

ANEXO I. METODOLOGÍA

4.2. Trabajo de campo

Como comenta Mandado (1987) *“las rocas yesíferas se caracterizan por sus elevadas tasas de meteorización que afectan tanto a la estructura y textura como a la composición; por ello, en cualquier desmuestra hay que tener en cuenta que en cortes naturales la facies presente no es representativa de la roca”*. En consecuencia, para poder efectuar un adecuado estudio petrologénico, sedimentológico, y geoquímico de dichas rocas evaporíticas, es clave que la roca no haya sufrido procesos de alteración, pues su textura original podría estar alterada. Por ello, se han intentado escoger lugares donde la toma de muestras y datos se efectuase en cortes artificiales como canteras. Es el caso de las canteras de Gelsa y Fuentes de Ebro. Por el contrario, en Botorrita y el Galacho se tomaron datos y muestras de los afloramientos naturales. A su vez, se utilizó HCl diluido al 10% para la distinción entre rocas calcíticas y dolomíticas. Las muestras se guardaron en bolsas que se siglaban según el nombre de la localidad más próxima (Galacho de Juslibol, Botorrita, Jaulín, Fuentes de Ebro, y Gelsa), y el orden de recogida de la misma (por ejemplo, para el Galacho de Juslibol: GJ-1, GJ-2...). Además, antes de la extracción de cada muestra, que la realizamos con martillo de geólogo, cincel, y/o sierra eléctrica portátil, marcamos la estratificación en la misma. Las muestras se trasladaron al laboratorio de la Facultad de Geología de la Universidad de Zaragoza, para su posterior procesado.

Paralelamente, para el estudio y descripción de los materiales se levantaron un total de 9 columnas litológicas/sedimentológicas, repartidas entre los afloramientos y canteras, marcando la posición estratigráfica de las muestras que se iban tomando.

Todo ello, complementado con un reportaje fotográfico que incluye fotografías del contexto sedimentológico y posición estratigráfica de las muestras, así como la observación de estructuras de las rocas, y panorámica de los afloramientos.

4.3. Trabajo de gabinete

Las muestras recogidas en las salidas al campo son, como decimos, procesadas en el laboratorio. Aquí procedemos a cortarlas mediante sierra con disco de acero con punta de bronce y cristales de diamante que permiten un corte por abrasión. Los cortes los realizamos perpendiculares a la estratificación, para observar la textura de la roca fresca, y su evolución sedimentológica en la vertical.

4.3.1. Petrología

Para el estudio petrológico de las muestras, utilizamos dos metodologías a diferente escala. Por una parte, un análisis en muestra de mano (VISU), mediante el cual se pueden describir las texturas y procesos sedimentarios a macroescala. Por otra parte, a una escala menor (microescala), la técnica petrológica empleada es el estudio de láminas delgadas al microscopio petrográfico, que nos permite analizar la composición mineralógica de las rocas, sus texturas, y los posibles procesos de transformación mineralógica en detalle. La información que obtenemos de su estudio, nos permitirá deducir los posibles procesos petrogenéticos. Para la interpretación de las rocas, abandonaremos los términos de yeso primario y secundario puesto que es complejo definir dichos términos en las muestras estudiadas debido a los múltiples procesos de cristalización, disolución y reprecipitación sufridos a lo largo del tiempo. Así pues, las atribuiremos a los estadios de la diagénesis donde tuvieron lugar los procesos petrogenéticos, atendiendo a la clasificación de los diferentes momentos en la diagénesis de Fairbridge (1967), con alguna modificación: 1ª etapa de la sindiagénesis (la que tiene relación con el medio sedimentario, es decir el primer metro y medio), 2ª etapa de la sindiagénesis (desde el metro y medio hasta los 50 m), anadiagénesis (desde 50 a 300 metros), y epidiagénesis (exhumación).

4.3.2. Estratigrafía

En gabinete digitalizamos las columnas realizadas gráficamente en el campo. Previa digitalización, pasamos a limpio las columnas dibujándolas a escala en papel milimetrado; en este caso, a escala 1:100. Estas son posteriormente escaneadas y se digitalizan mediante el software CorelDRAW 2019.

Para la realización de las columnas, nos hemos basado en el criterio expuesto por Handford (1982). El cual se basa en la realización de las columnas a doble entrada, debido a que para la descripción de rocas yesíferas, es necesario complementarlas con datos de estructuras de las rocas/texturales:

-Una entrada litológica, donde se expone el tipo de litología en cada tramo/estrato, y el grosor que ocupa cada una que es similar a estratos más blandos o duros (con menor o mayor resalte). Corresponde a la parte izquierda de las columnas. En esta entrada se agregan también los diferentes nódulos que hacen su aparición a lo largo de las columnas levantadas.

-Una entrada con datos de estructuras/texturas de las rocas. Corresponde a la parte derecha de las columnas. Aquí se agrega el símbolo de la estructura, y con una flecha

horizontal se representa su aparición puntual dentro del estrato, y con flechas verticales su aparición a lo largo del mismo (excepto si el estrato es muy delgado que se representa con flecha horizontal también). El correspondiente significado de dichos símbolos se puede observar en la leyenda del capítulo de Estratigrafía en Resultados.

A su vez, añadimos una tercera entrada para la distribución de las subfacies a lo largo de la vertical de las columnas.

Como novedad, y para una mejor comprensión de las columnas, incluimos una serie de ampliaciones a lo largo de las mismas, en las cuales exponemos la textura de la roca y estructuras asociadas que queremos destacar por su importancia sedimentológica, y que por problemas de escala es complicado incluir en una columna tradicional.

4.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

Se han analizado mediante DRX un total de 8 muestras (fundamentalmente lutitas-margas, y una muestra de eflorescencias salinas), tanto la muestra global como la fracción inferior a 2 micras. De las 8 muestras estudiadas por DRX, solo se pudo extraer la fracción menor de 2 micras en 6 de ellas. Para ello, se utilizó un difractor Philips PW 1729 fijado en radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), cuya longitud de onda es similar a las distancias interatómicas; y equipado con un monocromador de grafito que recoge los haces difractados.

Además de la identificación de las fases minerales presentes, se ha realizado un análisis semicuantitativo de 7 de las 8 muestras, utilizando el método normalizado o adiabático de Chung (1974). Para la semicuantificación de las fases minerales se han utilizado los poderes reflectantes (o valores de RIR) de Schult (1964), Biscaye (1965), y Barahona (1974). La muestra que no se pudo semicuantificar, corresponde a la muestra de eflorescencias salinas, muy presentes en el Galacho de Juslibol, asociadas a fracturas y venas de los tramos blandos lutítico-margosos; y ello es debido a que no se disponía de poderes reflectantes de los minerales presentes.

Para el análisis de muestra total, se tritura manualmente una porción representativa de la muestra (hasta conseguir fragmentos de unos pocos mm). Tras cuartear, una parte representativa es molida y tamizada con un tamiz de luz de malla de $53\ \mu\text{m}$. El resto se reserva para el análisis de la fracción arcilla.

Previamente al análisis de la fracción arcilla, la cantidad de la muestra reservada es sometida a un ataque ácido para eliminar los carbonatos presentes. Para ello, se utiliza

una disolución de ácido clorhídrico diluido 0.3 N en frío si hay calcita (y en caliente si hay dolomita, como es nuestro caso). En una de las muestras, con gran cantidad de materia orgánica (FD6), esta se procedió a eliminarla con peróxido de hidrógeno. Una vez eliminados los carbonatos y la materia orgánica, y tras el completo lavado de las muestras, para el análisis de la fracción arcilla, se prepara una suspensión de la muestra con agua destilada, agitándola durante aproximadamente dos horas con la ayuda de batidoras. Para la concentración de la fracción arcilla primero se extrajo la fracción inferior a 20 micras, por decantación aplicando la Ley de Stokes. A partir de la fracción menor de 20 micras se concentró la fracción arcilla mediante centrifugación, utilizando la centrifugadora Hettich Universal 320. Con la fracción arcilla extraída, se prepararon agregados orientados que se secaron al aire (AO) y se solvataron con etilenglicol (EG) durante 48 horas a 60 °C.

