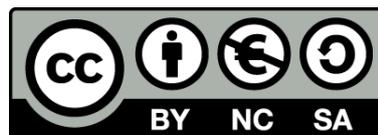




# **Evolució geoquímica de cuencas evaporítics terciàries: implicacions en la composició isotòpica disuelt en l'oceà durant el terciari**

Dionisio Ignacio Cendón Sevilla



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0. Spain License.**



# **Evolución geoquímica de cuencas evaporíticas terciarias: implicaciones en la composición isotópica disuelto en el océano durante el terciario**

Dionisio Ignacio Cendón Sevilla

FACULTAD DE GEOLOGIA  
Departamento de Cristalografía, Mineralogía  
y Depósitos Minerales

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA  
"JAUME ALMERA" - CSIC

DIRECTORES DE LA TESIS:

Dr. Juan José Pueyo Mur  
Dr. Carlos Ayora Ibáñez.

Barcelona, 1999

## 6. CUENCA MEDITERRÁNEA, MIOCENO SUPERIOR

### 6.1. Cuenca de Lorca (Murcia, España)

La posición marginal de la cuenca de Lorca con respecto a la cuenca messiniense mediterránea, así como todos los procesos que han tenido lugar en la misma, hacen de ésta una de las cuencas messinienses más estudiadas en los últimos años. Desde el punto de vista tectónico y sedimentario hay que destacar los trabajos de Geel (1976); Montenat et al. (1987); Platt y Vissers (1989); Montenat et al. (1990); Sanz de Galdeano (1990); Martínez Díaz y Hernández Enrile (1992); Guillén-Mondéjar et al. (1995b) y Playà (1998). La accesibilidad de la cuenca de Lorca y su importancia para comprender eventos geológicos, como la crisis de salinidad y los cambios paleoambientales relacionados, han motivado gran número de trabajos (Hsü et al., 1973; Longinelli, 1980; Rouchy, 1982; Rouchy y Saint Martin, 1992; García-Veigas, 1993; García-Veigas et al., 1994; Benali et al., 1995; Rouchy et al., 1997; Rouchy et al., 1998). En este capítulo se han utilizado principalmente datos isotópicos adelantados ya en Cendón et al. (1997a), así como datos bibliográficos existentes para la descripción de la mineralogía, petrología, evolución del contenido en Br y análisis de inclusiones fluidas presentados por García-Veigas (1993).

La cuenca de Lorca se sitúa al SO de la Comunidad Murciana (figura 6-1) y forma parte de un sistema interconectado de cuencas neógenas situado sobre el contacto entre las zonas internas (Béticas) y externas (Subbéticas) de las cordilleras Béticas. Esta depresión, de aproximadamente 300 km<sup>2</sup>, tiene un contorno cuadrangular ligeramente alargado en dirección NE-SO y se encuentra rodeada por los relieves más altos del sustrato Bético (Montenat et al., 1990; Rodríguez-Estrella et al., 1992; Guillén-Mondéjar et al., 1995b). Se han propuesto dos mecanismos para la formación de estas cuencas neógenas desde el punto de vista estructural: A) colapso extensional de cinturón orogénico (Platt y Vissers, 1989) y B) sistema de fallas *strike-slip*, que actuó como una zona de cizalla relacionada con la colisión entre las placas Africana e Ibérica (Montenat et al., 1987; Sanz de Galdeano, 1990).

