composición mineral de cada muestra en %. Las muestras están ordenadas de muro a techo (Unidad A, B, C y D).

Se analizaron dos muestras de la Unidad D mediante DRX. Una muestra carbonatada más resistente con silicificaciones y cavidades rellenas por arcillas (D Teja 5) se compone de calcita (68,4 %), aragonito (13,6 %), celestina (7,9 %), tridimita (5,8 %) y cuarzo (4,2 %). Las calizas tableadas blancas con gasterópodos están constituidas en su totalidad por calcita (98,7 %) y presentan indicios de dolomita (0,8 %) y cuarzo (0,5 %).

En la Fig. 13 se puede observar como los materiales presentes más a muro presentan una concentración mayor en dolomita, y como esa concentración disminuye progresivamente hacia materiales más superficiales del depósito lacustre. Se trata de una

dolomitización secundaria progresiva. También se puede observar un cambio brusco entre la Unidad A y B, aumentando rápidamente la concentración de yesos en los materiales. El azufre presente en esa zona intermedia inferior está directamente asociado a la presencia de yesos (evaporitas). Luego, hacia las unidades superiores, se va produciendo un aumento de fases minerales calcílicas con cierta presencia de terrígenos (cuarzo) y dolomita. Estos niveles finales presentan un alto contenido en aragonito y poliformos del cuarzo, con presencia ocasional de celestina.

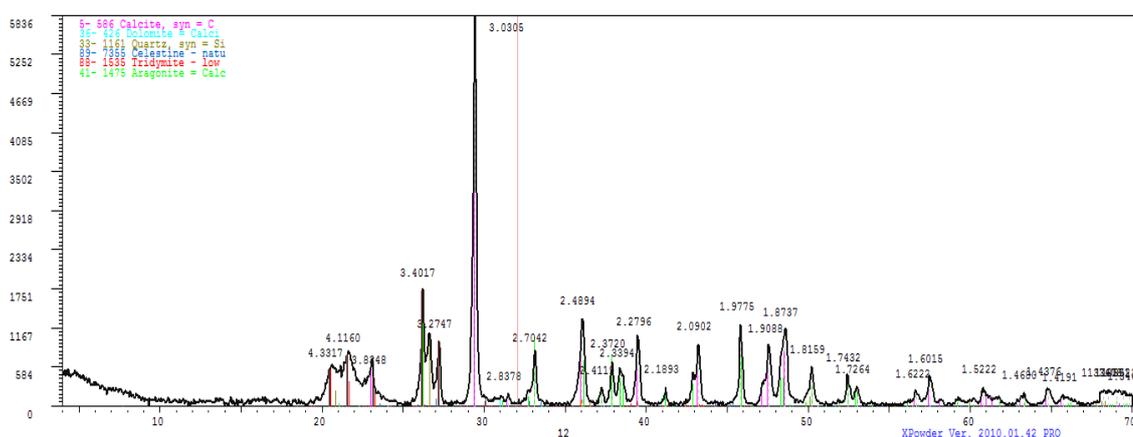


Fig. 14. Difractograma de la muestra de chert C Teja 5. Se observan los picos presentes entre los valores de 19-25° 2θ correspondiente a polimorfos del cuarzo (tridimita, low cristobalita y ópalo CT).

4.4. Petrografía

Unidad A

El estudio petrográfico se ha centrado en los niveles detríticos de grano fino (arenitas). El esqueleto de estas arenitas está constituido mayoritariamente por fragmentos de rocas carbonáticas (dolomías de 25 μm – 2 mm) y en menor medida, por cuarzos monocristalinos y policristalinos (de 50-750 μm) (Fig. 15.1 y 15.2), inmersos en una matriz micrítica y ocasionalmente de illita. El cemento, de naturaleza calcítica, es predominantemente esparítico y presenta texturas de tipo circungranular y en mosaico (5 μm , criptocristalino). Puntualmente presenta un cemento de óxidos de hierro. Se trata de rocas con baja madurez mineralógica, ya que contienen minerales de baja estabilidad química (calcita y dolomita). En cuanto a la madurez textural, se trata de rocas submaduras debido a que los clastos están mal seleccionados y mal redondeados (angulosos) con escasa presencia arcillosa (< 5%).

El tamaño de los terrígenos aumenta progresivamente hacia techo (granocreciente), por el contrario, la presencia de cemento y matriz disminuye hacia techo del estrato. Los

clastos prácticamente no están en contacto entre sí (matrizsoportado), y cuando lo están, forman contactos cortos. Ocasionalmente aparecen cristales tabulares de micas biotitas. Se trata de arenitas de tipo doloesparitas y dolomicritas con muchos extraclastos.

Unidad B

En esta unidad, el estudio petrográfico se ha centrado principalmente en los niveles evaporíticos con azufre, aunque también se ha realizado en carbonatos y niveles detríticos.

Las rocas carbonáticas presentes a muro de la unidad, están compuestas en su totalidad por micrita y se encuentran fuertemente dolomitizadas, presentando ocasionalmente pequeños cristales rómbicos de dolomita (25-50 μm) (Fig. 15.3). Presentan cementos poiquilotópicos y circungranulares de yeso. Estos carbonatos se clasifican como dolomudstones.

Los niveles evaporíticos con azufre están formados por yeso, azufre y micrita. Los cristales de yeso presentan morfologías (anhedrales a euhedrales) y tamaños (75 μm – 4 mm) muy variados. Principalmente se trata de yesos microcristalinos y en menor medida de yesos fibrosos que rellenan fracturas. Algunos cristales de yeso presentan exfoliaciones enfatizadas por relictos de azufre (Fig. 15.4), este hecho se debe a reemplazamientos del azufre a yeso secundario (oxidación del azufre). Los cristales de yeso con morfología alargada se presentan orientados de forma paralela a la estratificación (Fig. 16.1). Estos niveles evaporíticos con azufre también presentan cristales prismáticos de celestina (Fig. 16.2).

El azufre se presenta principalmente con texturas nodulares en el seno de evaporitas y carbonatos con tamaños (de 5 mm a 10 cm) muy variados y con escasa continuidad lateral. El azufre estratiforme es más común en la parte inferior de los materiales y se presenta principalmente en el seno de evaporitas, con espesores de varios milímetros a unos pocos centímetros y continuidad lateral. En ocasiones, el azufre estratiforme y nodular presenta fantasmas de estructuras preexistentes. El azufre suele aparecer principalmente con colores oscuros debido a su opacidad (azufre pulverulento y masivo), aunque también aparece con colores más claros (nicos paralelos), debido a que se trata de azufre menos opaco al estar con yeso y ser más cristalino.

Se suceden zonas con diferente composición, unas con mayor concentración en azufre que en yeso y zonas con mayor concentración en yeso que en azufre (Fig. 16.3 y 16.4). Hay varias fases de cristalización del azufre. En la Fig. 16.4 la Zona A presenta una

composición de O: 9,76 %, S: 85,79 %, Ca: 4,45 %; y la Zona B de O: 57,05 %, S: 19,24 %, Ca: 23,71 %.

El azufre aparece principalmente como masas estratiformes y nodulares con texturas criptocristalinas. Los cristales euhedrales de azufre son muy escasos y se reducen a un crecimiento en poros y grietas. En estos cristales minoritarios se deducen diferentes formas cristalinas que pueden deberse a diferentes fases de formación, los cuales se describen a continuación.

Algunos cristales son toscos y redondeados (Fig. 16.5), con múltiples corrosiones superficiales. Suelen tener hábito algo aplanado, con el tercer pinacoide {001} como cara dominante, con {111} y {113} también bastante desarrolladas (Calvo Rebollar, 2003).

El cristal de azufre de la Fig 16.6 y 16.7 muestra un sistema cristalino formado por dos pinacoides, dos prismas y una bipirámide, el cual presenta una morfología alargada. En este contexto, las formas son {100}, {010}, {110} y {111}. Dicho cristal está separado por una línea diagonal irregular formada por una fractura corregida, desplazando así la parte más cercana a la terminación en el eje c (inferior derecha).

Mientras que los cristales de azufre de la Fig. 16.8 y 17.1 tienen un hábito bastante diferente, *equant* en lugar de alargado. La cara superior y las cuatro caras casi verticales en la imagen 17.2 pertenecen a los tres pinacoides que son perpendiculares a los tres ejes ortorrómbicos. Luego presenta dos prismas diferentes entre los pinacoides, y una bipirámide. Presenta una cara adicional en la parte izquierda, la cual pertenece a otro prisma (Interpretación, Fig. 17.2). La diferencia en el hábito entre ambos cristales podría indicar que se formaron en diferentes momentos y bajo condiciones distintas.

Estos niveles carbonato-evaporíticos con azufre presentan cementos con texturas poiQuitotópicas, circungranulares y sintaxiales de yeso. Se trata de mudstones con evaporitas y azufre nativo estratiforme.

De forma ocasional aparecen nódulos de azufre sobre niveles microconglomeráticos con escasa continuidad lateral (Fig. 17.3). Estos niveles detríticos están formados por cuarzo monocristalino (150-500 μm) y policristalino (500 μm – 1 mm), cristales de calcita (200-750 μm), fragmentos de roca carbonática (1 mm – 1 cm), cherts (Fig. 17.4) y pequeños cristales de feldespato (microclina) muy poco frecuentes (<1%). La mayor parte del carbonato presente es de tipo dolomítico. Están compuestos por matriz de cuarzo y feldespatos reemplazada por carbonatos (micrita). Estos nódulos quedan sellados por una capa micrítica (mudstone), que en ocasiones presenta terrígenos de cuarzo y calcita (125 μm). Dichos nódulos de azufre engloban cristales de cuarzo monocristalino y fragmentos

de rocas carbonáticas, lo que indica que dichos nódulos son posteriores al depósito detrítico. Además de cemento poiquilotópico de yeso, también presentan cemento silíceo y cemento circungranular de calcita (microesparita).

Sobre el primer paquete con azufre (nivel 1) se encuentran dos estratos de paraconglomerado oligomítico. El esqueleto está compuesto por fragmentos de roca carbonática en su gran mayoría (calizas y dolomías), granos de cuarzo monocristalino y policristalino (angulosos), cristales de calcita y dolomita (muy abundante) y cherts. Presenta matriz diagenética de illita (epimatriz) y matriz micrítica (abundante). Se producen varias fases cementantes: cemento esparítico de tipo circungranular, en parches y en mosaico y cemento poiquilotópico de yeso.

Estos conglomerados presentan un gran contenido fósil, destacando: radiolas de equínidos (225 μm), gasterópodos, algas rodoíceas (750 μm – 1 mm), briozoos (1 mm) y foraminíferos planctónicos de la familia *Globigerinidae*. La presencia de foraminíferos se concentra en determinados puntos, junto con fragmentos carbonatados, por lo que en realidad se trata de fragmentos de roca carbonatada con límites difusos (Fig. 17.5). La presencia de parches de esparita nos indica que había un aloquímico que se ha disuelto, dando paso a la cristalización de esparita. El carbonato micrítico autigénico envuelve, separa y cementa clastos. La roca se encuentra fuertemente dolomitizada, generalizándose la presencia de cristales rómbicos de dolomita.

De forma puntual aparecen zonaciones concéntricas de óxidos de hierro con yeso y azufre. El interior de los nódulos está ocupado por azufre y se sucede un recubrimiento yesífero y un halo de óxidos de hierro (Fig. 18.1). Esta roca se ha clasificado como una grauvaca lítica calcárea. Baja madurez mineralógica (fragmentos carbonatados).

El segundo paquete que presenta azufre (nivel 2) está compuesto por yeso, azufre y micrita, presentando la misma naturaleza que el primer paquete (nivel 1). Presentan varias fases de precipitación del yeso: yeso microcristalino (Fig. 18.2), yeso fibroso cementando fracturas, cemento poiquilotópico de yeso (rellenando poros), yeso fibroso sellando formaciones (Fig. 18.3) y yeso secundario por oxidación del azufre.