ANEXO II. Antecedentes sedimentológicos

3.2. Antecedentes sedimentológicos

Hacemos aquí referencia específicamente a las litofacies de yeso primario y anhidrita según Ortí (2010):

3.2.1. Litofacies de yeso primario

-Gipsilitas y gipsiarenitas. Estas litofacies, con cristales de tamaños menores de 1/16 y 2 mm respectivamente, son, junto a las litofacies seleníticas, los modos de aparición y crecimiento cristalino del yeso sobre un **fondo deposicional**. Entre las gipsiarenitas y gipsilitas laminadas hay que destacar las facies gipso-microbianas. Según Rouchy y Monty (1981), muchas láminas de yesos antiguos son estromatolitos más o menos yesificados; o bien alternancias de niveles carbonatados microbianos y láminas de yeso, que indicarían un cambio en las condiciones ambientales, con la colonización por cianobacterias (dilución) y etapas de mayor concentración con precipitados de yeso.

-Litofacies seleníticas. Sus cristales, desde > 2mm hasta varios m de longitud, suelen crecer en el fondo sedimentario “hacia arriba”, aunque son conocidos algunos desarrollos intersticiales con orientación “hacia abajo”. Respecto al hábito cristalino, los cristales suelen ser elongados, tanto idiomórficos como presentando una superficie curva.

-Litofacies lenticular intersticial. Se compone por cristales de yeso de morfología tabular o lenticular, y se forman de manera intersticial en el sedimento (Eardley y Stringham, 1952). Destacar la organización de los cristales en “agregados del tipo rosa del desierto”, aunque normalmente están individualizados, y en disposición al azar o siguiendo planos de permeabilidad preferente. A su vez hay citas sobre **litofacies nodulares de yeso primario** en un *sabkha* en la costa Mediterránea de Egipto (West *et al.*, 1979), en la cuenca de Calatayud (Rosell y Ortí, 1992; Ortí y Rosell, 2000), y en la cuenca de Baza (Gibert *et al.*, 2007); así como de litofacies contorsionadas intersticiales (Dronkert, 1977; Handford, 1982) que se componen de cristales de yeso de grano fino de hábito desde lenticular a prismático. Watson (1985) documenta cristales lenticulares en costras yesíferas de origen edáfico.

-Litofacies bioturbada. Esta litofacies es propia de ambientes yesíferos continentales, y se compone por microcristales lenticulares que rellenan bioturbaciones (Ortí, 1987, 1988; Rodríguez Aranda, 1995; Ortí *et al.*, 2003, 2007).

-Litofacies detríticas. Ya que el yeso presenta una solubilidad relativamente baja, puede tolerar transportes cortos principalmente en forma de *debris flow* y *mass flow* y débiles retrabajados por suave oleaje o acción mareal. Kasprzyk y Babel (1986) citan facies oolíticas de yeso; y Ortí *et al.* (2003) describen en el Mioceno lacustre de la cuenca de Teruel facies de pellets de yeso de posible origen fecal. Por otra parte, las brechas deposicionales de disolución tienden a formarse diagenéticamente a medida que las aguas de los poros insaturados “enjuagan” una capa evaporítica enterrada. Los clastos pueden ser derivados de una litología que cubría la capa de sal disuelta, o puede provenir de capas intercaladas con la capa de sal soluble. La disolución, subsidencia, y el flujo evaporítico, actúan simultáneamente durante la brechificación en el subsuelo (Warren, 2016).

3.2.2. Litofacies de anhidrita

De entre los ambientes sedimentarios actuales, el ejemplo más ampliamente descrito donde se observa anhidrita procede de las llanuras supramareales de la costa S del golfo Pérsico. El tamaño de los cristales de la anhidrita son menores al milímetro, y están casi íntegramente descompuestos en láminas de exfoliación debido a la mutua interacción durante el crecimiento (Shearman, 1966). En muchos depósitos antiguos se ha comprobado que los cristales de anhidrita se encuentran fuertemente entrelazados, al igual que en los sedimentos anhidríticos del *sabkha* del Golfo Pérsico.

-Litofacies laminadas. Al no haber ejemplos actuales con génesis de anhidrita subacuática (de precipitación química), nos hace plantear si el origen es primario o secundario en las litofacies bandeadas o laminadas (litofacies de cuenca). Se han citado en la literatura litofacies de anhidrita laminada junto a carbonatos, como por ejemplo la Anhidrita Basal del Zechstein 2. Son interpretadas como varvas anuales o bien como láminas de estricto control estacional (Richter-Bernburg, 1964).

-Litofacies nodulares. De entre las formaciones de anhidrita antiguas, se ha descrito en multitud de ocasiones esta litofacies, que presenta un gran número de formas y variedades. Destacamos la **estructura enterolítica** para las capas contorsionadas, y la de **chicken wire** para un mosaico nodular, con restos de sedimento encajante en posición internodular. Los nódulos son desde milimétricos hasta de varios metros, como los meganódulos que describen Ortí (1992) y Ortí *et al.* (2012); y desde subsféricos a deprimidos en la horizontal (debido a compactación) o comprimidos en la vertical (columnares) debido al crecimiento competitivo, el ajuste rizocreciones o polígonos de desecación, y pseudomorfismo de cristales seleníticos. Además, estos nódulos pueden ser simples o compuestos. La mayoría de estas morfologías son típicas del medio vadoso-capilar, es decir, similar a las observadas en *sabkhas*, donde se conoce también la presencia de por ejemplo polígonos anhidríticos (**Figura 1**).

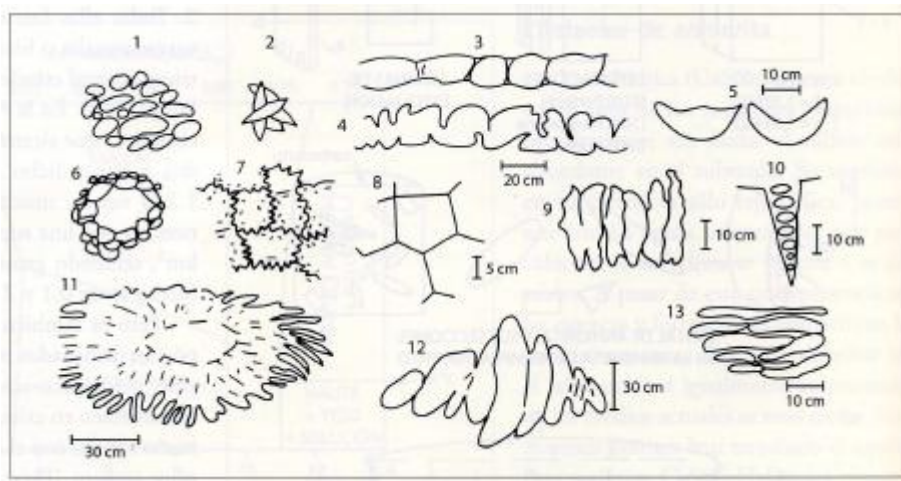


Figura 1. Algunas morfologías nodulares de la anhidrita, todas ellas desarrolladas en el seno de un sedimento encajante no representado (Tomado de Ortí, 2010). 1: grupo de nódulos; 2: pseudomorfo de cristales lenticulares de yeso; 3: capas nodulares; 4: capas enterolíticas; 5: nódulos lunares; 6: nódulo compuesto; 7: nódulos suturados; 8: nódulos poligonales o en *chicken wire*; 9: nódulos columnares (en general primarios y en ocasiones pseudomorfo de selenitas de yeso); 10: nódulos alojados en rizocreciones o grietas de retracción; 11: grandes nódulos de terminaciones radiales, más o menos

digitadas o laminares; 12: grandes nódulos subverticales; 13: nódulos aplastados (deprimidos).

-Anhidrita de reemplazamiento y anhidrita cementante. Muchas de las formaciones antiguas de anhidrita son producto del reemplazamiento de una fase precursora que puede ser por ejemplo yeso o carbonatos, en anhidrita. La anhidritización es un proceso diagenético que suele estar relacionado con el enterramiento (Murray, 1964). La anhidrita laminada, como hemos comentado antes, podría proceder de la pseudomorfización de cristales milimétricos de yeso lenticular o prismático. Esta anhidritización en profundidad, está condicionada por la temperatura, la presión de fluidos, y la concentración del agua (Jauzein, 1974).

Por otro lado, los reemplazamientos de carbonatos por anhidrita han sido descritos ampliamente, y suelen ser procesos sinsedimentarios o diagenéticos tempranos ligados a medios evaporíticos (Murray, 1964; Clark y Shearman, 1980).

A continuación, se exponen las litofacies de yeso secundario según Mandado (2018).