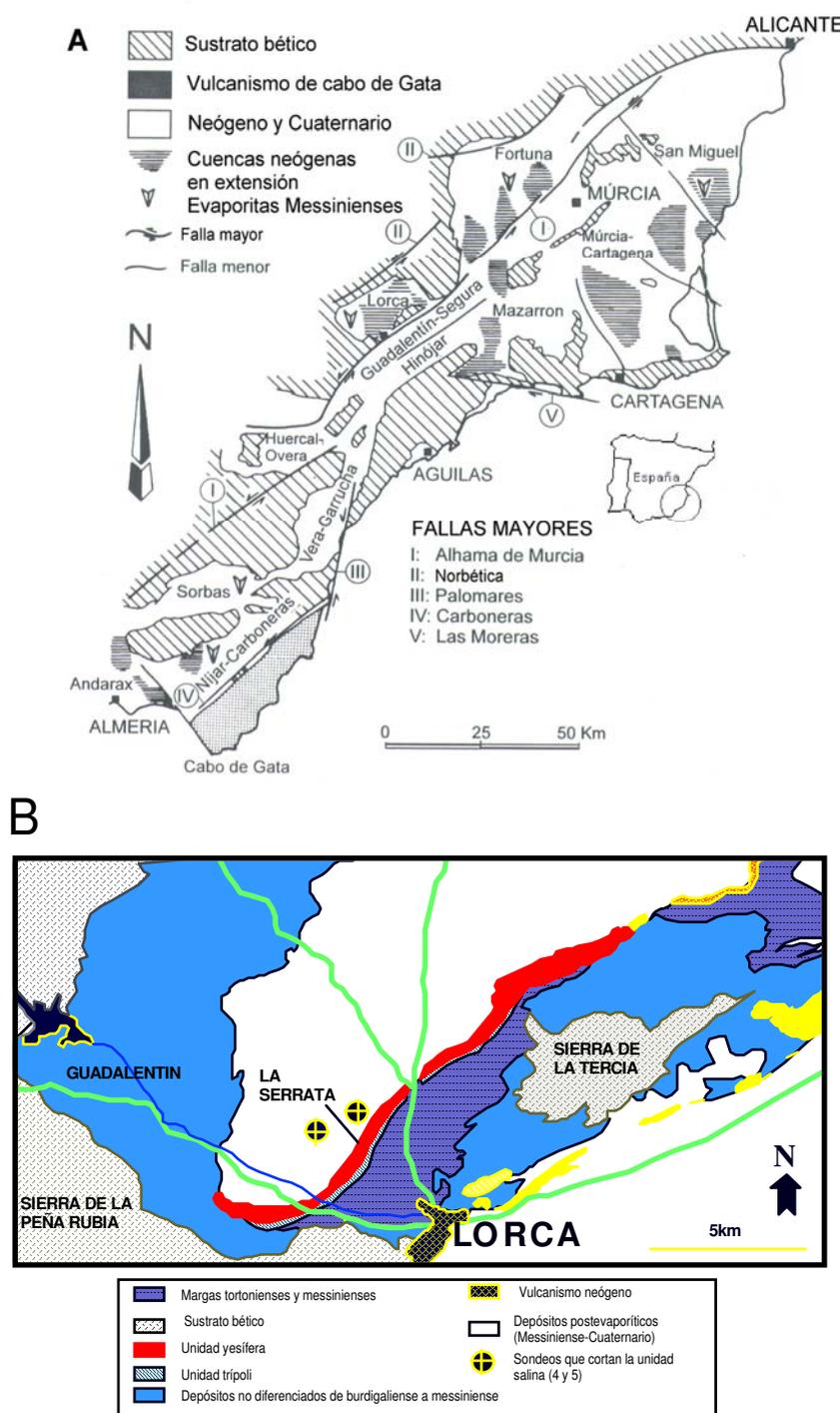
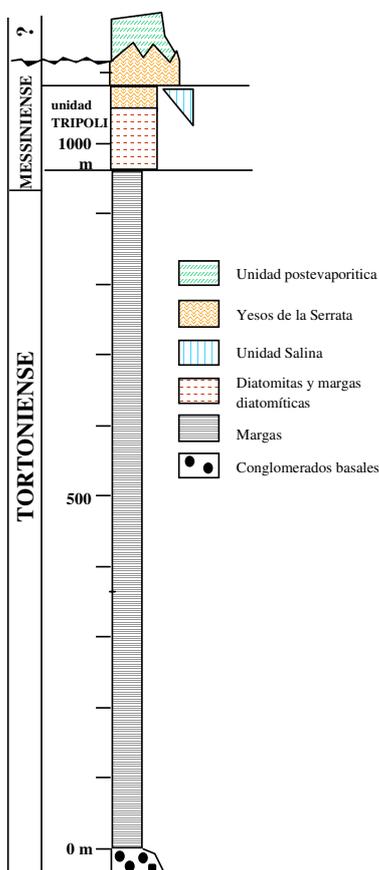


Figura 6-1. A) Distribución de cuencas neógenas en el sector oriental del las cordilleras Béticas (modificada de Ortí et al. (1990) B) Mapa esquemático de la zona con las principales unidades geológicas, adaptado de Geel (1976).