También aparecen microciclos de yeso-carbonato, formados por laminaciones carbonatadas (micrita) y evaporíticas (yeso). El yeso es de tipo microcristalino con cristales anhedrales y equigranulares entrelazados (500 μm). Matriz micrítica (ortomatriz) y cemento esparítico con textura circungranular y cemento poiquilotópico de yeso que engloba a la micrita, ocupando porosidad intergranular. Las laminaciones carbonatadas (mudstone) presentan ocasionalmente peloides (100-500 μm). También

presentan cristales de calcita dispersos en el yeso, que indica indicios de reemplazamiento.

La parte final de la unidad, está formada por paquetes margosos con pasadas carbonatadas y detríticas. Estos niveles detríticos están compuestos por cuarzo predominantemente monocristalino (250 μm – 1 mm) y policristalino (500-1200 μm), calcita, intraclastos micríticos (250-1200 μm), feldespatos (microclina, 125 μm) y un contenido fósil muy diverso: foraminíferos planctónicos de la familia *Globigerinidae*, foraminíferos bentónicos (500-750 μm), algas rojas (500-1000 μm), briozoos (400-500 μm), caparazones silíceos (600 μm) y nummulites (1,5 mm) (Fig. 18.4). También presentan glauconita y dolomita (50-100 μm). Presentan matriz micrítica y granostenida, con más de un 10% de clastos, por lo que se clasifican como packstone (rudstone).

Mientras que los niveles carbonatados están compuestos por cuarzo, calcita y dolomita (50-100 μm). Matrizsoportados, con matriz micrítica y cemento esparítico con textura en mosaico. Se clasifican como mudstone, ya que tiene menos de un 10 % de granos.

Unidad C

Análisis petrográfico centrado en niveles de chert y calizas laminadas. Las muestras de chert presentan laminaciones internas claras y oscuras. Se componen de más de un 90% de matriz micrítica, con valores inferiores al 10% de granos (matrizsoportado). Se trata de ritmitas (Fig. 18.5), que alternan carbonatos oscuros ricos en materia orgánica (granulometría más fina, invierno) y carbonatos de color claro (granulometría más gruesa, verano). Suelen presentar estructuras de escape (Fig. 18.6). Se trata de organismos carbonatados dentro de una matriz silícea (Fig. 18.7 y 18.8). Esta roca presenta una composición de C: 10,43 %; O: 55,24 %; Si: 22,03 % y Ca: 12,30 %.

Las calizas con laminaciones están compuestas por más de un 90 % de matriz micrítica y menos de un 10 % de granos (terrígenos), de cuarzo y calcita (más abundante ésta última), matrizsoportadas. Presentan un cemento esparítico con textura en mosaico. Suelen presentar una sucesiones de láminas oscuras y claras de carbonato (ritmita) con estructuras *flaser*. Presentan franjas más porosas con peloides (250-500 μm), ostrácodos, cuarzo monocristalino y fantasmas de otras estructuras preexistentes. Todo ello cementado por esparita microcristalina (10-20 μm). Calizas clasificadas como mudstones o pelmicritas.

Unidad D

En esta unidad se han analizado petrográficamente las calizas tableadas. Dichas calizas están compuestas por menos de un 10 % de cuarzos monocristalinos, cristales de calcita y fragmentos de roca carbonática; por un 10-15 % de matriz micrítica; por un 35-40 % peloides; y por un 40 % de cemento esparítico con textura en mosaico y en parches.

Dichas calizas se clasifican como pelesparitas, ya que están compuestas mayoritariamente por peloides (Fig. 17.8). Texturalmente varían de granosostenidas sin matriz (grainstone) a granosostenidas con matriz (packstone). Presentan gasterópodos totalmente reemplazados y cementados por esparita. También, muchos peloides aparecen disueltos y cementados por esparita.

A techo de la unidad, estas calizas están compuestas por más de un 95 % de matriz micrítica y menos de un 10 % de granos (cuarzo 25 μm , calcita 25 μm y gasterópodos). Presentan un cemento esparítico con textura en mosaico (rellenando huecos) y una porosidad muy baja. Se trata de mudstones.

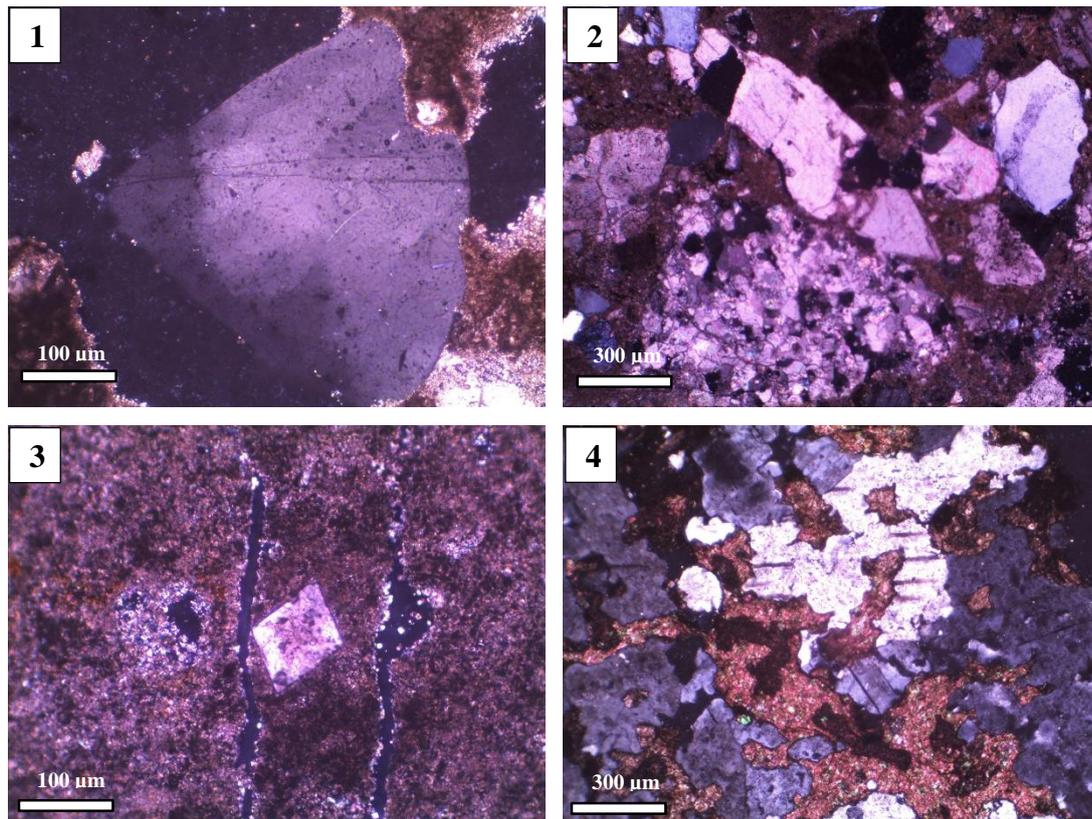


Fig. 15. Microfotografías bajo microscopio óptico en nicols paralelos (np) o cruzados (nx). 1) Muestra A Teja 2. Cristal de cuarzo en matriz micrítica (nx). 2) A Teja 4. Cuarzo monocristalino y policristalino, calcita y fragmentos de roca carbonatada (nx). 3) B Teja 4. Cristal de dolomita (nx). 4) B Teja 7. Yeso con exfoliaciones enfatizadas por relictos de azufre y masas de azufre criptocristalino (nx).

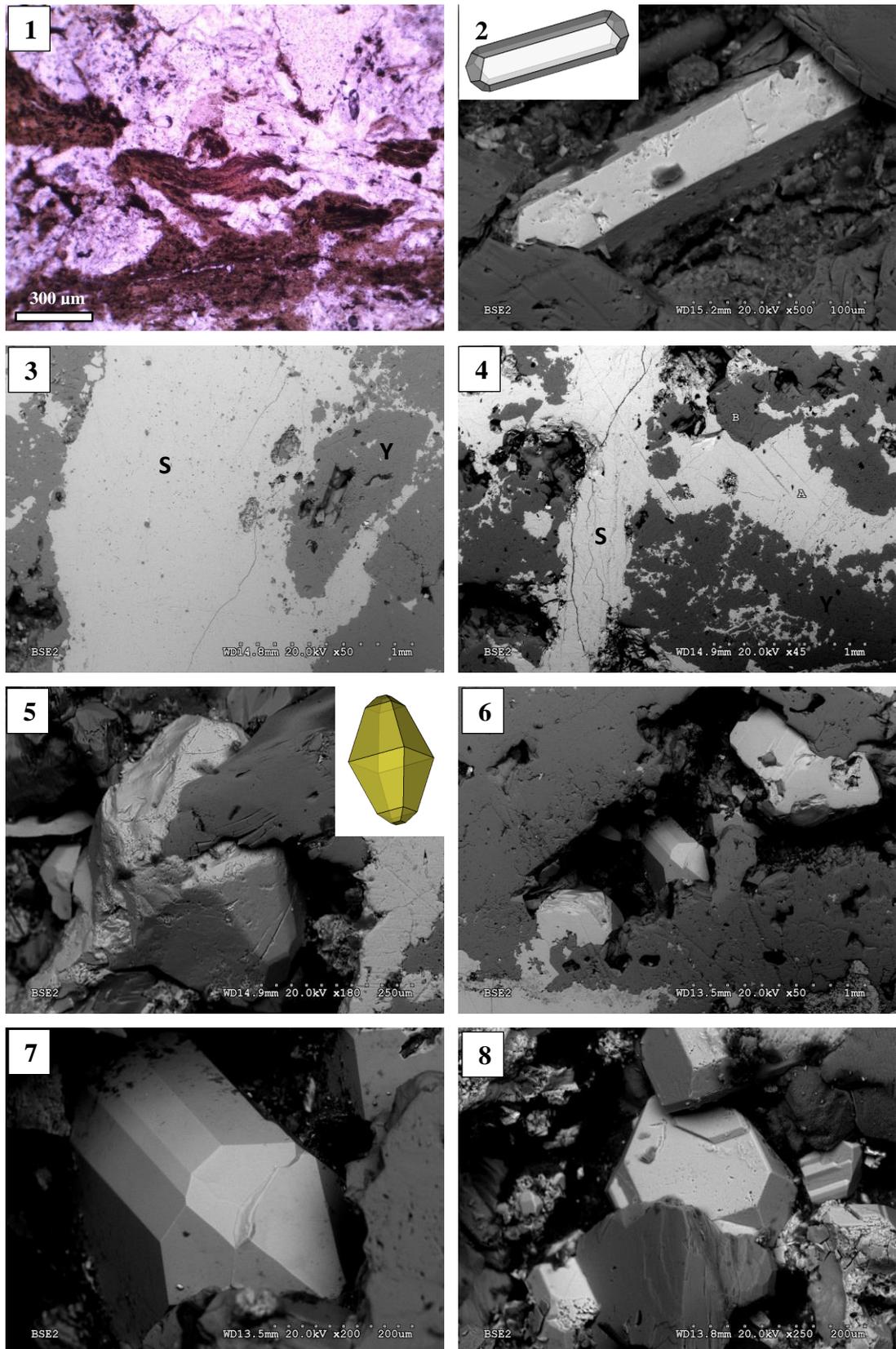


Fig. 16. 1) B Teja 7. Yeso microcristalino y azufre orientado según la estratificación (np). 2) Teja S-02. Cristal ortorrómbico de celestina junto a su modelo 3D (Fuente: Mindat). Con 33,04% en Sr. 3) B Teja 7. Azufre (S) y yeso (Y). 4) Teja S-02. Azufre (S) y yeso (Y) Zona A- C: 26,95%, O: 7,13%, S: 62,68%, Ca: 3,25%; Zona B- C: 11,60%, O: 50,43%, S: 17,01%, Ca: 20,96%. 5) Teja S-02. Cristal tosco y redondeado de azufre junto a su modelo 3D (Fuente: Mindat). 6 y 7) B Teja 7. Cristal de azufre en yeso. Cristal formado por dos pinacoides, dos prismas y una bipirámide. 8) B Teja 7. Cristales de azufre en yeso.