3.2.3. Litofacies de yeso secundario

El mecanismo de hidratación de la anhidrita a yeso secundario va a depender de la profundidad a la que se produzca la interacción entre el agua y la anhidrita, de las vías por donde penetra el agua, y del volumen de agua implicada. Así, en función de la **velocidad de hidratación**, se pueden reconocer las siguientes texturas de yeso secundario:

-Yeso porfidoblástico: caracterizado por cristales idiomorfos a alotriomorfos de grandes dimensiones (mm), con extinción óptica uniforme y sin inclusiones de anhidrita precursora. Se interpreta su génesis a partir de un reemplazamiento de anhidrita por yeso bajo condiciones de equilibrio, conllevando una nucleación baja y cristales de grandes tamaños (crecimientos cristalinos lentos) con caras planas y rectas que crecen sin competencia por el espacio.

-Yeso alabastrino s.s.: presenta inclusiones de anhidrita; siendo menos frecuentes estas inclusiones cuanto menor es el tamaño del cristal. Otra característica es la baja cristalinidad de los cristales de yeso, presentando extinciones no uniformes a menudo. Holliday (1970) y Ortí (1977) diferencian varios subtipos texturales que son: **agregado microcristalino o matriz de yeso**, constituido por cristales de yeso de dimensiones 20-50 μm promedio, alotriomorfos, y con contactos suturados fuertemente penetrativos entre ellos; **cristales subidiomorfos**, con dimensiones de decenas a centenares de micras, alta cristalinidad, y morfologías más regulares, pero sin llegar a reconocerse

formas cristalinas completas; y **cristales con extinción no uniforme (CENU)**, totalmente alotriomorfos, de grandes dimensiones (mm) con frecuentes inclusiones de anhidrita, cuya extinción de los cristales es muy peculiar pues en un cristal se aprecia que está compuesto por un gran número de individuos con pequeñas variaciones de orientación entre unos y otros. Estos CENU se interpreta que han crecido muy rápidamente, bajo fuerte presión confinante, provocando muchas dislocaciones en su estructura cristalina, sin que lleguen a diferenciarse cristales individuales, pero tampoco alcanzan una estructura cristalográfica perfecta como monocristal. En resumen, todos los subtipos de yeso alabastrino parecen derivarse de un proceso de hidratación rápida en condiciones de fuerte desequilibrio, en ambiente superficial a subsuperficial.

-Yeso megacristalino: su origen es secundario, y es caracterizado por grandes cristales de dimensiones centimétricas, exfoliación muy marcada. Su distribución es muy irregular, disponiéndose en venas secundarias de relleno, en agregados radiales, y capas irregulares periféricas.

-Yeso fibroso: esta variedad se forma a partir de fluidos sobresaturados procedentes del excedente cuando la anhidrita se rehidrata a yeso. Esto provoca un aumento de hasta un 40% en volumen ya que las moléculas de yeso son más voluminosas que las de anhidrita, y consecuentemente el crecimiento competitivo por el espacio provoca la fisuración de las rocas supra e infrayacentes. El yeso crece desde las paredes de las grietas al centro de la misma. No presentan inclusiones de anhidrita, ya que se han formado a partir de un fluido, y por tanto pueden considerarse como de origen primario; aunque genéticamente son claramente secundarias al generarse en la epidogénesis con la hidratación.

-Yeso de recristalización: es el resultado de modificaciones posteriores de facies alabastrinas. La rápida hidratación genera contactos suturados muy penetrativos con cristalinidades bajas, provocando un desequilibrio en los mismos, que conlleva a una recristalización posterior hasta la estabilización. Se produce una poligonización de los cristales CENU, así como de los contactos intercristalinos, hasta que en la fase final no hay inclusiones, los cristales son limpios, homométricos, y los contactos poligonales.

A continuación se exponen los Antecedentes sobre la estabilidad, precipitación, y usos industriales de la anhidrita (Anexo III, acorde a Morales, 2013).

ANEXO III. Antecedentes sobre la estabilidad y precipitación de la anhidrita

3.3.2. Condiciones de formación de la anhidrita

Van't Hoff *et al.* (1903), a partir de cálculos termodinámicos, propusieron que la temperatura de transición yeso-anhidrita era 63.5 °C. Este dato ha generado mucha controversia, lo cual provocó que en los años posteriores se realizasen numerosos estudios experimentales y cálculos termodinámicos con el objetivo de contrastarla (Hall *et al.*, 1926; Partridge y White, 1929; Roller, 1930; D'Ans, 1933; Hill, 1937; Posnjak, 1938, 1940; Kelley *et al.*, 1941; D'Ans *et al.*, 1954).

Zen (1962) concluyó una temperatura de transición anhidrita-yeso de 46 ± 25 °C, a partir de la conjunción de todos esos datos y conclusiones aportadas por estos estudios. Como se puede observar, el grado de incertidumbre es grande.

Posteriormente, Kelley (1960) y Dickson *et al.* (1963) propusieron temperaturas de transición consistentes con la propuesta de Zen (1962). Así mismo, Hardie (1967) realizó una minuciosa revisión de los datos preexistentes que combinó con nuevos datos experimentales procedentes de ensayos realizados entre 20 y 70°C, en presencia y ausencia de semillas, y empleando tiempos de maduración de hasta 12 meses. Así, el valor de la temperatura de transición yeso-anhidrita propuesto este autor fue de 58 ± 2 °C. Aunque ha tenido bastante aceptación, al no poder cristalizar anhidrita experimentalmente, esto sigue alimentando la controversia del origen primario o secundario de este mineral, dudando de la exactitud de la propuesta de Hardie (1967).

El yeso es la fase más insoluble en condiciones de baja temperatura. A una determinada temperatura la curva de solubilidad de la anhidrita corta a la del yeso, situándose por debajo de la misma para temperaturas más elevadas. Así, la anhidrita es la fase más insoluble a altas temperaturas. A su vez, la basanita es más soluble que el yeso y la anhidrita en todo el rango térmico que aparece. Por tanto, su formación tendría carácter metaestable a cualquier temperatura dentro de ese rango. La intersección de las curvas de solubilidad de las diferentes fases define las condiciones de temperatura en las que es estable cada una de ellas (Morales, 2013; **figuras 2 y 3**). Como se observa, las intersecciones son muy imprecisas, debido a la elevada dispersión de los datos propuestos por diferentes autores.

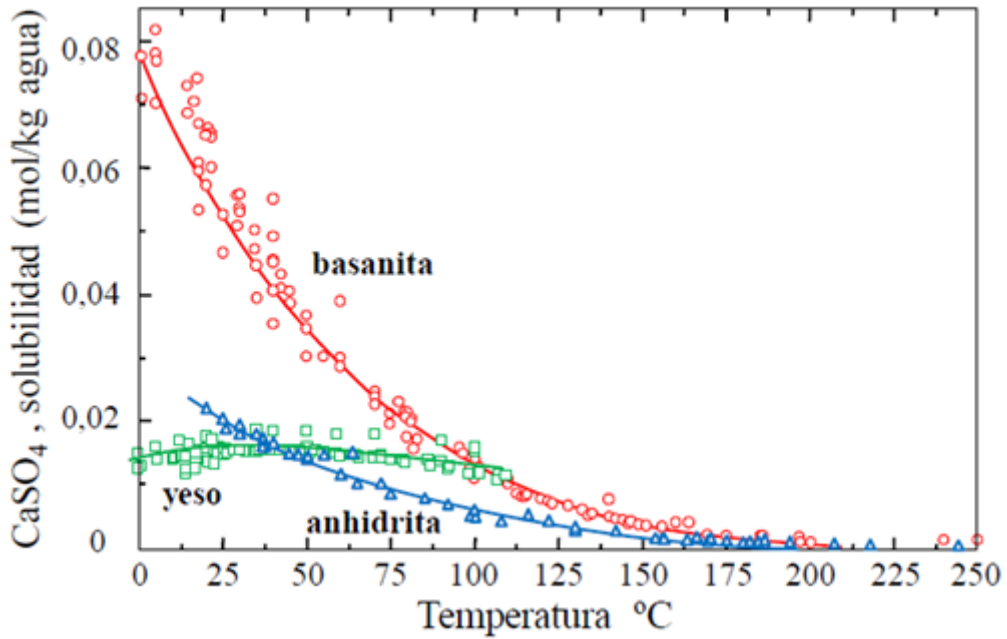


Figura 2. Datos de solubilidad de las fases del sistema CaSO₄-H₂O entre 0 y 200 °C. Tomado de Freyer y Voigt (2003). Referencias: (◻) D'Ans, 1933; (◉) D'Ans, 1933; D'Ans *et al.*, 1954; (◄) D'Ans, 1933; D'Ans *et al.*, 1954; Hill, 1937; D'Ans, 1968; Bock, 1961.