La evolución tectosedimentaria de la cuenca de Lorca, diferenciada desde el Mioceno inferior o medio, estuvo controlada por dos sistemas de fallas principales. El primero de dirección NE-SO (falla de Alhama de Murcia y falla Norbética, (figura 6-1, A), y el segundo de dirección NO-SE. Este encuadre estructural correspondería a un modelo de cuenca híbrido entre surco sobre desgarre (*pull-apart*) y fosa tectónica (*graben*) (Montenat et al., 1987; Rodríguez-Estrella et al., 1992; Guillén-Mondéjar et al., 1995a).

El relleno sedimentario de la cuenca de Lorca (figura 6-2) comienza en el Burdigaliense y Serravaliense, con la sedimentación de depósitos de aguas poco profundas, conglomerados, lutitas, carbonatos y edificios coralinos. Estos materiales sólo aparecen en el margen noroeste con una potencia de 750 m (Pérez Lorente et al., 1992), se presentan inclinados y plegados y, en algunas áreas, muestran indicaciones de exposición subaérea y erosión anterior a la sedimentación de los depósitos tortonienses (Benali et al., 1995).

Los materiales del Tortoniense y el Messiniense inferior (Formación Hondo, de Geel (1976)) se depositaron disconformes respecto a los materiales del Mioceno inferior y medio, y representan un ambiente marino abierto, con sedimentación de carbonatos y materiales siliciclásticos de grano grueso en el sector NO y hasta 1000 m de margas en el depocentro de la cuenca (Dinarés-Turell et al., en prensa; Rouchy et al., 1998). Estudios recientes realizados por (Rouchy et al., 1998) aportan nuevos datos sobre marcadores micropaleontológicos a lo largo del Tortoniense y Messiniense inferior. Estos autores encuentran asociaciones de foraminíferos bentónicos, propias de batimetrías entre 300 y 200 m. Hacia la parte superior de la serie se encuentra asociaciones propias de profundidades más someras entre 200 y 100 m.



**Figura 6-2. Columna esquemática con las principales unidades litoestratigráficas.**

Los materiales del Messiniense inferior y superior, situados por encima de las margas tortonienses, están formados por la unidad Trípoli y los yesos de la Serrata (Formación Messiniense de la Serrata según Geel (1976)).

La unidad Trípoli comienza con el primer nivel importante de diatomitas. Esta unidad refleja un ambiente restringido cada vez más somero (Benali et al., 1995). Su potencia es de unos 130 m, reduciéndose lateralmente de forma considerable. Se compone de capas de diatomitas de varios metros de espesor intercaladas con margas, areniscas, calizas y gipsarenitas.

Tras la restricción de la cuenca se alcanza un régimen evaporítico con la sedimentación de yesos y halitas. Mientras que los yesos afloran en superficie, las halitas no lo hacen, pero son cortadas por dos sondeos, Lorca-4 y Lorca-5 (IGME, 1982). Los yesos de la Serrata constituyen una unidad que alcanza hasta 50 m de potencia, formada principalmente por yesos laminados, detríticos y nodulares. La halita tiene potencia variable con marcadas diferencias laterales: entre 200 m en el sondeo Lorca-4 y 50 m en el Lorca-5 siendo la distancia entre ambos de 2 km (García-Veigas et al., 1994). La relación entre yesos y halitas no es clara. Según el informe del IGME, 1982 y Ortí, 1989, existe una continuidad lateral entre los yesos que afloran en superficie y los niveles de yesos y limos que aparecen sobre la formación halítica en los sondeos. Siguiendo este modelo García-Veigas, 1993; García-Veigas et al., 1994 y Ortí y Salvany, 1990 consideran que la serie yesífera de la Serrata

es extensiva sobre la halita. Para Rouchy et al. (1998), la presencia de brechas caóticas y estructuras de colapso en la base de la formación podría sugerir una correlación de la halita con la parte inferior de la unidad yesos de la Serrata, la halita presente entre los yesos se habría disuelto provocando su colapso y brechificación.