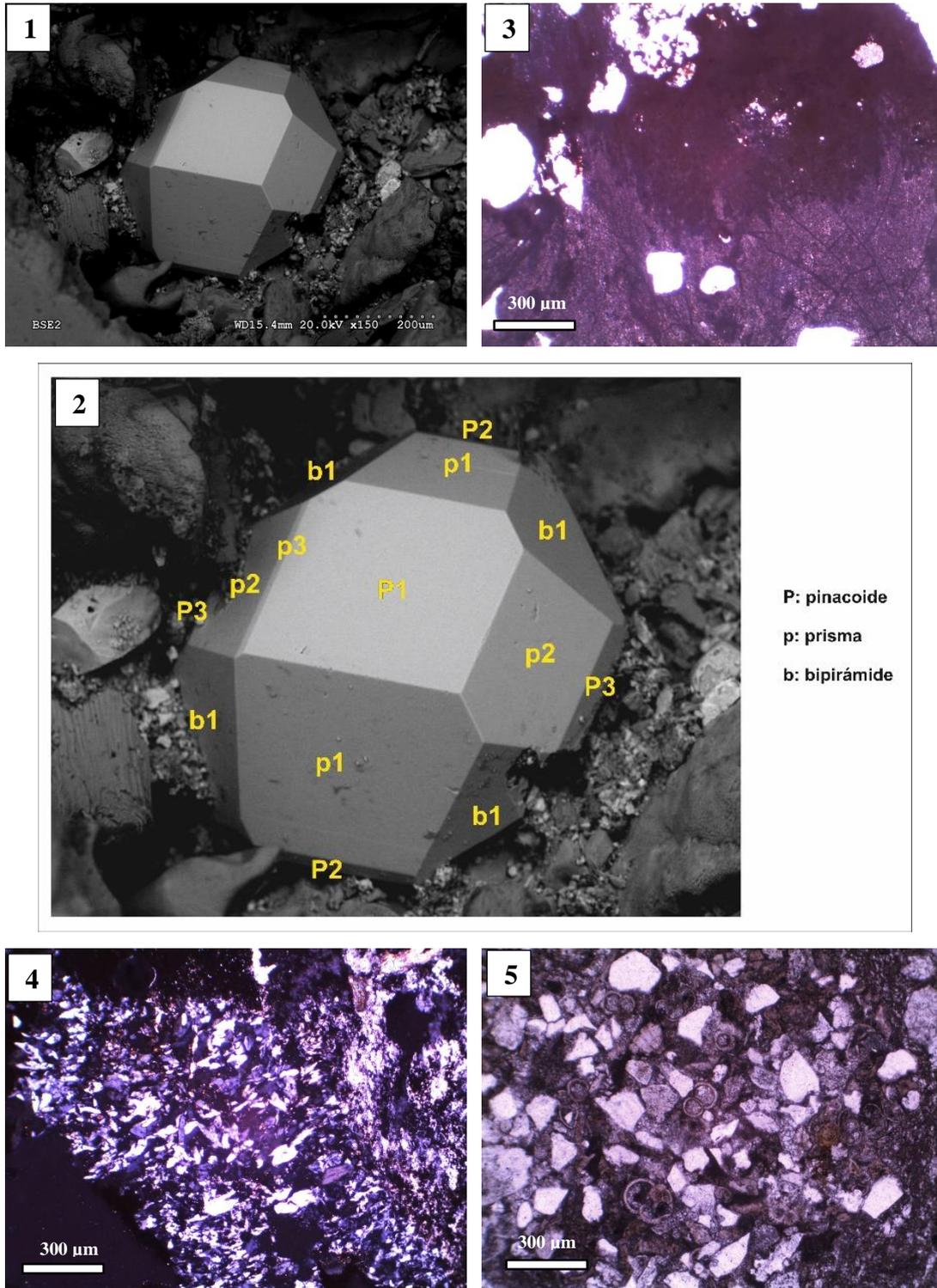


Fig. 17. Microfotografías bajo microscopio óptico en nicoles paralelos (np) o cruzados (nx) e imágenes MEB 1) Teja S-02. Cristal de azufre equant sobre yeso. 2) Interpretación del cristal anterior. Compuesto por tres pinacoides, dos prismas y una bipirámide. 3) B Teja 8. Nódulos de azufre (np). 4) B Teja 8. Chert (nx). 5) B Teja 10. Concentración de foraminíferos planctónicos dentro de un fragmento carbonatado con límites difusos (nx).

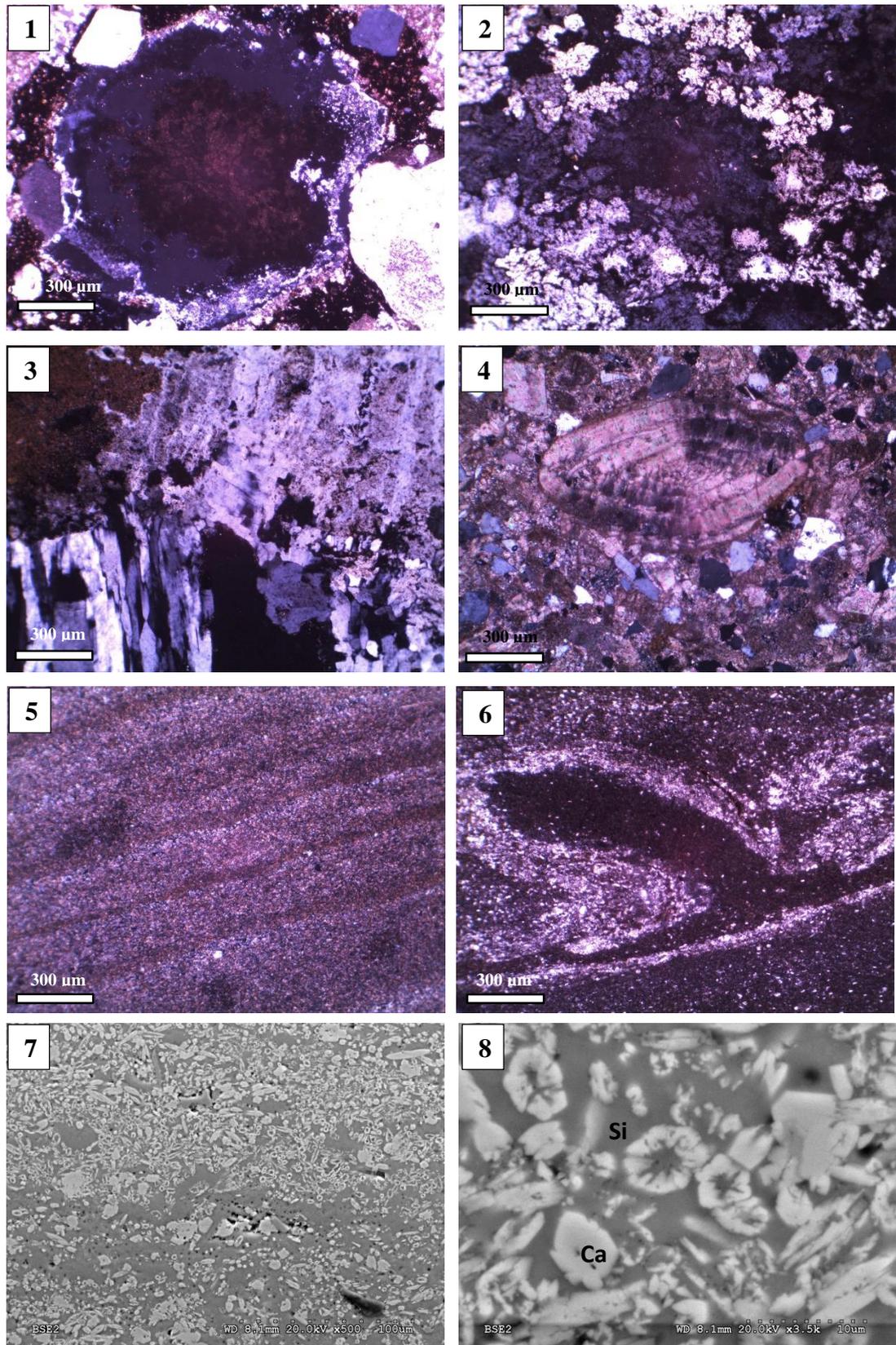


Fig. 18. Microfotografías bajo microscopio óptico en nicols paralelos (np) o cruzados (nx) e imágenes MEB 1) Muestra B Teja 10. Nódulo de azufre recubierto por yeso secundario y un halo de oxidación (nx). 2) B Teja 14. Yeso microcristalino (fase 1) (nx). 3) B Teja 14. Límite entre micrita-yeso microcristalino primario (1ª fase)-yeso secundario fibroso (3ª fase) (nx). 4) B Teja 21. Nummulite (np). 5) C Teja 5. Ritmitas (nx). 6) C Teja 5. Estructuras de escape (np). 7 y 8) Muestra C Teja 5. Muestra de chert estratificado. Organismos carbonatados (Ca) en masa silícea (Si).

4.5. Litofacies

Aquí se sintetizan las litofacies reconocidas en las diferentes unidades de las columnas levantadas, por su mineralogía. Los principales minerales detríticos que se encuentran a lo largo de la serie son el cuarzo, tanto en formas monocristalinas y policristalinas, feldespatos (microclina) en muy baja cantidad y fragmentos de roca carbonática (calizas y dolomías). En cuanto a los minerales no detríticos destacan el yeso, el azufre, la dolomita y la calcita. La celestina está presente en todos los tipos de yeso junto con azufre. La materia orgánica y los niveles carbonosos (lignito) son comunes en las muestras de yesos, carbonato y margas inferiores. A continuación se indican las principales litofacies presentes en el área de estudio.

4.5.1. Turbiditas

Formadas por paraconglomerados polimícticos decrecientes (geometría tabular) y areniscas que alternan con sedimentos finos de origen intracuencial (lutitas y carbonatos). Estos materiales clásticos extracuenciales proceden de los materiales del Tortoniense marino, del Jurásico y del Cretácico que bordean la cuenca. Se distinguen depósitos de grano muy grueso (*debris flow*) matrizsoportados, grueso y fino (compuestas por arenas muy finas, limos y arcillas masivas). Estas litofacies se encuentran en la Unidad A.

4.5.2. Laminites (microciclos)

Se trata de rocas sedimentarias formadas por capas muy finas, en este caso, por la alternancia de yeso y carbonato en láminas (200 μm – 10 mm de espesor). Los estratos formados por la acumulación de *laminites* tienen un espesor centimétrico. Estas litofacies suelen estar afectadas por *microslumps*.

Las láminas de carbonato están formadas por agregados dolomíticos y calcíticos de morfología subesférica, que varían desde algunos micrómetros (25 μm , dolomicrita) a algunas centenas de micrómetros (750 μm , dolomicrosparita). Las texturas de los agregados son peloidal, masiva y laminada.