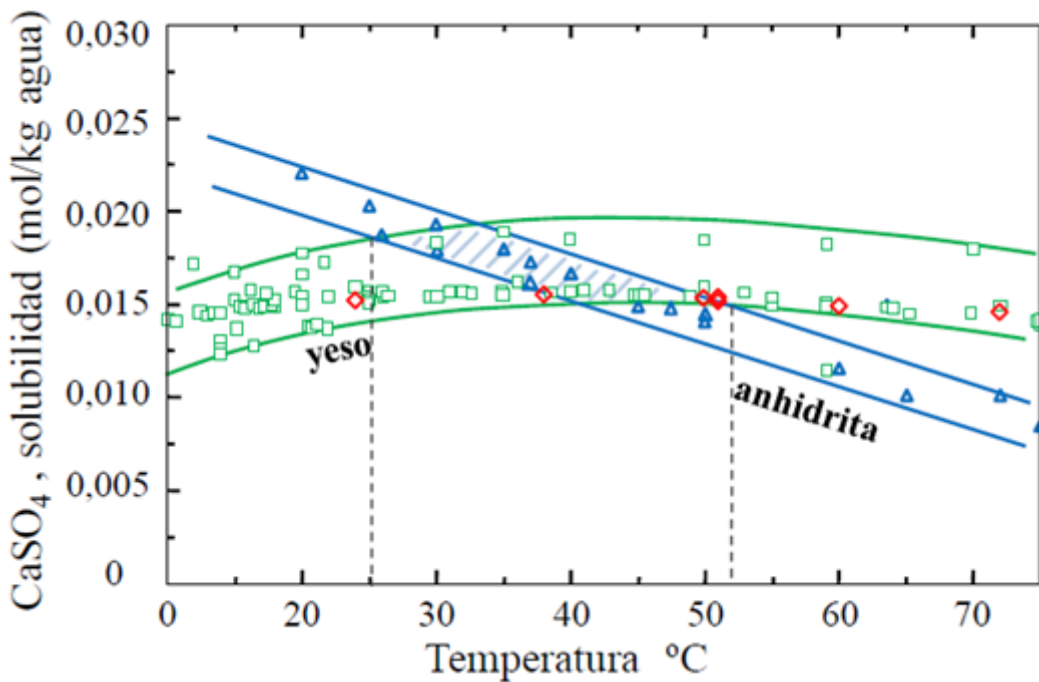


Figura 3. Ampliación de la zona de transición yeso-anhidrita. Tomado de Freyer y Voigt (2003). Referencias: (◊) Posnjak, 1938.

Pero entonces, ¿puede cristalizar la anhidrita, con origen primario, **dentro de su campo de estabilidad**? Aunque en la comunidad científica existe prácticamente acuerdo en que la anhidrita es la fase estable en el sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a temperaturas por encima de 60 °C, casi todos los intentos de sintetizar experimentalmente esta fase en condiciones de temperatura entre 60 y 120 °C han resultado fallidos (*e.g.* Luo *et al.*, 2010). Así mismo, Zen (1965) y Kagawa *et al.* (1981) realizaron experimentos de crecimiento de semillas de anhidrita en contacto con soluciones sobresaturadas a temperaturas de hasta 120 °C, y observaron que se producía la precipitación de yeso o basanita, pero nunca anhidrita. Acorde a Luo *et al.* (2010), sólo es posible obtener anhidrita primaria a temperaturas próximas a 170°C.

Por otra parte, sí que se ha observado la formación de anhidrita a temperaturas inferiores a 170 °C, pero únicamente como **fase secundaria**, que resulta de la transformación de un precursor, promovida por cambios de presión, salinidad, etc. Dicho precursor se forma en etapas tempranas de la cristalización, y corresponde a una de las fases hidratadas del sulfato cálcico (yeso o basanita; Hardie, 1967; Kushnir, 1982; Azimi y Papangelakis, 2011).

La conjunción de todos estos hechos lleva a plantearse cuáles son las condiciones reales para que la anhidrita precipite dentro de su rango de estabilidad (Cody y Hull, 1980). Por ejemplo, Kinsman (1974) y Cody (1976) propusieron factores cinéticos asociados a la deshidratación del ión Ca^{2+} como responsables de la inhibición del crecimiento de anhidrita. Sin embargo, la hipótesis de que el factor responsable de la inhibición de la cristalización de la anhidrita en condiciones dentro de su campo de estabilidad sea la barrera energética asociada con la deshidratación del calcio, es rechazada por Morales (2013); ya que el valor de la energía de activación propuesta por este para la anhidrita, es muy similar al proporcionado por Van Driessche *et al.* (2010) para la energía de activación del crecimiento del yeso. A su vez, Morales (2013) explora la posibilidad de que la inhibición de la precipitación de anhidrita en su rango de estabilidad esté relacionada con características específicas de los cristales de anhidrita y la forma en la que crecen; así, discute las características nanoscópicas del crecimiento de la cara (100) de la anhidrita en el rango de temperaturas entre 60 y 120 °C, concluyendo que el mecanismo de crecimiento por nucleación bidimensional es inoperante, mientras que el mecanismo de crecimiento en espiral incrementa su efectividad por encima de los 120°C al disminuir la anisotropía del avance lateral de

escalones sobre la superficie (100) de la anhidrita al aumentar la temperatura y/o sobresaturación.

Y, **fuera de su campo de estabilidad**, ¿cuáles son las condiciones de precipitación de la anhidrita? Kinsman (1976) y Shearman (1966), entre otros, estudiaron sedimentos evaporíticos recientes procedentes del Golfo Pérsico (Costa Trucial) en los cuales aparece bastante anhidrita. Shearman (1966) y Nurmi y Friedman (1977), como defensores del origen primario, propusieron diversas hipótesis para la formación de la anhidrita en condiciones de estabilidad del yeso que radican en características geoquímicas especiales del medio. Específicamente, las *sabkhas* se caracterizan por presentar condiciones de salinidad muy elevadas y una importante actividad bacteriana (*e.g.* Cody y Hull, 1980). Este último factor conllevaría la acumulación de moléculas orgánicas en el medio. Se ha propuesto que tanto la salinidad como las moléculas orgánicas jugaran un papel inhibitor de la cristalización de fases hidratadas (yeso y basanita), conduciendo a que el sistema utilice la formación de anhidrita como un camino alternativo para rebajar su energía libre (Morales, 2013).

La influencia de la salinidad sobre la cristalización en el sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ha sido estudiada por varios autores (*e.g.* Sheikholeslami y Lau, 2011); que aunque no obtienen resultados concluyentes, sí que argumentan que las altas concentraciones de electrolitos en el medio reducen la temperatura de transición yeso-anhidrita a valores que se aproximan a los 18 °C cuando la solución se encuentra saturada con respecto a NaCl. Ossorio *et al.* (2014) muestran resultados más concluyentes respecto a este tema: a mayor salinidad, los tiempos de inducción para la basanita y la anhidrita disminuyen, de manera que precipitarán a menores temperaturas y en menor tiempo (**Figura 4**). La basanita se mantiene estable a partir de los 2 meses de inicio del experimento a 80°C, debido posiblemente al hecho de que a mayor concentración de NaCl en solución acuosa, la actividad del agua (a_w) decrece significativamente; y estas altas concentraciones de NaCl blindan fuertemente las moléculas de agua, y la precipitación de basanita (conteniendo 0.5 moléculas de agua en su estructura) es favorecida sobre la precipitación de yeso (que contiene 2 moléculas de agua en su estructura). Por otro lado, aunque la anhidrita comienza a ser estable a más de 80°C a partir de los 10 meses de inicio del experimento, sus tiempos de inducción son altísimos, debido posiblemente a, entre otros factores, deficiencias en la etapa de crecimiento cristalino, cuya velocidad de crecimiento en la cara (010) del yeso, a 75°C, es de 300 nm/s, mientras que la velocidad en la cara (100) de la anhidrita es de 3 nm/s. Incluso cuando una alta densidad de

dislocaciones en espiral están presentes en la superficie (100) de la anhidrita (mecanismo más eficiente en la misma; Morales, 2013), las dinámicas lentas de crecimiento intrínsecas en la misma, provocarán un tiempo de inducción enorme. A pesar de ello, Ossorio *et al.* (2014) sugieren que, ya que a partir de 80°C (y alta salinidad) la anhidrita comienza a aparecer (siempre secundaria, a partir de yeso o basanita) después de varios meses (quizá a menores temperaturas de 60°C también precipitaría, si el experimento continuase en el tiempo por muchos años), si consideramos la escala de tiempo geológico, la precipitación de anhidrita podría considerarse pseudoprimaria. En definitiva, la formación de anhidrita como fase primaria está obstaculizada termodinámicamente (alta energía libre superficial efectiva) y cinéticamente (cinéticas lentas de crecimiento).