### 6.1.1. Mineralogía y petrología de los sondeos Lorca-4 y Lorca-5

La mineralogía y petrología de los dos sondeos se describe detalladamente en los trabajos de García-Veigas (1993) y García-Veigas et al. (1994). En la figura 6-3 puede verse la columna simplificada de ambos sondeos. Según García-Veigas et al. (1994) se distinguen dos tipos de litofacies:

A) Litofacies bandeadas (5-20 cm de espesor) con una alternancia de halita y niveles arcilloso-sulfatados. Los cristales de halita presentan texturas primarias tipo *hopper* y *chevron*.

B) Litofacies masivas en las que los materiales arcilloso-sulfatados, a modo de matriz, rodean los cristales de halita de crecimiento intersticial con tendencia a texturas tipo *cornet* (sensu Arthurton, 1973).

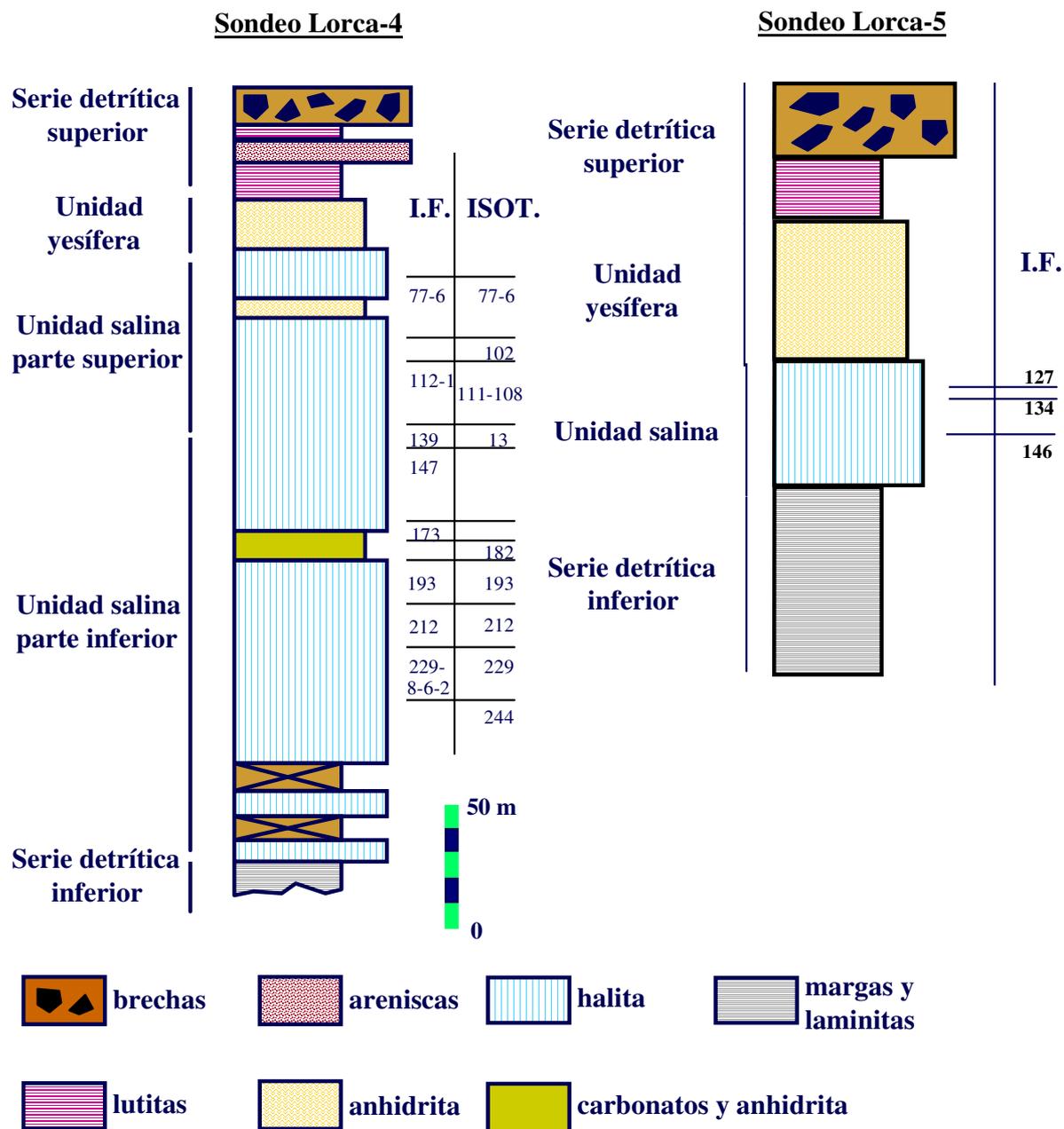


Figura 6-3. Columna litoestratigráfica de los sondeos Lorca-4 y 5, modificada de García-Veigas (1993). En la columna se han situado las muestras estudiadas: I.F. (inclusiones fluidas) e ISOT. (isótopos). La numeración de las muestras corresponde a su vez a la profundidad del sondeo.

Los sondeos de Lorca no se han preservado en su totalidad. Sin embargo, las litofacies de halita bandeada son dominantes en el sondeo Lorca-4, encontrándose las masivas por debajo de los 193 m. La halita masiva domina en el sondeo Lorca-5 (García-Veigas, 1993; García-Veigas et al., 1994). Este tipo de litofacies se interpreta desde el punto de vista sedimentológico como el resultado de la caída de la lámina de agua a posición intersticial. En general, las litofacies y texturas encontradas en ambos sondeos sugieren una cuenca poco profunda con esporádicos descensos del nivel de agua en las zonas marginales.

El sondeo Lorca-5 ocupa una posición más marginal en la cuenca y las litofacies halíticas atravesadas se han interpretado, en base a criterios petrográficos, como el equivalente lateral

de las halitas inferiores del sondeo Lorca-4 (García-Veigas et al., 1994). Este último dato no puede ser corroborado geoquímicamente ya que no se conservan muestras de la parte más baja del sondeo Lorca-4, sin embargo, dicha interpretación es compatible con la evolución general de la cuenca y con la tasa de subsidencia marcadamente mayor en el depocentro de la misma (Lorca-4), así como con el hecho de que el sondeo Lorca-5 presenta salmueras menos evolucionadas en sus inclusiones fluidas.

