

SALITRALES DEL VALLE DEL EBRO: APORTACIONES A SU MINERALOGÍA, YACIMIENTO Y ORIGEN

P. GUERRERO ⁽¹⁾, A. LEAL ⁽¹⁾, C. CAÑAS ⁽¹⁾, J.J. PUEYO ⁽²⁾ Y J.C. MELGAREJO ⁽¹⁾

⁽¹⁾ *Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès s/n 08028 Barcelona*

⁽²⁾ *Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès s/n 08028 Barcelona*

INTRODUCCIÓN

Es por todos conocido el papel estratégico de la pólvora en la Historia de la Humanidad. Es, en cambio, menos conocido el conjunto de procesos que intervienen en la fabricación de la misma. La pólvora es una mezcla de salitre, carbón vegetal y azufre, en proporciones variables según el uso que se le quisiera dar. Alguno de estos componentes es de fácil obtención, como el carbón vegetal. El azufre, debe buscarse generalmente en minas, estando disponible en muchos países. Por el contrario, el salitre (nitrato potásico) es un mineral relativamente raro en la naturaleza o, como mínimo, difícil de encontrar en grandes cantidades. En la actualidad el problema está resuelto gracias a la síntesis de compuestos nitrogenados a partir de nitrógeno del aire, o de otras fuentes (como, por ejemplo, el nitrato de los grandes yacimientos de Chile), pero entre los siglos XV y XIX no se contaba con estas posibilidades. Por dicha razón, los yacimientos de salitre natural europeos tuvieron, durante dicho periodo, una importancia capital.

A lo de la Historia, en España hubo varios centros de extracción de salitre natural para pólvora, siendo dicha industria de gran importancia para la época. No obstante, a excepción de los estudios contemporáneos, muy poco se ha escrito sobre los yacimientos españoles de salitre, su mineralogía y su beneficio. Buena parte de la producción venía de sectores de la Cuenca del Ebro o zonas aledañas. La cantidad de nitró que contienen los salitrales españoles es muy variable, casi sin excepción muy baja. No obstante, según la bibliografía contemporánea se consideraba rentable su explotación incluso cuando los contenidos de nitró eran muy bajos (al menos, del orden de 0.25%). La concentración del nitró a partir de estas asociaciones tan pobres, y su separación de otras sales y componentes, se hacía históricamente mediante procesos de cristalización fraccionada (Ofsorno, 1861). En lo que atañe a la génesis del nitrato en estos depósitos, es un problema que llamó la atención a los científicos de esa época, y muy significativamente en el caso de algunos de los primeros naturalistas de los siglos XVIII y XIX que describen los recorridos de la Península Ibérica, como Bowles (1794) y Proust (1799). Este tema quedó posteriormente olvidado.

En este trabajo nos proponemos determinar el modo de yacimiento del salitre en los depósitos descritos antiguamente por los autores citados en la Cuenca del Ebro y en sectores aledaños, y aportar nuevos datos para la discusión acerca de su origen. La caracterización mineralógica

se ha efectuado mediante microscopía óptica y electrónica y difracción de polvo de rayos X. La proporción de nitrato en cada tipo de depósito se ha determinado por cromatografía iónica.

Por otra parte, y con objeto de realizar la caracterización isotópica del nitrógeno para desarrollar una primera discusión acerca de su origen, se efectuó una concentración de los nitratos en las muestras más ricas en estos minerales. Para ello, en primer lugar, se separaron los componentes solubles en agua de los insolubles, de manera análoga a cómo lo hacían los salitreros en el siglo XVIII: mediante una columna de lixiviación. Una vez separada la materia orgánica se procedió a separar del lixiviado todo el sulfato mediante precipitación con BaCl₂. Posteriormente, las soluciones filtradas (conteniendo principalmente cloruros y nitratos) se evaporaron hasta hacerlas cristalizar. De todas las muestras así tratadas, sólo en una docena se pudo extraer suficiente cantidad de nitrato para poder efectuar el análisis isotópico del nitrógeno.

TIPOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS CON EFLORESCENCIAS DE LA DEPRESIÓN DEL EBRO

Según la bibliografía analizada, los depósitos potencialmente salitreros pueden ser clasificados del siguiente modo (figura 1):

- a) Eflorescencias en cantiles y cuevas, como las de la cueva del Salnitre en Collbató (Cataluña), las de los cantiles de la entrada de Manresa, las de la cueva de Sant Ignasi de Manresa (Cataluña), y las de diversas localidades cerca de Calatayud (cueva de la Arcilla y otras), Terrer, Épila, Rueda de Jalón, Valdehuron, Maluenda y el Castillo de Villafeliche (Zaragoza).
- b) Costras salinas en suelos salobres, como en las estepas de Tardienta y quizás en Maluenda (Zaragoza), y en suelos de la comarca de Urgell en Cataluña.
- c) Costras salinas formadas en cuencas lacustres endorreicas (lagos efímeros) como es el caso de Gallocanta (Zaragoza).
- d) Eflorescencias en casas antiguas, como sucede en Collbató (Cataluña).

La composición mineralógica es muy parecida en todos los tipos de depósito, aunque según los casos predomina uno u otro mineral.

En los depósitos de eflorescencias en cantiles y cuevas predominan siempre los sulfatos y, muy en particular, los sulfatos de magnesio, sobre todo epsomita (MgSO₄·7H₂O), y las correspondientes fases