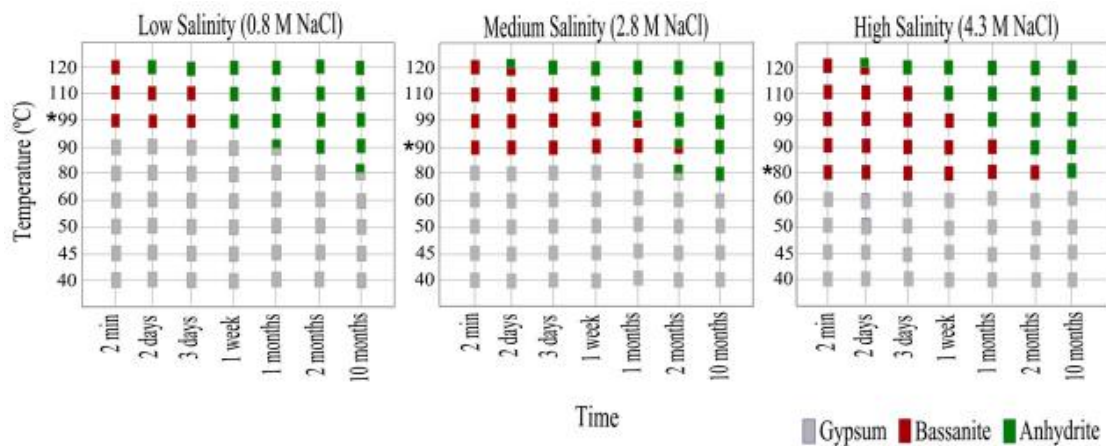


Figura 4. Resultados experimentales mostrando las fases precipitadas de sulfato cálcico en función del tiempo, salinidad, y temperatura. Experimentos de precipitación por reacción química, mezclando en contenedores de cristal las soluciones directamente ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.2 M; Na_2SO_4 , 0.2 M) a 60°C, y monitoreados durante 2 años. Tomada de Ossorio *et al.* (2014).

Las aguas naturales difieren de las soluciones preparadas en el laboratorio, ya que contienen componentes adicionales (aditivos o impurezas inorgánicas y/u orgánicas), que podrían alterar el mecanismo de precipitación. Dichos aditivos podrían favorecer la formación de la anhidrita de dos maneras (Ossorio *et al.*, 2014): 1) a través de la inhibición de la precipitación del yeso, o 2) acelerando la nucleación o el crecimiento de la anhidrita, mediante la disminución de su energía libre superficial/barrera de activación de incorporación de soluto. Autores como Sheikholeslami y Lau (2011), entre otros, estudiaron el efecto inhibitorio de distintos agentes orgánicos sobre la

precipitación del sulfato de calcio. Sus resultados les han llevado a concluir que estas moléculas tienen un marcado efecto inhibitor que se acentúa al aumentar el peso molecular de los polímeros. Más recientemente, Ossorio (2015) observa diferentes tipos de retraso en la formación de cristales de yeso a partir de una solución en presencia de Mg^{2+} (aditivo inorgánico) y citrato (aditivo orgánico): 1) el magnesio aumenta la solubilidad del yeso y retarda el crecimiento cristalino, ocupando los lugares del yeso en la estructura cristalina; 2) el citrato ralentiza la precipitación del yeso debido posiblemente a la formación de complejos entre los grupos $-COO-$ y los iones Ca^{2+} en disolución. Rabizadeh (2016) en su tesis doctoral documenta cuantitativamente los efectos de los metales alcalinos y alcalinotérreos sobre la precipitación de yeso (K^+ , Na^+ , Li^+ y Mg^{2+}), siendo el Mg^{2+} el que más tiempo de inducción (a la precipitación) provocaba.

Los polímeros que contienen grupos carboxílicos, como el ácido poliacrílico, se han revelado como particularmente efectivos en la inhibición del crecimiento del yeso (*e.g.* Rabizadeh, 2016). Según Cody y Hull (1980), el ácido poliacrílico se puede generar de forma natural por medio de la descomposición de ácidos grasos presentes en bacterias halofílicas (*Halobacterium* spp.); las cuales, son abundantes en ambientes con alta salinidad, como las aguas del Mar Muerto (las cuales son en esta localización dos órdenes de magnitud más abundantes que las algas azules/verdes), o las *sabkhas*. Los lípidos derivados de las bacterias halofílicas no son rápidamente destruidos mediante bacterias o químicamente en la diagénesis, y por ende, son preservados en sedimentos modernos. Los ácidos poliacrílicos podrían formarse a partir de la descomposición de grasas que son los ésteres de los ácidos grasos (químicamente son ésteres carboxílicos). Bajo condiciones oxidantes leves, el aldehído acrílico, un producto de la degradación de grasas, es convertido en ácido acrílico que es rápidamente polimerizado bajo condiciones atmosféricas. Sin embargo, estos componentes orgánicos relacionados con la nucleación de la anhidrita son desconocidos en cuanto a si existen en suficientes cantidades para causar la formación de anhidrita. Podrían existir procesos naturales tales que permitan enriquecer localmente estos productos químicos. Tales podrían ser dos según Cody y Hull (1980): 1) un proceso involucra la concentración de componentes lipídicos a lo largo de líneas de costa. Debido a que los lípidos son relativamente insolubles y son más ligeros que el agua, tienden a estar fuertemente concentrados en los primeros 150 m de la columna de agua en lagos y océanos (Duce *et al.*, 1972), donde se forma una capa de espuma. Esta capa orgánica es después transportada hacia

tierra, enriqueciendo los sedimentos costeros; 2) un segundo camino o proceso mediante el cual la concentración de orgánicos podría ocurrir, es a través de la adsorción en los cristales de crecimiento del yeso, sea cual fuere la génesis de esa bioacumulación. Si este componente orgánico no existe en concentraciones suficientes para bloquear completamente el crecimiento del yeso, quedará finalmente concentrado dentro de los cristales de yeso mientras estos crecen. Al no poder crecer eficientemente el yeso, provocaría su disolución. Esta disolución del yeso inicial provocaría grandes concentraciones libres de estas sustancias químicas (orgánicas) dentro del microambiente alrededor de cada cristal disuelto, de manera que la anhidrita podría nuclear y crecer como una segunda etapa sulfata en estas regiones. La anhidrita formada de esta manera, involucraría nucleación primaria, porque los cristales iniciales de yeso no actuarían como semillas en el sentido utilizado en la descripción de los procesos de nucleación secundaria.

Precisamente, en el único experimento efectuado hasta la fecha en el que se consiguió cristalizar anhidrita primaria a una temperatura próxima a 60 °C fue el realizado por Cody y Hull (1980), quienes utilizaron geles de arcilla con distintas concentraciones de ácido poliacrílico como medio de cristalización.

Rabizadeh (2016) comprueba que los ácidos carboxílicos, que son biodegradables, son capaces de demorar la precipitación del yeso. Tales como el ácido maléico, cítrico, y tartárico. Siendo el cítrico el de mayor capacidad inhibidora. A su vez, investiga sobre la capacidad inhibidora de los ácidos fosfónicos (compuestos orgánicos organofosforados), destacando el compuesto dietilentriamina Penta (ácido fosfónico de metileno) como un auténtico inhibidor, ya que impide completamente la precipitación de sulfato. No menos importante es el experimento que realiza de precipitación de yeso utilizando aditivos policarboxílicos, como el ácido poliacrílico (PAA) o el ácido poliaspártico (PASP); siendo este último un inhibidor mucho más eficaz que el primero, ya que no solo ralentiza la precipitación, sino que la inhibe completamente.

Usos industriales de la anhidrita

Por otra parte, la anhidrita es un mineral de gran relevancia en el contexto de los procesos industriales. De manera aproximada, un 75% de la producción mundial de anhidrita se emplea como componente en la fabricación de materiales de construcción, en la fabricación del cemento al que se adiciona para acelerar el proceso de hidratación y reducir el tiempo de preparación, así como para disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera (*e.g.* Tzouvalas et al., 2004). A su vez, el 15% restante se distribuye entre la

industria de los fertilizantes, como aditivo en la manufactura de pinturas, papel y plástico y en la industria química, que utiliza este mineral como base en la producción de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y sulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Morales, 2013).