Las láminas de yeso exhiben varias texturas cristalinas. La más común es la microgranular o *cumulate*, en la que el tamaño de los cristales varía de 10 a 50 μm . Otras texturas comunes son la subeuhedral o “*bottom-nucleated*” con cristales maclados o no y desarrollo vertical de los cristales, la microlenticular con desarrollo horizontal siguiendo la estratificación y la microselénítica. Algunas láminas de yeso y carbonato presentan texturas clásticas.

Según Ortí *et al.* (2014) en la Unidad Yesífera de Las Minas hay 4 tipos de *laminites*, dependiendo de la distribución de los carbonatos y yesos:

- Tipo a: Alternancia de láminas de yeso y delgadas separaciones ($<200\ \mu\text{m}$) de carbonato.
- Tipo b: Alternancia de láminas de carbonato y yeso muy regulares.
- Tipo c: Sucesiones de láminas de yeso-carbonato solamente, siendo el carbonato más frecuente a base, aunque también aparece a techo.
- Tipo d: Sucesiones de láminas de carbonato que llevan cristales de yeso precipitados intersticialmente.

En la Cuenca del Cenajo también se dan los cuatro tipos de *laminites* anteriores, siendo más frecuentes el tipo a y c.

4.5.3. Yeso primario y sinsedimentario

Laminaciones de yeso selenita

Estas litofacies están constituidas por depósitos estratiformes de yesos con tamaños superiores a los 2 mm e inferiores a 8 cm de altura, de crecimiento “in situ”. Estos cristales de yeso han crecido sobre un fondo sedimentario y bajo una lámina de agua, con crecimientos en competencia. Se disponen con estratificaciones rectas y onduladas. Se observan marcas de disolución en la parte superior de los cristales. El crecimiento de estos cristales de yeso se produjo en unas condiciones de salinidad estables y a una profundidad del agua baja. Estas litofacies son poco comunes en el área de estudio y aparecen de forma ocasional en la Unidad B.

Yeso laminado

Estas litofacies se componen de capas algo irregulares de cristales, con una variable proporción de matriz micrítica. Los cristales presentan un tamaño arena ($< 2\ \text{mm}$) y se trata de gipsiarenitas con aspecto laminado. Estas litofacies reflejan el crecimiento no competitivo y no orientado de cristales de yeso, en la interfase agua-sedimento o justo debajo de ella (Ortí *et al.*, 2014). Presentan un espesor de capa de 10-15 cm y cambios laterales a otras facies. Contienen una baja proporción de granos no yesíferos (cuarzo, carbonatos). Dichas litofacies se dan en la parte alta de la Unidad B.

Yeso lenticular intersticial

Litofacies constituidas por cristales de hábito lenticular, individualizados y formando agregados (tipo “Rosa del Desierto”) dentro de materiales margosos. Presentan un tamaño de cristal que va de 1 cm a 5 cm, llegando a forma agregados de hasta 30 cm de

longitud. Aunque suele tratarse de una litofacies sinsedimentaria, en ocasiones puede ser diagenética tardía. Presentes en margas a lo largo de la zona intermedia de la Unidad B.

4.5.4. Otras litofacies yesíferas

Yeso alabastrino

Se dan en agregados microcristalinos constituidos por cristales finos y con aspecto equigranular. Los cristales son anhedrales y ofrecen un aspecto fibroso. Estas litofacies se dan en el Trías.

Yeso diagenético (después del azufre)

Estas litofacies tienen varias texturas. Se dan como cristales gruesos de color oscuro y como recubrimientos peliculares cristalinos alrededor de los nódulos de azufre. Estos recubrimientos se han formado por la oxidación de los nódulos de azufre a yeso secundario, en un proceso diagenético muy tardío (Gimeno *et al.*, 1994). Esta oxidación progresa gradualmente desde el borde externo del nódulo hacia el interior, llegando incluso a reemplazar por completo el nódulo de azufre (Fig. 19.1). Este yeso secundario nodular suele aparecer como “pseudorosas del desierto” (Fig. 19.2). Estas litofacies se producen en cualquier tipo de roca que aloje azufre, en la que sustituye masas irregulares de azufre y también da lugar a venas de relleno.

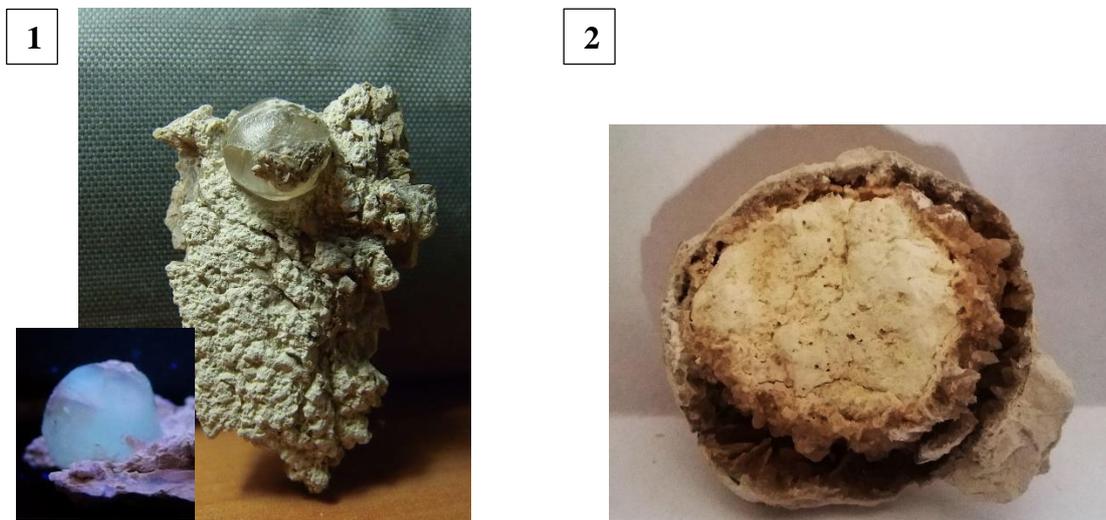


Fig. 19. 1) Nódulo totalmente reemplazado por yeso, el cual presenta fluorescencia bajo luz UV de onda larga. 2) Nódulo de azufre con recubrimiento de yeso secundario con morfología de “pseudorosa del desierto”.

Cemento yesífero

Estas litofacies se presentan como texturas poiquilóticas de grano grueso, como grandes cristales agrupados a lo largo de planos de fractura y como yeso fibroso rellenando discontinuidades. En ocasiones aparecen como cristales anhedrales cementando gypsiarenitas.

4.5.5. Azufre nativo

El azufre se da principalmente como nódulos que van de <1 a 10 cm de diámetro, de morfología discoidal (con el eje mayor subhorizontal) o esferoidal, que han crecido desplazando láminas no litificadas de yeso primario y carbonato. Estos nódulos se agrupan en horizontes estratificados y como se ha comentado anteriormente, suelen presentar recubrimientos de yeso secundario diagenético (Fig. 20.1).

También suele aparecer de forma estratiforme asociado a yeso fibroso secundario (Fig. 20.2) y como microcristales disseminados en estratos de yeso selenita. Ocasionalmente aparece de forma macrocristalina en cavidades, con diferentes coloraciones (amarillo y rojo) (Fig. 20.3). Puntualmente, estos azufres macrocristalinos presentan una estructura lenticular original del yeso al que reemplaza (Fig. 20.4).

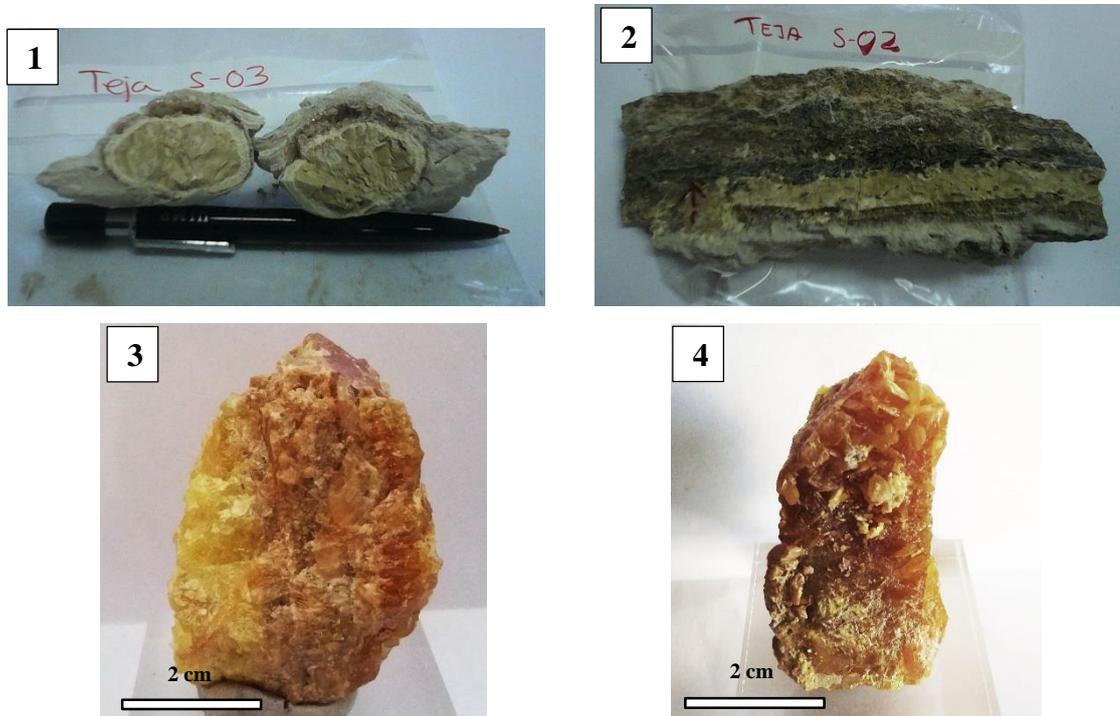


Fig. 20. 1) Nódulos de azufre con brillo mate y recubrimiento cristalino de yeso secundario. 2) Azufre nativo estratiforme en yeso laminado. 3) Muestra de azufre macrocristalino con coloraciones amarillas y rojas. 4) Muestra de azufre macrocristalino pseudomórfico de yeso (presenta cristales lenticulares).

4.5.6. Chert

Aparecen frecuentemente en el seno de niveles diatomíticos. Se presentan como cherts grises macronodulares (de hasta 40 cm de longitud) y cherts negros o melados (Gimeno *et al.*, 1994) con morfologías de subesféricas a alargadas a lo largo del plano de estratificación (<1 a 10 cm de longitud). También se presentan de forma estratiforme (de hasta 50 cm de potencia) compuestas por láminas oscuras y claras (se asemejan a porcelanitas) de <1 mm a algunos cm de espesor. Estos cherts estratiformes aparecen en la parte superior de la unidad diatomítica (Unidad C), y son más abundantes a partir del nivel *slumpizado*.

4.5.7. Lutitas organógenas y materia orgánica

Son poco comunes en el área de estudio y aparecen principalmente en los niveles margoso-evaporíticos. Se encuentran en forma de fragmentos de color oscuro y muy deleznable, asociadas a niveles carbonosos (lignito). La materia orgánica indica episodios de meromixis (estratificación lacustre).

4.5.8. Diatomitas

Potentes depósitos silíceos con fuerte continuidad lateral formados por la acumulación de caparzones silíceos de diatomeas. Se presentan como láminas delgadas de baja densidad y con una gran porosidad. Aparecen como láminas más claras (bajo contenido en materia orgánica) y más oscuras (alto contenido en materia orgánica). Albergan gran contenido fósil (peces, mamíferos, roedores) y en ocasiones pequeños clastos angulosos de cuarzo y fragmentos líticos. Estos depósitos se asocian a regiones frías, ya que el desarrollo de estos organismos se ve favorecido a bajas temperaturas. Estas diatomitas constituyen la Unidad C, apareciendo ocasionalmente en la Unidad D como estratos de pequeño espesor.