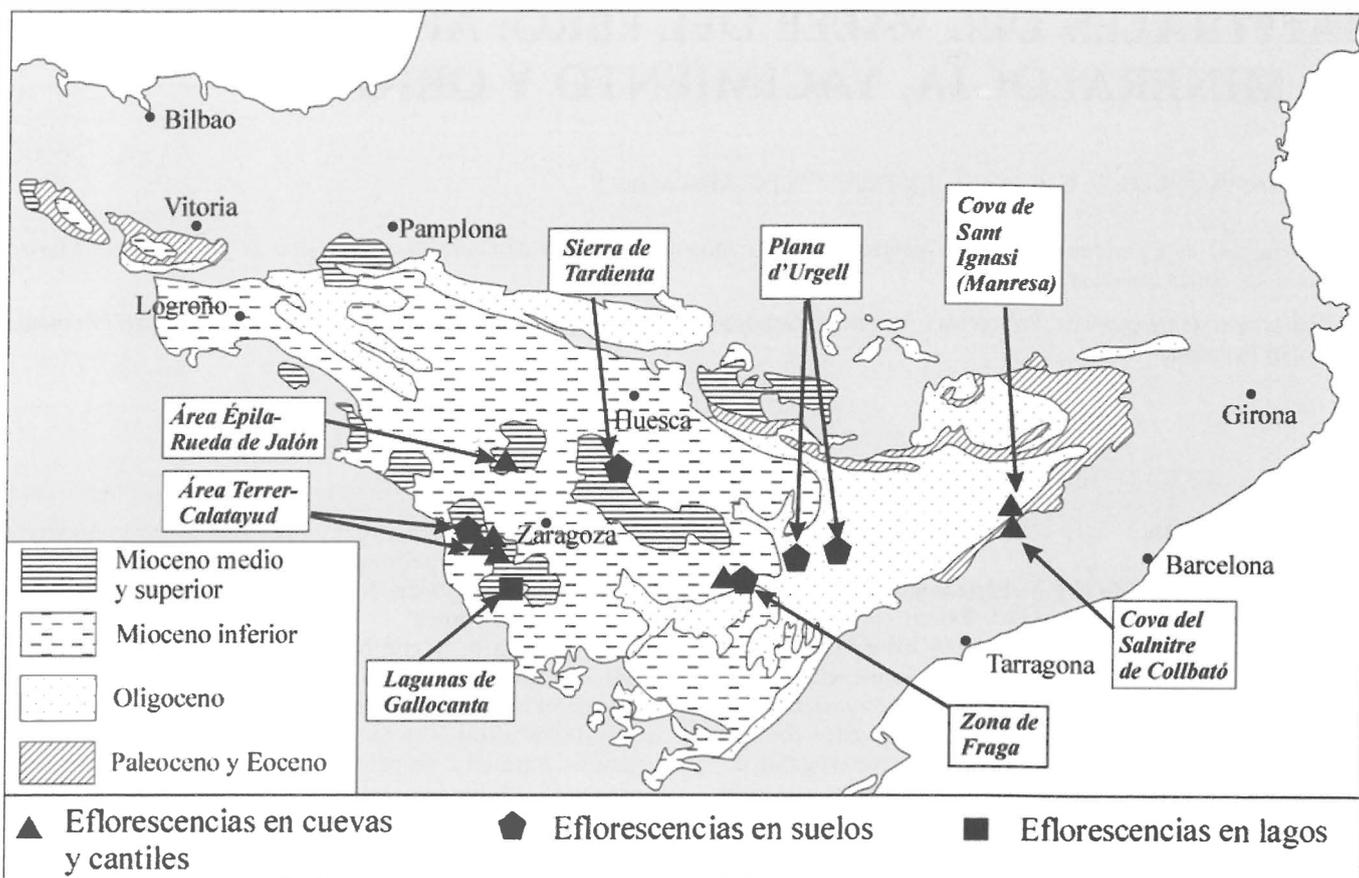


Figura 1: Localización de las zonas de producción de salitre de la Depresión del Ebro y sectores adyacentes, mostrando los diferentes tipos de depósitos.

deshidratadas (hexahidrita, pentahidrita y starkeyita). En algunos casos aparecen también sulfatos alcalinos altamente solubles (blödita, wattervillita). Otro sulfato muy común es el yeso, aunque éste puede derivar tanto de procesos evaporíticos como de la roca encajante. Los nitratos son raros en estas asociaciones, aunque se ha identificado con seguridad por difracción de rayos X pequeñas cantidades de humberstonita ($K_3Na_7Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$), un mineral común en los depósitos chilenos. La concentración de nitrato que hemos determinado es generalmente baja (desde menos del 0,25% a un 4% en peso). No obstante, como hemos indicado anteriormente, estas cantidades eran más que suficientes para su beneficio industrial en los siglos XVIII-XIX.

En los depósitos evaporíticos de las lagunas endorreicas predominan de nuevo los sulfatos magnésicos (epsomita y sus derivados por deshidratación), cálcicos (anhidrita y yeso) y alcalinos (como la mirabilita y la eugsterita), además de cantidades importantes de halita. Hasta el momento, en estos depósitos no hemos encontrado cantidades significativas de nitratos.

Los suelos salobres contienen eflorescencias de minerales similares al caso anterior, con presencia de halita, yeso y epsomita. Pese a que la bibliografía indica lo contrario, no hemos localizado nitratos en estas eflorescencias, al menos en cantidades detectables por DRX o cromatografía iónica.

En las eflorescencias de las casas antiguas es donde la proporción de nitrato aumenta hasta el 95% en peso de muestra. Las eflorescencias pueden estar constituidas mayoritariamente por nitro (KNO_3), o presentarse dicho mineral mezclado con sulfatos magnésicos (epsomita y sus derivados) y cálcicos (yeso).

DISCUSIÓN: ORIGEN DE LOS NITRATOS

Descartadas algunas de las posibles fuentes de nitrato enunciadas por Mueller (1968), el origen del nitrato presente en los cantiles y cuevas puede ser, según los datos isotópicos realizados, doble:

- a) nitrato procedente de la descomposición de materia orgánica por el proceso de nitrificación, con valores cercanos a +10 %,
- b) nitrato procedente de agua de lluvia (el agua de lluvia puede contener hasta 4 mg/l de nitrato, producido por reacción entre N y O a partir de descargas eléctricas durante las tormentas; Reiter, 1968; Hastings et al., 2003), con valores cercanos al 0 %.

Probablemente, en el caso de los depósitos que nos ocupan, se den mezclas de los dos supuestos, pues en algunos casos se dan valores cercanos a 0, como en Maluenda; en otros casos, los valores se acercan a los que se obtienen por procesos de nitrificación, como en el caso de casas antiguas y algunas eflorescencias en cantiles.