Así mismo, la anhidrita se obtiene como subproducto de muchos procesos industriales como, por ejemplo, la producción de ácido fluorhídrico (HF), la desulfuración de gases de combustión (Jinawath y Thitianan, 2002), durante la desalinización de agua marina por evaporación, en la industria geotérmica, en la de tratamiento de aguas residuales, o en la de extracción de petróleo (*e.g.* Pape *et al.*, 2005), etc. En muchos de estos procesos, la precipitación de anhidrita precipita en forma de costras en los intercambiadores de calor, creando un problema mecánico. En estas costras la anhidrita aparece acompañada por otras fases del sulfato cálcico con distintos grados de hidratación, fundamentalmente yeso, pero también, en importante medida, basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Antony *et al.*, 2011). Las implicaciones económicas que tiene esto propulsan estudios sobre los factores que controlan la cristalización/disolución de la anhidrita, y los posibles mecanismos para inhibir su formación o favorecer su disolución (*e.g.* Freyer y Voigt, 2003).

ANEXO IV. Contexto estratigráfico

4.3. Contexto estratigráfico: La Fm. Zaragoza

La unidad evaporítica que se extiende a lo largo del sector central aragonés de la Cuenca del Ebro, es la denominada Formación Yesos de Zaragoza, y fue definida por Quirantes (1978) en su tesis doctoral. Equivale, a su vez, a la unidad tectosedimentaria (U.T.S.) N-1 definida por Pérez *et al.* (1988b); y dada su posición estratigráfica, se le atribuye una edad que comprende desde el Ageniense alto hasta el Aragoniense inferior-medio (Esnaola *et al.*, 1998; Pérez *et al.*, 1988b, 1989). De manera general, esta unidad N-1 está compuesta principalmente por yesos y margas con intercalaciones de calizas (Fm. Zaragoza). Más al norte afloran lutitas y arenas intercaladas dentro de las litofacies yesíferas. La unidad aflora en las estribaciones y las partes más bajas de las regiones de Alcubierre y Castejón. El espesor total de la unidad se estima alrededor de 420 m (Según datos de Luzón, 1994).

Esta unidad tectosedimentaria N-1, definida en el margen norte del río Ebro, fue correlacionada con la unidad T-5 en el margen sur, mediante criterios cartográficos y paleontológicos y por similitud en la evolución secuencial (Pardo *et al.*, 2004; **figura 5**). Esta unidad T5, cuyo límite inferior data (edad absoluta) de 21.2 (según Pardo *et al.*,

2004) - 21.8 Ma (según Pérez-Rivarés, 2016), aflora extensamente en los sectores central y occidental, situándose en este último el depocentro de la cuenca. El límite inferior de esta unidad T-5 viene marcado por una ruptura sedimentaria, cambiando de granocreciente a granodecreciente en la evolución vertical, manifestándose como discordancia sintectónica en los bordes de la cuenca.

El límite superior (frontera con la UTS T-6) fue datado en 16.3 (según Navarro-Jiménez *et al.*, 2011) - 16.1 Ma (según Oliva *et al.*, 2019), en base a datos magnetoestratigráficos.

La Fm. Zaragoza agrupa al conjunto de rocas principalmente evaporíticas de edad miocena, como se ha comentado, que se extienden por dicho sector central aragonés, desde la región de las Bardenas por el oeste hasta la zona de Bujaraloz-Peñalba por el este (más de 150 km), y varias decenas de kilómetros al norte y al sur del valle del Ebro. Se compone fundamentalmente de yeso en superficie, y anhidrita, halita y glauberita en profundidad. Estos materiales se disponen en capas subhorizontales, de distribución compleja, entre las que se intercalan capas menores de arcilla y margas. El espesor total de esta formación es de varios centenares de metros, de los que solo aflora su parte superior (Torrescusa y Klimowitz, 1990).

La correlación de columnas litológicas de varios sondeos en Montes de Torrero (SW de Zaragoza, entre Botorrita, Cuarte y Torrecilla de Valmadrid), ha permitido distinguir en la Fm. Zaragoza tres unidades litoestratigráficas principales, en contacto neto a base con una unidad denominada Arcilla Basal, que es esencialmente arcillosa marrón-rojiza, con niveles menores grisáceos, que contiene capas subordinadas de anhidrita nodular o micronodular (no hay halita o glauberita en estas arcillas; Salvany *et al.*, 2007).

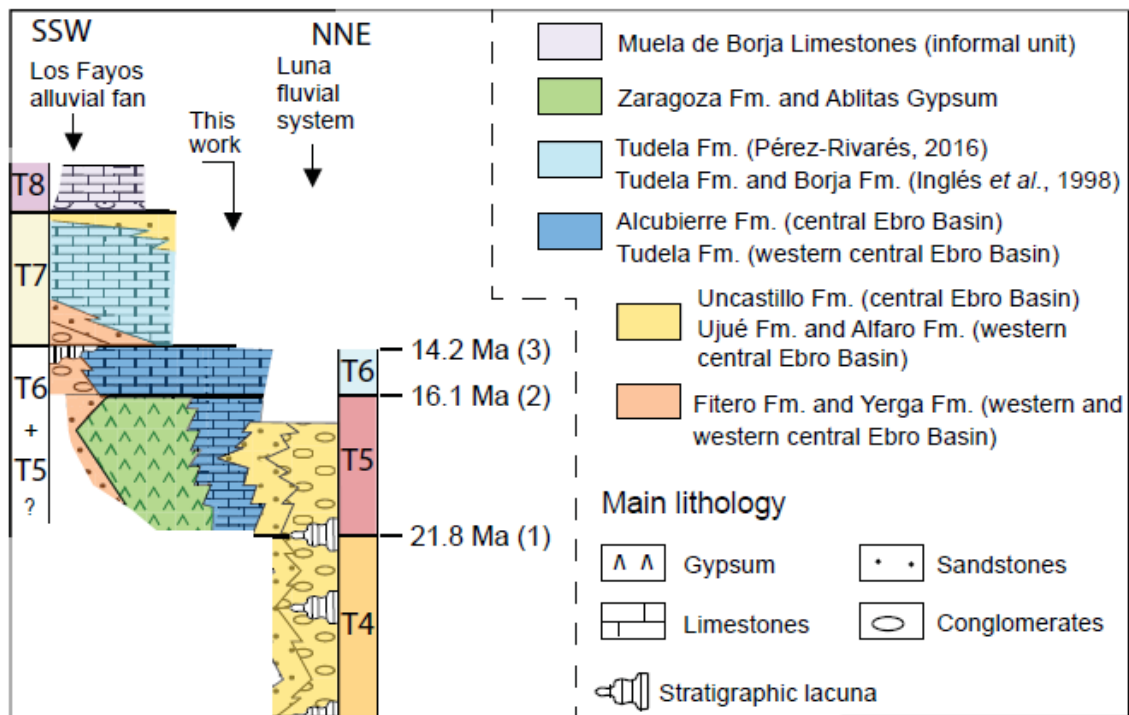


Figura 5. Unidades tectonosedimentarias (de Muñoz *et al.*, 2002, y Pérez-Rivarés *et al.*, 2018) y litoestratigráficas (Muñoz *et al.*, 2002) a lo largo de la zona central y occidental de la cuenca del Ebro. (1) = Edad de Oliva *et al.* (2019); (2) y (3) = edades de Pérez-Rivarés (2016). Tomado de Larena *et al.* (2020).

Estas tres unidades de la Fm Zaragoza, de base a techo son: Unidad Halítica Inferior, de hasta 150 m de espesor; Unidad Glauberítica-Halítica Intermedia, de 50 a 100 m de espesor, compuesta por capas de glauberita y anhidrita, que incluye también importantes tramos halíticos como el que se explota en Remolinos; y Unidad Anhidrítica, cuyo espesor es de varios centenares de metros, y está compuesta fundamentalmente por yeso. Lateralmente, por encima y por debajo, la Fm. Zaragoza limita con otras formaciones detríticas o carbonatadas que no contienen capas de sales solubles, como la halita y glauberita, pero sí pueden presentar capas menores de yeso o anhidrita (Salvany, 2009).

Para abordar las hipótesis planteadas anteriormente, se han escogido una serie de lugares geológicos. Tanto los afloramientos de Botorrita/Jaulín, como los del Galacho de Juslibol, así como los de Fuentes de Ebro, y finalmente los de Gelsa, pertenecen a esta Fm. Zaragoza (Quirantes, 1978).