4.5.9. Ritmitas

Formadas por una alternancia de niveles carbonatados de color claro (pobres en materia orgánica, verano) y de color oscuro (ricas en materia orgánica, invierno). Son conocidas como varvas lacustres. Estas ritmitas se dan en la unidad carbonatada superior (Unidad D), aunque también están presentes en las diatomitas de la Unidad C.

4.6. Geoquímica

Se realizaron estudios isotópicos de 3 muestras de sulfato (2 muestras de yeso Triásico y una de yeso fibroso) y de 6 muestras de sulfuros. En el estudio isotópico de los sulfuros y sulfatos quedan involucradas las razones isotópicas $\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$.

Muestras	Sección	Litofacias	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$
Teja S-01	Unidad B	Ovoide de azufre entre yesos fibrosos	-2,6	
Teja S-05	Unidad B	Esferoide de azufre	-4,6	
Teja S-05	Unidad B	Esferoide de azufre. Solo envuelta exterior	-11,6	
Teja S-04	Unidad B	Nódulo de azufre. Solo núcleo	-7,8	
Teja S-03	Unidad B	Nódulo de azufre. Solo núcleo	-4,9	
Teja S-02	Unidad B	Azufre en nivel estratiforme	-6,3	
Trias-01	Triásico	Yeso rojo	13,7	11,62
Trias-02	Triásico	Yeso rosa alabastrino	13,9	10,61
Teja S-01	Unidad B	Yeso fibroso	-2,5	12,43

Tabla 2. Composición isotópica de muestras de yeso y azufre nativo.

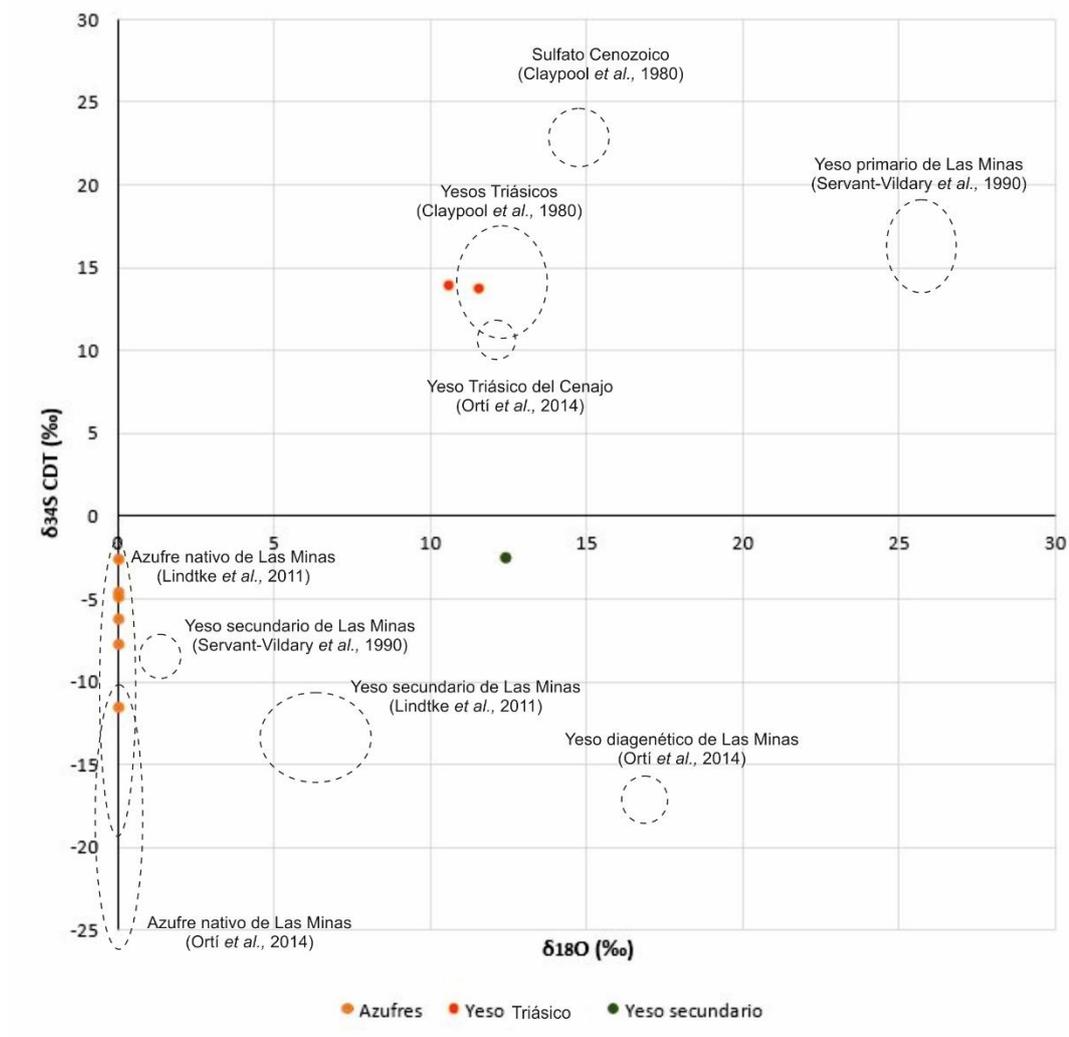


Fig. 21. Representación de los valores isotópicos de oxígeno y azufre en muestras de yeso Triásico y secundario y azufre nativo del Cenajo. Los resultados obtenidos (puntos) se relacionan con los datos de otros estudios (nubes de puntos en línea discontinua).

Los valores isotópicos obtenidos (Tabla 2) para los yesos Triásicos (13,7 ‰ y 13,9 ‰ para $\delta^{34}\text{S}$ y 10,61 ‰ y 11,62 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$) coinciden con los obtenidos por Claypool *et al.* (1980) y Ortí *et al.* (2014) en muestras tomadas en la periferia de la Cuenca del Cenajo (Fig. 21). Dichos valores de $\delta^{34}\text{S}$ para los yesos Triásicos exhiben un enriquecimiento en isótopos pesados.

Los yesos primarios de Las Minas muestran valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre 14 ‰ y 19 ‰ (Ortí *et al.*, 2014), los cuales sugieren que la sedimentación de dichos materiales tuvo lugar en un lago salino perenne poco profundo, a partir de una salmuera con señal isotópica marina triásica, fruto de la interacción y lixiviación de aguas continentales y materiales marinos de dicha edad, presentes en la región (Moragas, 2010).

Las muestras de azufre nativo (entre -11,6 ‰ y -2,6 ‰ para $\delta^{34}\text{S}$) y de yeso secundario (-2,5 ‰ para $\delta^{34}\text{S}$ y 12,43 ‰ de $\delta^{18}\text{O}$) muestran valores mucho más bajos de $\delta^{34}\text{S}$, que la secuencia de yeso primario de Las Minas de Servant-Vildary *et al.* (1990).

Los valores isotópicos obtenidos para el azufre del Cenajo se asemejan más a los obtenidos por Lindtke *et al.* (2011) para el azufre nativo de Las Minas. Mientras que los de Ortí *et al.* (2014) en Las Minas presentan valores más ligeros. En los metabolismos bacterianos se produce una utilización preferente de los isótopos ligeros que conlleva al enriquecimiento de estos isótopos en las fases precipitadas (y un enriquecimiento en isótopos pesados en las soluciones remanentes). Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ muestran una mayor concentración de isótopos ligeros, lo que sugiere una reducción de sulfatos a H_2S por acción bacteriana.

En la oxidación de sulfuros a sulfatos no se produce fraccionamiento isotópico y por lo general, se mantienen los valores iniciales de $\delta^{34}\text{S}$. Por lo tanto, el valor obtenido para el yeso secundario indica un enriquecimiento en isótopos ligeros de azufre, típico de los azufres nativos reducidos, lo que sugiere un origen a partir de ellos (oxidación). Los valores bajos de $\delta^{18}\text{O}$ del yeso secundario podrían ser explicados por la incorporación de oxígeno derivado de la evaporación de aguas de origen meteórico (Servant-Vildary *et al.*, 1990). Según Ortí *et al.* (2014), el yeso diagenético muestra los valores más bajos de $\delta^{34}\text{S}$ en cuanto a yesos se refiere, pero están al mismo rango que los que presentan azufre. Dichos valores pueden ser explicados por la incorporación en el yeso diagenético de azufre derivado de BSR (reducción bacteriana del sulfato).

5. Discusión

5.1. Correlación litoestratigráfica

Calvo y Elízaga (1985) ofrecen una sección completa de los materiales lacustres del Cenajo, subdividiéndolos en 5 facies. Estas facies son:

- Facies A: Secuencia granodecreciente conglomerático-arenosa, con niveles de conglomerado granodecrecientes en la base que pasan a una alternancia conglomerático-arenosa (estratos de 0,6-2 m de espesor) separados por lutitas finamente laminadas.
- Facies B: Areniscas canalizadas y lutitas, Niveles delgados de arenisca, con base erosiva ligeramente acanalada incluidos en lutitas, localmente con niveles conglomeráticos de hasta 20 cm de espesor. Hacia el techo aumento de las lutitas silíceas finamente laminadas, con niveles ricos en materia orgánica y cherts.
- Facies C: Calizas con niveles de arenisca y yeso. Se trata de calizas micríticas y arcillosas, con niveles finamente laminados y deformación *convolute* de pequeña escala, así como niveles de yeso finamente laminados. Citan igualmente la presencia de nódulos de azufre epidiagenéticos tanto en las calizas como en los yesos.
- Facies D: Depósito detrítico-calcáreo en facies de *slump*. Los depósitos inferiores de este evento corresponderían a una secuencia turbidítica.
- Facies E: Carbonatos y diatomitas laminados, en una secuencia monótona de más de 100 m de alternancias de margas silíceas, calizas silicificadas, etc., todas ellas finamente laminadas.

Si comparamos las unidades cartográficamente descritas en este estudio con las facies que describe Calvo y Elízaga (1985), las cuales se han comentado anteriormente, podemos observar relaciones directas. Como se ha comentado anteriormente, el paso entre la Unidad A y la Unidad B es gradual, por lo que el límite entre ambas unidades se ha colocado en un punto en el que los conglomerados y areniscas dejan de ser frecuentes, dando paso a materiales margosos y evaporíticos. Ambas unidades se han descrito para diferenciar una secuencia principalmente detrítica de otra margoso-evaporítica, pero realmente hay cambios laterales entre ellas (cambio lateral de facies). Esta unidad A coincide con las facies A, y la unidad B con las facies C de Calvo y Elízaga (1985). Las facies B corresponden al grupo de materiales que forman parte de la transición entre la unidad A y B. Las facies D corresponderían al depósito de *slump* dentro de la unidad C. Esta unidad C alberga tanto a los materiales diatomíticos como a los *slumpizados*. Las

facies E están compuestas por todos los depósitos diatomíticos y los niveles carbonatados, mientras que la unidad D aquí descrita sólo albergan las calizas tableadas blancas con gasterópodos del tramo final.

A grandes rasgos, la división cartográfica en unidades, realizada en este estudio, se puede considerar como una división principalmente litológica. La unidad A presenta materiales detríticos (conglomerados y areniscas); la unidad B, materiales margoso-evaporíticos con azufre; la unidad C, niveles de carbonatos y diatomitas; y la unidad D, compuesta por una unidad superior carbonata con gasterópodos.