En base a los análisis de DRX realizados, la anhidrita es el sulfato más abundante en el sondeo Lorca-4, y la polihalita en el Lorca-5 y en la parte basal del Lorca-4. Observaciones realizadas con microscopio electrónico y óptico revelan la existencia de cristales de yeso conservados como inclusiones sólidas o atrapados en las inclusiones fluidas. García-Veigas, 1993 interpreta que la paragénesis inicial fue halita y yeso, siendo la anhidrita y polihalita fases diagenéticas tempranas.

### 6.1.2. Composición de las inclusiones fluidas en los sondeos de Lorca

La descripción de los resultados analíticos de las salmueras contenidas en inclusiones fluidas primarias, así como la evolución del medio evaporítico deducida a partir del estudio del Lorca-4, se presenta en los trabajos de García-Veigas (1993) y Ayora et al. (1994b). Estos trabajos se ampliaron posteriormente con el estudio del sondeo Lorca-5 por García-Veigas et al. (1994). Si se presta atención a la evolución de las salmueras y al contenido en Br presente en las halitas (figura 6-4, tablas 6-1 y 6-2), se observa que hay un cambio brusco en la tendencia de las concentraciones a partir de la muestra 147 (sondeo Lorca-4). En dicho punto se pasa de una salmuera marina con un pequeño componente continental, a una salmuera interpretada como continental con reciclaje de formaciones evaporíticas previamente formadas (García-Veigas, 1993; García-Veigas et al., 1994; Cendón et al., 1997a; Cendón et al., 1997c). En la evolución del Br, se pasa de valores medios de 40 ppm considerados marinos, con cierto aporte continental, a valores inferiores a 10 ppm considerados continentales según el criterio de Valyashko (1956). La composición de las inclusiones fluidas y el contenido en Br permiten diferenciar, desde el punto de vista geológico, dos partes en la unidad salina que se han denominado unidad salina tramo inferior (USTI) y unidad salina tramo superior (USTS) (García-Veigas, 1993; Ayora et al., 1994b).