En el caso del Galacho de Juslibol, se ha escogido este afloramiento por presentar facies típicas de centro de lago, al situarse cerca del depocentro de la cuenca, y cuya transformación del yeso secundario parece haber sido según el modelo clásico.

Botorrita/Jaulín fueron escogidos por presentar facies típicas de abanico aluvial distal-llanura lutítica, muy alejada del centro de lago. A su vez, las canteras de Fuentes y de Gelsa fueron escogidas por presentar facies evaporíticas más alejadas del depocentro, en las zonas marginales/palustres del lago, tipo *playa-lake*, con alternancia de lutitas/carbonatos y sedimento evaporítico encajante (yeso-anhidrita) en forma de nódulos. En Fuentes, a diferencia de Gelsa, se observan estructuras de deformación y pliegues enterolíticos en las facies de yeso secundario; además de observarse nódulos con anhidrita en el punto excavado topográficamente más profundo de las canteras.

ANEXO V. BIBLIOGRAFÍA DEL ANEXO

-Anthony, A., Low, J. H., Gray, S., Childress, A. E., Le-Clech, P., y Leslie, G. (2011): Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *Journal of Membrane Science*, 383 (1-2): 1-16.

-Azimi, G. y Papangelakis, V. G. (2011): Mechanism and kinetics of gypsum-anhydrite transformation in aqueous electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*, 108 (1-2): 122-129.

-Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada; evaluación de algunos ensayos de materias primas. PhD Thesis, Universidad de Granada, España.

-Biscaye, P. E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clays in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76: 803-831.

-Bock, E. (1961): On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25°C, 30°C, 40°C, and 50°C. *Canadian Journal of Chemistry*, 39 (9): 1746-1751.

-Chung, F.H. (1974): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *Journal of Applied Crystallography*, 7: 526-531.

-Clark, D. N. y Shearman, D. J. (1980): Replacement anhydrite in limestones and the recognition of moulds and pseudomorphs: a review. *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 34: 161-186.

-Cody, R. D. (1976) Growth and early diagenetic changes in artificial gypsum crystals grown within bentonite muds and gels. *Geological Society of America Bulletin*, 87(8): 1163-1168.

-Cody, R. D. y Hull, A. B. (1980): Experimental growth of primary anhydrite at low temperature and water salinities. *Geology*, 8-10: 505-509.

-D'Ans, J. (1933): Die Löslichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Kali-Forschungs-Anstalt GmbH, Berlin Verlagsgesellschaft für Ackerbau MBH, Berlin SW11.

-D'Ans, J. Bredtschneider, D., Eick, H., y Freund, H. E. (1954): Untersuchungen über die Calciumsulfate (Investigations on the sulfates of calcium) *Kali Steinsalz*, 1 (9): 17-38.

-D'Ans, J. (1968): Der Übergangspunkt Gips-Anhydrit. *Kali Steinsalz*, 5: 109-111.

-Dickson, F. W., Blount, C. W., y Tunnel, G. (1963): Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100°C to 275°C and from 1 bar to 1000 bars pressure. *Amer. J. Sci.*, 261: 61-78.

-Dronkert, H. (1977): A preliminary note on a recent sabkha deposit in S. Spain. *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip, Prov. Barcelona*, 32: 153-165.

-Duce, R. A., Quinn, J. G., Olney, C. E., Piotrowicz, S. R., Ray, B. J., y Wade, T. L. (1972): Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island. *Science*, 176: 161-163.

-Eardley, A. J. y Stringham, B. (1952): Selenite crystals in the clays of Great Salt Lake. *J. Sed. Petrol*, 22(4): 234-238.

-Esnaola Gómez, J. M., Gil Marín, C., Marqués Calvo, L. A. y Santos García, J. A. (1998): Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 384 (Fuentes de Ebro) y memoria. IGME, Madrid, 42 p.

-Fairbridge, R. W. (1967): Phases of Diagenesis and authigenesis. *Developments in Sedimentology*, 8: 10-20.

-Freyer, D. y Voigt, W. (2003): Crystallization and Phase Stability of CaSO₄ and CaSO₄ – Based Salts. *Monatshefte für Chemie*, 134(5): 693-719.

-Gibert, L., Ortí, F., y Rosell, L. (2007): Plio-Pleistocene lacustrine evaporites of the Baza Basin (Betic Chain, SE Spain). *Sed. Geol*, 200: 89-116.

-Hall, R. E., Robb, J. A., y Coleman, C. E. (1926): The solubility of calcium sulfate at boiler water temperatures. *Amer. Chem. Soc. J.*, 48: 927-938.

-Hardie, L. A. (1967): The Gypsum-Anhydrite Equilibrium at One Atmosphere Pressure. *The American Mineralogist*, 52: 171-200.

-Hill, A. E. (1937): The transition temperature of gypsum to anhydrite. *Journal of the American Chemical Society*, 59 (11): 2242-2244.

-Handford, C. R. (1982): Facies anatomy of a Holocene continental sabkha: Bristol Dry Lake, California. *Sedimentology*, 29: 239-253.

-Jauzein, A. (1974): Les données sur le système $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et leurs implications géologiques. *Rev. Geol. Phys. Geol. Dyn.* (2), vol. 16 (2): 157-160.

-Jinawath, S. y Thitianan, C. (2002): Production of multiphase plaster and anhydrite from Mae Moh flue-gas desulphurised gypsum. *Advances in Cement Research*, 14: 121-126.

-Kasprzyk, A. y Babel, M. (1986): Gypsum ooids from the Miocene deposits of the vicinity of Staszow, *Przegląd Geologiczny*, Warszawa, 34 (4): 208-210.

-Kelley, K. K. (1960): Contributions to the data on theoretical metallurgy, XIII. High-temperature heat-content, heat capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds. *U. S. Bur. Mines Bull*, 584. 232 p.

-Kelley, K. K., Southard, J. C., y Anderson, C. T. (1941): Thermodynamic properties of gypsum and its dehydration products. *U. S. Bur. Mines Tech. Paper*, 625, 73 p.

-Kinsman, D.J.J. (1976): Evaporites: relative humidity control of primary mineral facies. *J. Sediment. Petrol.*, 46: 273-279

-Kushnir, J. (1982): The partitioning of seawater cations during the transformation of gypsum to anhydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 (3): 433-446.

-Luo, K., Li, C., Xiang, L., Li, H. y Ning, P (2010) Influence of temperature and solution composition on the formation of calcium sulfates. *Particuology* 8(3): 240-244.

-Mandado, J. (2018): Texturas alabastrinas del Terciario en el Valle del Ebro. En: *El alabastro: usos artísticos y procedencia del material: actas I Congreso Internacional / Carmen Morte García, coordinadora. Zaragoza: Prensas de la Universidad de Zaragoza: 127-134.*

-Navarro-Jiménez, J. I., Navarro-Luna, J., Muñoz-Jiménez, A. (2011): Análisis Tectosedimentario de la región de Bradenas Reales, Cuenca del Ebro (Aragón-Navarra). Reunión Grupo Español del Terciario, resumen (unpublished), 4pp.

-Larena, Z., Arenas, C., Baceta, J. I., Murelaga, X., y Suárez-Hernando, O. (2020): Stratigraphy and sedimentology of distal-alluvial and lacustrine deposits of the western-central Ebro Basin (NE Iberia) reflecting the onset of the middle Miocene Climatic Optimum. *Geologica Acta*, 18.7: 1-26.

-Luzón, A. (1994): Los materiales del tránsito Oligoceno-Mioceno en el sector centro-oriental de la Depresión del Ebro: análisis estratigráfico e interpretación evolutiva. Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza, 259 pp. (Inédita).

-Luzón, A. (2001): Análisis Tectosedimentarios de los materiales terciarios continentales del sector central de la Cuenca del Ebro (provincias de Huesca y Zaragoza). Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza, 465 p.

-Mandado, J. (1987): Litofacies yesíferas del sector aragonés de la cuenca terciaria del Ebro. Petrogénesis y Geoquímica. Tesis Doctorado Universidad de Zaragoza.: 443 p.

-Mandado, J. (2018): Texturas alabastrinas del Terciario en el Valle del Ebro. En: El alabastro: usos artísticos y procedencia del material: actas I Congreso Internacional / Carmen Morte García, coordinadora. Zaragoza: Prensas de la Universidad de Zaragoza: 127-134.

-Morales, J. (2013): Interacción de anhidrita (CaSO_4) con soluciones acuosas: cristalización y relevancia medioambiental. Facultad de Ciencias Geológicas, departamento de Cristalografía y Mineralogía. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 190 pp.