La clasificación de facies de Calvo y Elízaga (1985) distingue unas facies entre los materiales detríticos basales y la serie margoso-yesífera con azufre. También distingue unas facies correspondientes a un evento sísmico, el cual dio lugar al depósito de *slump*. Dicho evento va acompañado de manifestaciones volcánicas (El Monagrillo). En cambio, en la división por unidades que aquí se da, se distingue una unidad carbonatada (unidad D) a techo de la secuencia, que marca el fin de la sedimentación lacustre. Esta unidad no aparece en la división por facies de Calvo y Elízaga (1985), pero sí en la de Calvo y Elízaga (1990). Esta nueva división se compone de 9 facies, las cuales se correlacionan en la Fig. 7 con las dos columnas litoestratigráficas levantadas junto a sus unidades cartográficas y con la de Ortí *et al.* (2014).

Tal y como se puede observar en la figura 22, las columnas litoestratigráficas aquí levantadas (Columna 1 y 2) se correlacionan perfectamente con la de Calvo y Elízaga (1990) y la de Ortí *et al.* (2014). Además, se puede observar como las unidades cartográficas aquí definidas coinciden con las facies que define Calvo y Elízaga (1990), agrupando varias de ellas. Se producen cambios laterales de facies, variando así el espesor de las unidades.

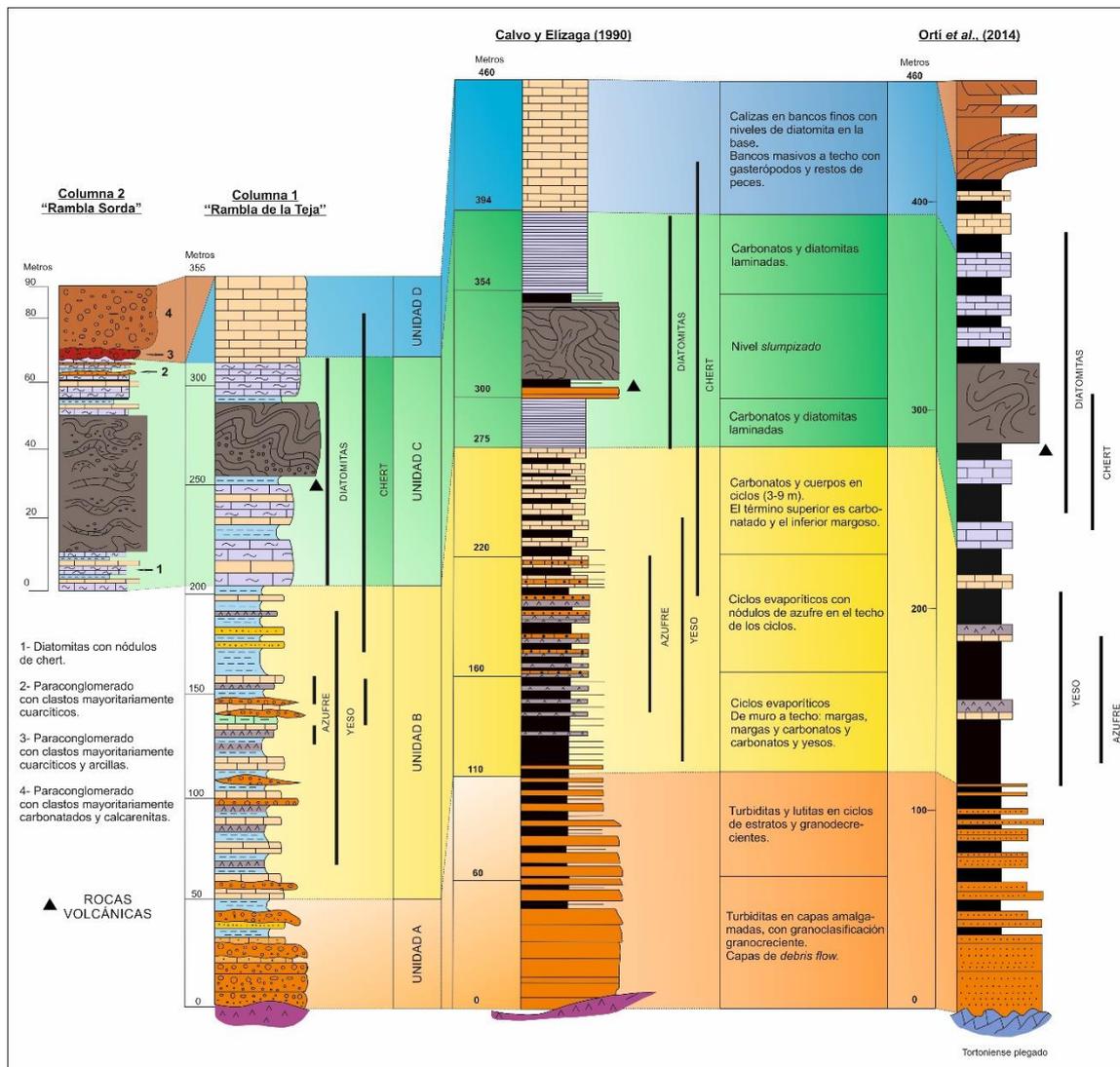


Fig. 22. Correlación de las columnas litoestratigráficas levantadas en la Rambla de la Teja y en la Rambla Sorda, y de las unidades cartográficas que se han descrito (Unidad A, B, C y D), con la columna de Calvo y Elizaga (1990) levantada en el Cenajo y sus 9 facies, y con la columna de Orti et al. (2014) de las Cuencas del Cenajo y Camarillas-Las Minas. En las columnas se señalan los niveles con azufre, yesos, diatomitas y cherts, y el nivel afectado por procesos volcánicos (rocas volcánicas, lamproítas). La columna de Orti et al. (2014) culmina con facies fluviales meandriformes (facies deltaicas tipo Gilbert) del Plioceno, las cuales no se observan en el área de estudio.

5.2. Modelo genético de los azufres

Generalmente, existen tres tipos principales de yacimientos de azufre elemental, los cuales están bien descritos por Gimeno (1994):

- **Yacimientos de tipo vulcanogénico.** Estos yacimientos corresponden en la mayor parte de los casos a precipitados de tipo directo en zonas de surgencia de gases volcánicos (solfataras), que se pueden formar tanto en ambientes subaéreos como subacuáticos. Para que dicho yacimiento se preserve es necesario una rápida tasa de acumulación del azufre, un medio geoquímico adecuado (reductor), un rápido

sellado por materiales impermeables, y no interaccionar con salmueras ricas en metales que pueden reaccionar con el azufre elemental.

- **Yacimientos de tipo bioepigenético.** Se trata de yacimientos producidos por la diagénesis tardía de los sedimentos. En este grupo se incluyen los yacimientos formados por transformación de sulfatos preexistentes, ya diagenetizados. Dentro de este grupo se distinguen dos subtipos de yacimientos, en función de las características de acumulación de sulfatos que constituye la preconcentración de azufre necesario. Estos subtipos son los yacimientos ligados al techo de domos salinos (yacimientos de tipo “*cap rock*”) y los tipos de yacimientos ligados a formaciones evaporíticas estratiformes no diapirizadas.
- **Yacimientos de tipo biosingenético.** Se trata de yacimientos producidos por la precipitación directa de azufre o por diagénesis precoz de los sedimentos sulfatados. En este grupo se incluyen los yacimientos que presentan evidencias estratigráficas y sedimentológicas de una precipitación directa de azufre en el medio acuoso o en la interfase agua-sedimento, y su acumulación en condiciones anóxicas, o bien de la rápida reducción del sulfato previa a la completa litificación del sedimento que lo contiene. Este tipo de yacimiento se da en medios subacuáticos, tanto lacustres como marinos y de transición, donde el aporte de azufre puede proceder tanto de aguas marinas como continentales, dándose como ión sulfato disuelto.

Meseguer Pardo (1924) atribuye que las mineralizaciones de azufre ya estaban totalmente formadas cuando sucedieron los procesos volcánicos. De esta forma se excluye la posibilidad de un origen volcanogénico, ya que al volcán del Cerro del Monagrillo se atribuye al Plioceno. Además, observando las columnas litoestratigráficas de Calvo y Elízaga (1990) y Ortí *et al.* (2014) se puede observar el punto en dónde se encuentran los eventos volcánicos, justo bajo el potente nivel *slumpizado*, muy por encima de los niveles ricos en azufre.

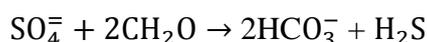
Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ sugieren claramente un origen por sulfato-reducción bacteriana. Por su aparición y textura tenemos dos fases: una diagenética temprana (azufres estratiformes) que se les atribuye un origen biosingenético (Ruckmick *et al.*, 1979), y otra diagenética tardía (nódulos de azufre) que se le atribuye un origen epigenético (Calvo y Elízaga *et al.*, 1990). Las litofacies de azufre estratiforme son poco comunes en el área de estudio y suelen aparecer entre láminas de yeso. La precipitación de este azufre se

produce bajo condiciones reductoras y está controlada por el tipo de sales presentes en la solución y su grado de saturación (Reolid *et al.*, 2010).

En el área de estudio, dominan las formas nodulares de azufre. Este azufre tiene un origen principalmente bioepigenético por substitución de los yesos preexistentes. En este proceso intervienen dos reacciones perfectamente descritas por Ortí (2010): 1) la reducción bacteriana del sulfato y su transformación en ácido sulfhídrico, y 2) la posterior oxidación de este ácido en azufre.

1) Sulfato-reducción bacteriana (BSR).

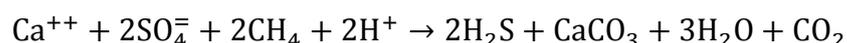
Esta reacción viene definida por la siguiente expresión:



Dicha reacción se produce en condiciones anaeróbicas por el metabolismo de bacterias *Desulfovibrio* sp. Se trata de una reacción exotérmica en la que las bacterias utilizan el ión sulfato disuelto en el agua como aceptor final de electrones en los procesos de respiración celular. Dichas bacterias oxidan (consumen) la materia orgánica presente generalmente en forma de hidrocarburos (CH_2O) y liberan gas sulfhídrico (H_2S).

Además, las bacterias sulfato-reductoras pueden consumir directamente el metano (CH_4) generado en las capas de sedimento situadas inmediatamente por debajo de los fondos anóxicos. Estas bacterias dejan de ser activas a temperaturas superiores a 80°C y su crecimiento suele estar limitado a valores de pH entre 5 y 9. Las aguas con hidrocarburos dispersos y sulfato cálcico disuelto producen altos niveles de actividad sulfato-reductora, aunque esta actividad se reduce o neutraliza en altas concentraciones de hidrocarburos.

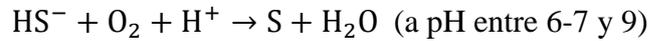
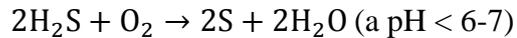
En este caso en particular, el sulfato utilizado en la sulfato-reducción bacteriana proviene de la disolución previa de sedimentos o rocas de sulfato cálcico (yeso o anhidrita). Además, se liberan abundantes iones Ca^{++} , los cuales precipitan en forma de carbonatos biogénicos (calcita y dolomita). La reacción de sulfato-reducción con precipitación asociada de carbonatos biogénicos viene definida por la siguiente expresión:



Estos carbonatos biogénicos reemplazan al yeso de las formaciones encajantes y pueden acompañarse de celestina por la liberación de Sr presente en dichos sulfatos. Es difícil distinguir estos carbonatos secundarios de los carbonatos primarios. Estas reacciones conllevan la creación de porosidad y permeabilidad, y una disminución de la potencia de los niveles que sufre este proceso (IGME, 1988).

2) Oxidación del SH₂ y formación de azufre nativo.