Los análisis presentados en las tablas 6-1 y 6-2 se obtuvieron mediante Cryo-SEM-EDS y fueron publicados con anterioridad por (García-Veigas, 1993; Ayora et al., 1994b; García-Veigas et al., 1994). En esta memoria se añaden dos nuevos análisis de las muestras L-147 y L-212, y se procesan los resultados nuevamente. Podemos destacar dos modificaciones principales:

A) Se han transformado las unidades de mol/l a mol/kg H<sub>2</sub>O. Esta unidad es más apropiada para los cálculos termodinámicos y, además, nos permite comparar con los otros datos presentados en esta misma memoria. Para esta transformación ha sido necesario calcular para cada análisis la densidad de la salmuera. Este cálculo se ha realizado mediante la relación empírica de McCaffrey et al. (1987), donde  $\rho(\text{kg/l}) = c_{\text{Mg}}(\text{kg/l}) \times 1.2 + 1.1828$ , siendo  $c_{\text{Mg}}$  la concentración de magnesio de la muestra.

B) Se han recalculado las concentraciones de Na. Estas concentraciones, en la mayoría de los casos, son ligeramente superiores ya que se ha calculado la cantidad de Na necesaria para saturar la salmuera en halita (mineral encajante de la inclusión). De este modo, el índice de saturación es prácticamente cero, obteniéndose un valor corregido de la concentración de Na (I.S. 2, tablas 6-1 y 6-2) que mejora el balance de cargas en la mayoría de los casos.