En todos los casos, el esquema de cristalización que se propone para estas eflorescencias consta de los siguientes pasos:

- 1- El agua de lluvia cargada en nitrato (antes o después de su interacción con el suelo) circula por microfracturas y capilaridad por las rocas más permeables, como las areniscas.
- 2- El agua interacciona con las rocas que atraviesa. Al circular por rocas ricas en sulfato, se enriquece en sulfatos y al circular por margas, en calcio y potasio o sodio.
- 3- Cuando el agua encuentra un nivel impermeable, como una capa de arcillas, no puede continuar su trayecto hacia zonas más profundas y puede ser dirigida hacia la superficie.

MUESTRA	LOCALIDAD	TIPOLOGÍA	$\delta^{15}\text{N}$
7R (1)	Fuente de Manresa (Barcelona)	Eflorescencias en cantiles	+19,59
7R (2)	Fuente de Manresa (Barcelona)	Eflorescencias en cantiles	+10,71
1-2-3 R (1)	Exterior cueva de sant Ignasi (Manresa, Barcelona)	Eflorescencias en cantiles	+11,06
1-2-3 R (2)	Exterior cueva de sant Ignasi (Manresa, Barcelona)	Eflorescencias en cantiles	+10,09
8-9-10 R (1)	Maluenda (Zaragoza)	Eflorescencias en cantiles	-3,32
8-9-10 R (2)	Maluenda (Zaragoza)	Eflorescencias en cantiles	-2,95
25 (1)	Valdehurón (Zaragoza)	Eflorescencias en cantiles	+9,3
25(2)	Valdehurón (Zaragoza)	Eflorescencias en cantiles	+9,0
31-38 R (1)	Castillo de Villafeliche (Zaragoza)	Eflorescencias en cantiles	+12,3
31-38 R (2)	Castillo de Villafeliche (Zaragoza)	Eflorescencias en cantiles	+12,4
C-9 (1)	Collbató (Barcelona)	Viviendas antiguas	+10,3
C-9 (2)	Collbató (Barcelona)	Viviendas antiguas	+10,2

Tabla 1: Análisis isotópicos de los concentrados de nitratos de muestras de diferentes tipos de depósitos de eflorescencias de la depresión del Ebro.

4- Al surgir a la superficie estos fluidos, sufren evaporación precipitando las sales disueltas.

5- Las eflorescencias están constituidas por minerales muy solubles, y sólo se preservan si quedan protegidas por salientes rocosos, como los formados por niveles más duros situados por encima de la capa fértil.

6-La composición mineral de estas eflorescencias depende de su grado de exposición al sol y a otros factores que controlan el grado de hidratación de los minerales.

Este mecanismo explica por qué, como describían los autores antiguos, estas sales sólo aparecen después de periodos de lluvias intensas, especialmente cuando ha habido tormentas, y muy especialmente en los meses de verano.

Estos mismos fluidos salinos pueden circular por el nivel freático, concentrarse en suelos salinos por capilaridad o bien concentrarse en cuencas endorreicas. En ambos casos, por evaporación, pueden dar lugar a depósitos salinos de mineralogía muy diversa. Hay evidencias históricas de que en algunos de los depósitos estudiados se explotó nitrato.

Los análisis isotópicos de los depósitos de nitrato en paredes de casas antiguas, y de muchos de los otros casos estudiados, son congruentes con un origen por nitrificación de materia orgánica.

REFERENCIAS

Bowles, G.(1789). *Introducción a la historia natural y a la geografía física de España*. Madrid. Imprenta Real. 424 pp.

Hastings, M. G.; Sigman, D. M.; Lipschultz, F. (2003). *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* 108(D24), ACH 22/1-ACH 22/12.

Mueller, G. (1968). *Nature* 219 (5159), 1131-4. London, U.K.

Ofsorno, J. (1861) *Manual del salitrero (conocimiento del salitre y sus matrices)*. Madrid.

Proust, L .(1799). *Anales de Historia Natural* 1, 60.

Reiter, R. (1968). *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics* 30(3), 345-62.