La segunda reacción necesaria para la formación de azufre nativo implica la oxidación del sulfhídrico previamente liberado en la sulfato-reducción bacteriana:

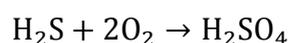


Este azufre generado se presenta en forma de nódulos, cuerpos lenticulares o masas microcristalinas dispersas en la roca sedimentaria. Esto explica la formación de nódulos de azufre y de microcristales dispersos en las evaporitas. También forman cavidades de azufre macrocristalino de diferentes coloraciones (amarillo y rojo), los cuales presentan morfologías lenticulares propias del yeso al que reemplaza (azufre pseudomórfico de yeso) (Fig. 21.2).

Reolid *et al.* (2010) realizaron un estudio sobre el enriquecimiento en elementos traza y tierras raras para las variedades de azufre amarillo y rojo, procedentes del yacimiento de Las Minas, pedanía de Hellín. En dicho estudio obtienen por EAN (análisis elemental) que el contenido en azufre de la variedad amarilla (99,83 %) es superior al de la roja (99,71 %). A partir del análisis geoquímico por ICP-masas advierten un enriquecimiento en elementos minoritarios y traza en el azufre rojo respecto al amarillo. El azufre amarillo presenta valores más altos para Ni, Cu, Sn, La y Ce. Sin embargo, destacan los valores mucho más altos en la variedad roja para el Zn, Sr, Pb y Mo. El enriquecimiento en elementos traza y tierras raras que muestra el azufre rojo respecto al amarillo es debido a las mayores concentraciones de estos elementos en la salmuera durante los episodios de crecimiento de la variedad roja, influyendo incluso en la velocidad de precipitación de dicho azufre.

Para que la anterior oxidación se produzca con intensidad y origine depósitos de azufre importantes, es necesario retener previamente el sulfhídrico en el sedimento, sin que escape a la masa de agua libre. Las condiciones por las que este sulfhídrico es finalmente oxidado residen en su puesta en contacto con aguas subterráneas de origen meteórico cargadas en O₂. Otros autores como Ruckmick *et al.* (1979) admiten que en condiciones anaerobias el H₂S es oxidado a azufre elemental por un exceso de ión sulfato.

Según Pierre and Rouchy (1988), una oxidación excesiva del H₂S por las aguas meteóricas impide la acumulación del azufre nativo, llevando por el contrario a la formación de ácido sulfúrico (baja el pH):



Esta formación de ácido sulfúrico provoca el ataque a los carbonatos (tanto los primarios como los biogénicos) que se presentan asociados a sulfatos, y su reemplazamiento por una generación de sulfatos cálcicos diagenéticos (yeso secundario). De esta forma, el yeso reemplaza azufre y carbonatos:



Esta reacción es la que genera la oxidación del azufre, formando yeso diagenético como recubrimiento de los nódulos de azufre (Fig. 20.1). Esta oxidación se produce desde el exterior hacia el interior del nódulo, llegando incluso a reemplazar por completo dicho nódulo de azufre (Fig. 20.2). Se trata de un proceso diagenético más tardío que puede estar relacionado con el inicio de la exhumación de la cuenca. Este yeso diagenético es muy frecuente en el área de estudio asociado a los niveles nodulares de azufre. Estas generaciones secundarias de sulfato (yeso) presentan características isotópicas diferentes (bajos valores de $\delta^{34}\text{S}$) a los sulfatos primarios (Ortí, 2010).

Las dolomitas están asociadas a azufres biogénicos y presentan unas texturas acordes con una formación por sulfato-reducción bacteriana (Bellanca *et al.*, 1989). Este hecho queda refutado por la presencia de bacterias fosilizadas en las muestras de dolomicritas.

5.3. Interpretación paleoambiental

Tal y como se ha expresado anteriormente, las cuencas formadas y rellenadas durante el Neógeno superior se disponen asociadas a sinformas prelacustres limitadas por fracturas. Este hecho expone estructuras de *semigraben*. La evolución tectónica de esta cuenca está condicionada por los procesos halocinéticos del Trías, los cuales tienen lugar durante las sucesivas etapas de relleno, interviniendo de esta forma en la configuración interna de la cuenca (plegando y verticalizando los materiales miocenos continentales).

El relleno de la cuenca no es homogéneo. Elízaga (1990) distingue por lo tanto varias etapas de relleno:

Etapas I. Corresponde a los sedimentos más antiguos de la cuenca y están formados por materiales extracuencales siliciclásticos heredados de materiales del Tortonense marino, del Jurásico y del Cretácico (calizas, dolomías y cuarcitas). Estos materiales aparecen depositados como facies turbidíticas alternando con sedimentos finos (lutitas y carbonatos). Inicialmente se disponen de forma granocreciente (medio aluvial, *debris flow*) y posteriormente pasan a estratos granodecrecientes (medio fluvial). Estos

materiales proceden de la erosión de abanicos aluviales situados alrededor de la cuenca lacustre. Esta etapa corresponde con los materiales que forman la Unidad A.

Etapa II. Se caracteriza por la sedimentación de al menos dos ciclos evaporíticos. El techo del último ciclo se depositó durante el final del Tortoniense y el principio del Messiniense. Estos ciclos están constituidos por margas, con pequeñas pasadas de areniscas (turbiditas), algunos niveles de carbonatos dolomitizados, y a techo, capas carbonatadas decimétricas que culminan en capas evaporíticas (yesos) de espesor decimétrico. Estos materiales son característicos de una etapa hipersalina, en la que se llegó a momentos muy cercanos a la desecación lacustre. Por este hecho, se le asigna al techo de esta etapa la edad del tránsito Tortoniense-Messiniense. En esta etapa se formaron los materiales de la Unidad B.

En esta etapa tiene lugar una alta productividad de carbonato y un escaso aporte detrítico en lagos someros ligeramente salinos. Esto lleva asociado una alta productividad de materia orgánica, cuya degradación en el fondo conllevaría un alto consumo de oxígeno, que junto a una mala circulación de las aguas, derivaría en condiciones euxínicas en el lecho del lago. En estas condiciones, la degradación de la materia orgánica se realiza por medio de bacterias sulfo-reductoras que favorecen la precipitación de azufre. Aunque el principal proceso de formación de azufre es por la sulfo-reducción bacteriana de yesos, precipitación bioinducida (Reolid *et al.*, 2010).

Según Reolid *et al.* (2010), la salinidad del agua llega en un determinado momento a exceder los requerimientos ecológicos de las bacterias, cesando de este modo la precipitación de azufre e iniciándose la precipitación de yeso (para el caso de azufre biosingénico). Nuevos episodios de inundación (fluvial o marina) reducen la salinidad produciendo un nuevo incremento del fitoplancton (bacterias sulfo-reductoras) y la repetición de todo el proceso, siempre que se diesen condiciones reductoras en la interfase agua-sedimento. Esta repetición del proceso explica la alternancia de yesos (nivel lacustre bajo) y azufre y carbonatos (nivel lacustre alto).

Condiciones oxidantes posteriores, disuelven carbonatos y oxidan el azufre nativo generando así yesos diagenéticos.

Etapa III. Se caracteriza por una sedimentación en ciclos margoso-carbonatados, finamente laminados de 4 a 8 m de potencia. Estos ciclos comienzan con margas masivas y laminadas, a las que se van intercalando niveles diatomíticos. Hacia la mitad de esta etapa comienzan a depositarse los primeros niveles diatomíticos, hecho que demuestra las máximas cotas de profundidad del lago. Estos niveles diatomíticos se van haciendo

más frecuentes hacia techo, por lo que el espesor creciente de estos materiales diatomíticos indicarían que la columna de agua era cada vez mayor. Ocasionalmente aparecen niveles más frecuentes y potentes de carbonatos, indicando así tendencias de somerización (ciclos carbonáticos de retracción).

Estos ciclos quedan interrumpidos bruscamente por un evento de rotura o megadeslizamiento (*megaslump*), al cual se le atribuye un origen sísmico. Este nivel de rotura está acompañado por manifestaciones volcánicas de tipo lamproítico. Este evento marca una línea de tiempo que ha servido para separar dos grandes unidades cartográficas: Unidad Inferior Cenajo (engloba las tres primeras etapas) y la Unidad Superior Camarillas (engloba las dos siguientes etapas). Se producen relaciones eventuales entre actividad volcánica lamprítica y mayor proliferación de diatomitas, ya que la mayor acumulación de frústulas de diatomitas coincide con la actividad del aparato volcánico del Cerro del Monagrillo (Gimeno, 1994). Esta etapa incluye los materiales inferiores de la Unidad C.

Etapa IV. Se caracteriza por una resedimentación de los materiales, es decir, los materiales que forman parte del *megaslump* propiamente dicho. Estos materiales resedimentados de 35-40 m de potencia, se formaron por una inestabilidad de los materiales que formaban parte de la cuenca propiciada por un evento sísmico. Se trata del nivel *slumpizado* de la Unidad C.

Etapa V. Esta etapa continúa con el depósito de ciclos diatomítico-carbonatados similares a los de la etapa III. A techo, se suceden con mayor frecuencia ciclos de somerización (retracción), acabando con un depósito carbonatado superior que marca las fases finales de somerización de la cuenca. Esta etapa termina con un tránsito de facies lacustres, de plataforma, a facies más marginales. Marca los materiales finales de la Unidad C y los materiales que integran la Unidad D.

Etapa VI. Se trata de la última fase en la sedimentación de la cuenca, representada por facies fluviales o deltaicas. Las facies fluviales están constituidas por canales rellenos, de alta sinuosidad (meandros), y sus correspondientes facies de inundación. Las facies deltaicas corresponden a complejos deltaicos tipo Gilbert. Estos materiales están presentes en la parte más superior de la Rambla Sorda, descritos y caracterizados en la Columna litoestratigráfica 2, los cuales se disponen de forma discordante a los depósitos inferiores.

6. Conclusiones

La Cuenca del Cenajo se compone de materiales detríticos a base, seguidos de ciclos evaporíticos con azufre, sobre los que se suceden ciclos de diatomitas y carbonatos (ciclos de somerización) que culminan en una unidad carbonatada superior. La cuenca queda colmatada por materiales fluviales (conglomerados y calcarenitas), interpretados como sistemas deltaicos tipo Gilbert. Los materiales detríticos situados a base, indican que se trata de zonas marginales de la cuenca, ya que son producto de la erosión de abanicos aluviales próximos a ella.

Los resultados obtenidos de la composición isotópica de sulfuros (azufres) y sulfatos (yesos) coinciden perfectamente con los resultados obtenidos por otros autores. La composición isotópica de la muestra de yeso secundario indica que el sulfato deriva principalmente del reciclado químico de evaporitas triásicas. El estudio petrológico y geoquímico de los azufres (valores bajos de $\delta^{34}\text{S}$ que van de -11,6 ‰ a -2,6 ‰) sugiere un origen biogénico por sulfato-reducción bacteriana. Los niveles con azufre están asociados a las evaporitas y son de tipo: estratiforme (con textura cripto-cristalina) y nodular. Estos azufres aparecen mayoritariamente como azufres nodulares, y minoritariamente como azufres estratiformes. El azufre estratiforme se forma en una fase diagenética temprana (biosingenéticos), mientras que el azufre nodular se forma en una fase diagenética tardía (bioepigenético). Hay yesos primarios interestratificados con carbonatos y yesos secundarios relacionados con procesos de oxidación del azufre. Este yeso secundario se formó en una fase diagenética muy tardía. Por lo tanto, estos ciclos de carbonatos-evaporitas con azufre se forman en sucesivas etapas de desecación-inundación de la cuenca.

La dolomita con texturas cristalinas se formaron en una fase diagenética temprana (dolomitizaciones), y está asociada a estos niveles evaporíticos y azufres biogénicos. El análisis textural de estos materiales indica que también pudo formarse por sulfato-reducción bacteriana. La presencia de celestina en los niveles evaporíticos se debe a que el catión Sr sustituye al Ca en la red cristalina de los sulfatos, en una fase diagenética tardía (altas salinidades y bajas temperaturas).