-Muñoz, A., Arenas, C., González, A., Luzón, A., Pardo, G., Pérez, A., y Villena, J. (2002): Ebro Basin (northeastern Spain). En: Gibbons, W., Moreno, T. (eds.). The Geology of Spain. London, The Geological Society, 301-309.

-Nurmi, R. D. y Friedman, G. M., (1977): Sedimentology and depositional environments of basin-center evaporites, Lower Saline Group (Upper Silurian), Michigan Basin. In: Reefs and evaporites. Concepts and depositional models, Fisher, J.M. (ed.). AAPG, Studies in Geology 5: 23-53

-Ortí, F. (1987): La zona de Villel-Cascante-Javalambre. Introducción a las formaciones evaporíticas y al volcanismo jurásico. En: "XXI Curso de Geología Práctica de Teruel", Gutiérrez-Eloraza, M. y Meléndez, A. (Eds.): 56-95.

-Ortí, F. (1988): Sedimentación evaporítica continental durante el Terciario en la Península Ibérica: aspectos generales, II Congr. Geol. España, S. G. E. Granada, vol. Simp.: 509-518.

-Ortí, F. (2010): Evaporitas: introducción a la sedimentología evaporítica. En: Sedimentología. Del proceso físico a la cuenca sedimentaria: 46 (Textos Universitarios; Alfredo Arche, eds.). CSIC, Madrid, 675-770.

-Ortí, F., y Rosell, L. (2000): Evaporative systems and diagenetics patterns in the Calatayud Basin (Miocene, central Spain). *Sedimentology*, 47: 664-685.

-Pape, H., Clauser, C., Iffland, J., Krug, R., y Wagner, R. (2005): Anhydrite cementation and compaction in geothermal reservoirs: Interaction of pore-space structure

with flow, transport, P-T conditions, and chemical reactions. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42 (7-8): 1056-1069.

-Pardo, G., Arenas, C., González, A., Luzón, A., Muñoz, A., Pérez, A., Pérez-Rivarés, F. J., Vázquez-Urbez, M., y Villena, J. (2004): La Cuenca del Ebro. En: *Geología de España* (J. A. Vera, Ed.), SGE-IGME, Madrid, 533-543.

-Partridge, E. P. y White, A. H. (1929): The solubility of calcium sulfate from 0° to 200°. *Amer. Chem. Soc. J.*, 51: 360-370.

-Rodríguez Aranda, J. P. (1995): *Sedimentología de los sistemas de llanura lutítica-lago salino del Mioceno en la Zona oriental de la Cuenca de Madrid* (Tarazon-Auñón). Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 474 p

-Roller, P. S. (1930): Chemical Activity and Particle Size. The Rate of Solution of Anhydrite below 70 microns. *The Journal of Physical Chemistry*, 35 (4): 1133-1142.

-Rosell, L. y Ortí, F. (1992): Geochemical characteristics and facies analysis of a miocene lacustrine gypsum deposit (Calatayud Basin, Zaragoza, Spain). Abstracts IGCP-324 GLOPALS, Annuals Meeting, Madrid: 39-41.

-Oliva-Urcia, B., Beamud, E., Arenas, C., Pueyo, E. L., Garcés, M., Soto, R., Valero, L., Pérez-Rivarés, F. J. (2019): Dating the northern deposits of the Ebro foreland basin; implications for the kinematics of the SW Pyrenean front. *Tectonophysics*, 765: 11-34.

-Ortí, F. (1992): Diagénesis en las evaporitas continentales del Terciario peninsular ibérico. III Congr. Geol. España, Salamanca, Simp, 1, 118-127.

-Ortí, F. y Rosell, L. (2007): The Ninyerola Gypsum unit: an example of cyclic, lacustrine sedimentation (Middle Miocene, E Spain). *J. Iberian Geol.*, 33: 249-260.

-Ortí, F., Rosell, L., y Anadón, P. (2003): Deep to shallow lacustrine evaporites in the Libros Gypsum (southern Teruel Basin, Miocene, NE Spain): an occurrence of pelletal gypsum rhythmites. *Sedimentology*, 50: 361-386.

-Ossorio, M. P. (2015): *Precipitation Pathways and Phase Stability in the CaSO₄-H₂O System*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 229 p.

-Ossorio, M., Van Driessche, A. E. S., Pérez, P., y García-Ruíz, J. M. (2014): The gypsum-anhydrite paradox revisited. *Chemical Geology*, 386: 16-21.

-Ostroff, A. G. (1964): Conversion of gypsum to anhydrite in aqueous salt solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28 (9): 1363-1372.

-Pérez, A. (1989): *Estratigrafía y sedimentología del Terciario del borde meridional de la Depresión del Ebro (sector riojano y aragonés) y cubetas de Muniesa y Montalbán*. Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza, 525 p.

-Perez, A., Muñoz, A., Pardo, G., Villena, J. y Arenas, C. (1988b): Las unidades tectosedimentarias del Neógeno del borde ibérico de la Depresión del Ebro (sector central). En: *Sistemas lacustres neógenos del margen ibérico de la cuenca del Ebro. Guía campo.* (A. Pérez, A. Muñoz y J.A. Sánchez eds.). III Reunión Grupo Español de Trabajo, PICG 219, 7-20.

-Pérez-Rivarés, F. J. (2016): Estudio magnetoestratigráfico del Mioceno del sector central de la Cuenca del Ebro: Cronología, correlación y análisis de la ciclicidad sedimentaria. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 281 p.

-Pérez-Rivarés, F. J., Arenas, C., Pardo, G., y Garcés, M. (2018): Temporal aspects of genetic stratigraphic units in continental sedimentary basins: Examples from the Ebro Basin, Spain. *Earth Science Reviews*, 178: 136-153.

-Posnjak, E. (1938): The system $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. *American Journal of Science*, 5 (35A): 247-272.

-Posnjak, E. (1940): Deposition of calcium sulfate from sea water. *American Journal of Science*, 238 (8): 559-568.

-Richter-Bernburg, G. (1964): Solar cycle and other climatic periods in varvitic evaporites. En A. E. M. Nain (ed.). *Problems in Paleoclimatology*, NATO: 510-521.

-Rouchy, J. M. y Monty, C. L. V. (1981): Stromatolites and cryptalgal laminites associated with Messinian gypsum of Cyprus. En C.L.V. Monty (ed.), *Phanerozoic Stromatolites*, Springer Verlag, 8: 155-180.

-Schultz, L. G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *Professional Paper U.S.*, 391C.

-Shearman, D. J. (1966): Origin of marine evaporites by diagenesis. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 75: 207-215.

-Sheikholeslami, R. y Lau, G. T. (2011): Effect of bacteria and salinity on calcium sulfate precipitation. *Desalination*, 287: 301-309.

-Torrescusa, S. y Klimowitz, J. (1990): Contribución al conocimiento de las evaporitas miocenas (Fm. Zaragoza) de la Cuenca del Ebro. En: *Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante* (Ortí, F. y Salvay, J. M. (eds.)). ENRESA, Universitat de Barcelona, 120-122.

-Tzouvalas, G., Dermatas, N., y Tsimas, S. (2004): Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders: Part I, Anhydrite. *Cement and Concrete Research*, 34 (11): 2113-2118.

-Van Driessche, A. E. S., García-Ruíz, J. M., Delgado-López, J. M., y Sasaki, G. (2010): In Situ Observation of Step Dynamics on Gypsum Crystals. *Crystal Growth and Design*, 10 (9): 3909-3916.

-Van` t Hoff, J. H., Armostrong, E. F., Hinrichsen, W. Weigert, F., y Just, G. (1903): Gypsum and anhydrite. *Z Physik, Chem*, 45: 257-306.

-Warren, J.K. (2016) *Evaporites: A Geological Compendium. Second Edition*, Springer, Berlin, 1813 p.

-Watson, A. (1985): Structure, chemistry and origins of gypsum crusts in southern Tunisia and the central Namib Desert. *Sedimentology*, 32: 855-875.

-West, I. M., Alí, Y. A., y Hilmy, M. E. (1979): Primary gypsum noduls in a modern sabkha on the Mediterranean coast of Egypt. *Geology*, 7: 354-358.

-Zen, E. A. (1962): Phase equilibrium studies of the system $\text{CaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ at alow temperaturas and 1 atmosphere pressure. *Geol. Soc. America Special Paper*, 68: 306 p.

-Zen, E. A. (1965) Solubility Measurements in the System $\text{CaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ at 35°, 50°, and 70°C and one atmosphere Pressure. *Journal of Petrology* 6(1): 124-164.