Las diatomitas posteriores indican un aumento de la columna del agua del lago (mayor profundidad). La aparición de sucesivos niveles carbonatados se asocia a fases somerizantes. El nivel de ruptura (*slump*) presente en el seno de estos materiales diatomíticos genera un depósito de materiales resedimentados. Dicho nivel de ruptura ha

sido asociado a cierta actividad sísmica (terremotos), produciendo la inestabilidad de los materiales sedimentados.

7. Conclusions

Cenajo Basin consists of a sequence of detrital sediments, followed by sulfur-bearing evaporite cycles and diatomite and carbonate cycles (shallowing cycles) overlaid by an upper carbonate Unit carbonated. The basin is finally filled by fluvial materials (conglomerates and calcarenites) interpreted as Gilbert delta type system. The detrital sequence located at base indicates that these are marginal areas of the basin, since they are products of erosion of nearby alluvial fans assemblages.

The petrological and geochemical study of native sulfur (low $\delta^{34}\text{S}$ values ranging from -11.6 ‰ to -2.6 ‰) suggests a biogenic origin by sulfate-reducing bacteria. Sulfur levels are associated with evaporites and show nodular (the most abundant) and stratiform (with crypto-crystalline texture). The stratiform layers formed at an early diagenetic stage (biosigenetic), while the nodules form at a late diagenetic stage (bioepigenetic). There are primary gypsum interbedded with carbonates and gypsum which are related to sulfur oxidation processes. The carbonate-evaporite cycles which host native sulfur formed in successive stages of drying-flood of the basin. The isotopic composition of the secondary gypsum sample indicates that the sulphate derived mainly from the chemical recycling of Triassic evaporites. This secondary gypsum formed in a very late diagenetic stage, in relation to the exhumation processes of the basin. The isotopic composition of sulfides (sulfur) and sulfate (gypsum) are consistent with those obtained by other authors in neighboring basins (Hellin, Minas-Camarillas).

The microcrystalline dolostones are formed at an early (or syngenetic) diagenetic stage and are related to the evaporite and biogenic sulfur beds. The textural analysis indicates that these materials could also be formed by sulfate-reducing bacteria. The presence of celestite in evaporite levels is due the substitution of calcium ion by strontium ion in the sulphate crystal lattice, at a late stage diagenetic (high salinity and low temperatures).

The overlying diatomite beds indicate an increase in lake water column (deeper). The occurrence of successive levels associated with shallowing carbonate phases. The break level (slump) present within these materials generates a deposit of resedimented materials. This level of disruption has been associated with some seismic activity (earthquakes), producing instability of the deposited materials.

8. Bibliografía

- Areitio, B. (1873). Descripción de la dusodila de Hellín. *Ann. Sociedad Española de Historia Natural*, 2:385-387 y 3:16-17.
- Bellón, H., Bizon, G., Calvo, J.P., Elízaga, E., Gaudant, J.G. y López Martínez, N. 1981. Le volcan du Cerro del Monagrillo (Province de Murcia): âge radiométrique et corrélations avec les sédiments néogènes du bassin de Hellin (Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 292, série II: 1035-1038.
- Bentabol, H. (1917). Informe de la visita girada a las minas de azufre de las provincias de Murcia y Albacete. *Boletín Oficial de Minas y Metalurgia*, Año 1, Núm. 5: 16 pp.
- Brown, T.J., Idoine, N.E., Raycraft, E.R., Shaw, R.A., Deady, E.A., Rippingale, J., Bide, T., Wrighton, C.E. y Rodley, J. (2014). *World Mineral Production 2008-12*. British Geological Survey. Centenary Edition. 115 pp.
- Calvo, J. P., Elízaga, E., López-Martínez, N., Robles, F. y Usera, J. (1978). El Mioceno superior continental del Prebético Externo: Evolución del Estrecho Nordbético. *Boletín Geológico y Minero*, 89: 407-426.
- Calvo, J.P. and Elízaga, E. (1985). Sedimentology of a neogenic lacustrine system, Cenajo basin, SE Spain. 6th European Regional Meeting of Sedimentology I.A.S. Lleida'85, Abstracts book, 70-73.
- Calvo, J.P. y Elízaga, E. (1990). Cuencas lacustres del Mioceno Superior del área Prebética (Sur de la provincia de Albacete). Guía de campo, VII Reunión del grupo español de trabajo Hellín (Albacete). 77 pp.
- Calvo, J.P. and Elízaga, E. (1994). The Cenajo and Las Minas-Camarillas basins (Miocene), southeastern Spain. In: *Global Geological Record of Lake Basins* Gierlowski-Kordesch, E. y Kelts, K. Cambridge Univ. Press, pp. 319-324.
- Calvo, J.P., Rodríguez Pascua, M.A. y Gómez Gras, D. (2000). Los Sistemas lacustres del Mioceno Superior en el Prebético Externo. En: *Itinerarios Geológicos por la Provincia de Alicante y limítrofes*. Cañaveras, J.C., García del Cura, M.A. y Meléndez, A. Excma. Diputación Provincial de Alicante, España, pp. 89-110.
- Calvo, J.P., Rodríguez Pascua, M.A. y Gómez Gras, D. (2014). Rasgos sedimentarios indicadores de inestabilidad causada por actividad tectónica sismogénica. Las Cuencas Neógenas de Las Minas de Hellín y Cenajo (Prebético Externo, SE de España). *Revista de la Sociedad Geológica de España* 27 (1): 205-221.

- Calvo Rebollar, M. (2003). *Minerales y Minas de España. Volumen I. Elementos*. Museo de Ciencias Naturales de Álava. Diputación Foral de Álava. 217 pp.
- Claypool, G., Holser, W., Kaplan, I., Sakai, H. and Zak, I. (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28: 199-260.
- De Ruig, M. J. (1992). Tectono-sedimentary evolution of the Prebetic fold belt of Aliante (SE Spain). A study of stress fluctuations and foreland basin deformation. Tesis Doctoral. Vrije Universiteit te Amsterdam, 207 pp.
- Dunham, R.J. (1962). Classification of Carbonate rocks according to depositional texture. In: *Classification of carbonate rocks*. Ham, W.E. (Ed.). AAPG Mem. 1, 108–121.
- Elízaga, E. (1990). Análisis de las facies sedimentarias y petrología de los depósitos lacustres de edad Mioceno superior, Zona Prebética, Albacete, España. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 268 pp.
- Elízaga, E. (1994). Análisis de las facies y petrología de los depósitos lacustres de edad Neógeno Superior, Albacete, España. Instituto de Estudios Albacetenses, Albacete, I, 74: 216 pp.
- Elízaga, E., y Calvo, J.P. (1988). Evolución sedimentaria de las cuencas lacustres neógenas de la Zona Prebética (Albacete, España). Relación, posición y efectos del vulcanismo durante la evolución. *Bol. Geol. Min.*, 99: 837-846.
- Folk, R.L. (1962). Spectral subdivision of limestones types. In: *Classification of carbonate rocks*. Ham, W.E. (Ed.) AAPG Mem. 1, 62–84.
- Gimeno Torrente, D. (1994). Estudio de las materias primas minerales contenidas en los materiales miocénicos lacustres de la Provincia de Albacete. *Revista de estudios Albacetenses* 34: 5-102.
- Guézou, J.C., Frizon de Lamotte, D., Coulon, M. and Morel, J. L. (1991). Structure and kinematics of the Prebetic nappe complex (Southern Spain): definition of a “Betic Floor Thrust” and implications in the Betic-Rif orocline. *Ann. Tectonicae*, V, 1: 32-48.
- IGME (1980). Mapa Geológico de España. Escala 1/50.000. Hoja nº 868, Isso (2ª serie).
- IGME (1988). Investigaciones de azufre en el área de Hellín-Socovos (Albacete-Murcia). 65 pp.
- IGME (1993). Investigación de diatomitas en el sur de Albacete. Tomo I. 109 pp.

- Jerez Mir, L. (1973). Geología de la zona Prebética en la transversal de Elche de la Sierra y sectores adyacentes (provs. De Albacete y Murcia). Tesis doctoral. Fac. Ciencias. Universidad de Granada, 2 tomos, 750 pp.
- Linares Girela, L. y Rodríguez Estrella, T. (1973). Observaciones sobre la geología del sector de Alcaraz-Robledo (Zona Prebética, provincia de Albacete). *Bol. Geol. Min.*, LXXXIV-VI: 419-425.
- Lindtke, J., Ziegenbalg, S.B., Brunner, B., Rouchy, J.M., Pierre, C. and Peckmann, J. (2011). Authigenesis of native Sulphur and dolomite in a lacustrine evaporitic setting (Hellín basin, Late Miocene, SE Spain). *Geol. Mag.* 148 (4): 655-669.
- Losada, A. (1996). Las Minas de Azufre en la Historia de Hellín. Asoc. Cultural Amigos de Hellín. Hellín (Albacete), 34 pp.
- Margalef, R. (1953). Observaciones paleoecológicas y geocronológicas sobre los sedimentos lacustres miocénicos de Hellín (Albacete). Mem. y Com. Inst. Geol. Dip. Prov. Barcelona, 10-53-72.
- Martín Velázquez, S., De Vicente, G., Rodríguez-Pascua, M.A. y Calvo, J.P. (1998). Análisis dinámico del sistema de desgarres NO-SE del Prebético de Albacete. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 11: 369-382.
- Meseguer Pardo, J. (1924). Estudio de los yacimientos de azufre de las provincias de Murcia y Albacete. *Bol. Inst. Geol. Min.*, XLV, 3 Ser., 1-84.
- Moragas Rodríguez, M. (2010). Estudio de la Unidad “Yesos de Las Minas de Hellín” y los Depósitos Asociados de Azufre Nativo (Mioceno, SE España). Tesis doctoral Universidad de Barcelona, España, 74 pp.
- Ortí, F. (2010). Evaporitas: introducción a la sedimentología evaporítica. En: Sedimentología. Del proceso físico a la cuenca sedimentaria. Arche, A.
- Ortí, F., Rosell, L., Gibert, L., Moragas, M., Playá, E., Inglés, M., Rouchy, J.M., Calvo, J.P. and Gimeno, D. (2014). Evaporite sedimentation in a tectonically active basin: The lacustrine Las Minas Gypsum unit (Late Tortonian, SE Spain). *Sedimentary Geology* 311: 17-42.
- Paquet, J. (1968). Etude géologique de l'ouest de la province de Murcie (Espagne). Tesis Universidad de Lille. Mem. Soc. Geol. France 1969, 3, 1-270.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E. y Siever, R. (1973). Sand and Sandstone. Springer-Verlag, New York. 312 pp.
- Pierre, C. and Rouchy, J.M. (1988). Carbonate replacements after sulfate evaporites in the Middle Miocene of Egipt. *J. Sed. Petrol.*, 58: 446-456.

Reolid, M., Abad, I. y Selva, A. (2010). Elementos Traza y Tierras Raras en el Azufre Rojo de Hellín (Albacete): Interpretación Paleoambiental. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, Macla*, 13: 181-182.

Rodríguez Pascua, M.A. (1998). Paleosismicidad y Sismotectónica de las Cuencas lacustres Neógenas del Prebético de Albacete. Tesis doctoral Universidad Complutense de Madrid, España, 358 pp.

Ruckmick, J.C., Wimberly, B.H., Edwards, A.F. (1979). Classification and genesis of biogenic sulphur deposits. *Economic Geology*, 74: 469-474.

Sanz de Galdeano, C. y Vera, J.A. (1991). Una propuesta de clasificación de las cuencas neógenas béticas. *Acta Geológica Hispánica*, 26: 205-227.

<http://www.mindat.org/> Mineralogy website.

<http://ssti.ua.es/es/> Web de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.