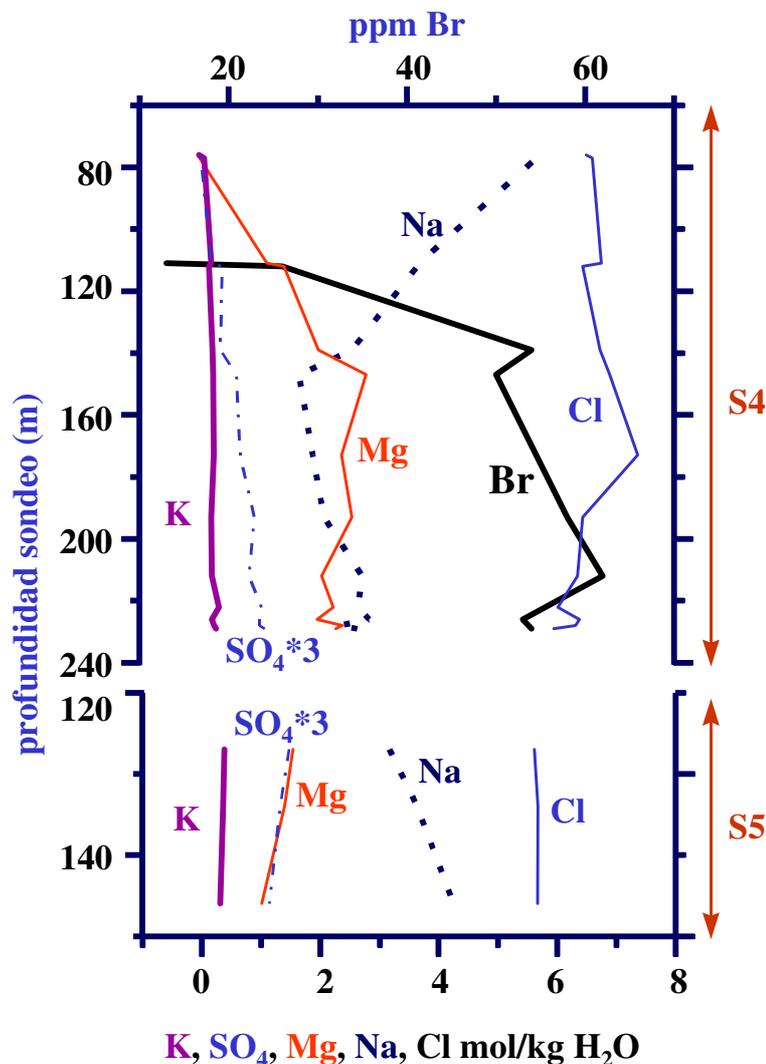


Figura 6-4. Evolución de solutos contenidos en las inclusiones fluidas para los sondeos Lorca-4 y Lorca-5 de Lorca. En trazo grueso se representa la evolución del Br.

Utilizando los datos de las tablas 6-1 y 6-2 (ver apéndice 1 para el detalle de todos los análisis) hemos calculado nuevamente la evolución del medio evaporítico.

**Tabla 6-1. Composición promedio (mol/kg H<sub>2</sub>O) de las inclusiones fluidas del sondeo Lorca-4, USTS. Na (1) es el Na analizado, Na (2) es el Na calculado para que la inclusión esté saturada en halita (mineral encajante de la inclusión). B.C. (1) y I.S. (1) son el balance de carga e índice de saturación obtenidos a partir del Na (1). B.C. (2) e I.S. (2) son el balance de carga e índice de saturación obtenidos a partir del Na (2). I.S. (sil) es el índice de saturación respecto a la silvita. Entre paréntesis, las desviaciones estándar respecto a la media de todos los análisis de cada muestra. Datos recalculados de García-Veigas (1993).**

	Na (1)	Na(2)	Mg	SO <sub>4</sub>	Cl	K	Ca	B.C. (1)	B.C. (2)	I.S. (1)	I.S. (2)	I.S. (sil)
L76	5,69 (0,08)	5,73 (0,02)	0,01 (0,00)	0,06 (0,01)	6,52 (0,08)	0,00 (0,00)	0,024 (0,00)	-0,15 (0,00)	-0,14 (0,00)	0,00 (0,02)	0,01 (0,01)	-3,33 (0,01)
L77	5,67 (0,03)	5,67 (0,06)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)	6,61 (0,24)	0,09 (0,01)	0,129 (0,02)	-0,13 (0,04)	-0,09 (0,05)	0,01 (0,03)	0,02 (0,02)	-1,41 (0,07)
L111	3,26 (0,10)	3,70 (0,26)	1,14 (0,08)	0,07 (0,05)	6,77 (0,32)	0,21 (0,02)	0,043 (0,05)	-0,18 (0,03)	-0,10 (0,06)	-0,08 (0,06)	0,00 (0,01)	-0,96 (0,05)
L112	3,54 (0,10)	3,66 (0,12)	1,43 (0,10)	0,13 (0,02)	6,46 (0,30)	0,17 (0,01)	0,014 (0,00)	-0,02 (0,03)	0,00 (0,05)	0,01 (0,06)	0,03 (0,03)	-1,03 (0,04)
L139	2,10 (0,34)	2,57 (0,15)	2,01 (0,22)	0,12 (0,03)	6,75 (0,40)	0,23 (0,03)	0,013 (0,00)	-0,09 (0,08)	-0,02 (0,10)	-0,12 (0,10)	0,00 (0,00)	-0,84 (0,07)

**Tabla 6-2. Composición promedio (mol/kg H<sub>2</sub>O) de las inclusiones fluidas del sondeo Lorca-4, USTL. Na (1) es el Na analizado, Na (2) es el Na calculado para que la inclusión esté saturada en halita (mineral encajante de la inclusión). B.C. (1) y I.S. (1) son el balance de carga e índice de saturación obtenidos a partir del Na (1). B.C. (2) y I.S. (2) son el balance de carga e índice de saturación obtenidos a partir del Na (2). I.S. (sil) es el índice de saturación respecto a la silvita. Datos recalculados de García-Veigas (1993). Los datos marcados con asterisco son datos nuevos realizados para el estudio comparativo de ICP y EDS.**

	Na (1)	Na(2)	Mg	SO <sub>4</sub>	Cl	K	Ca	B.C. (1)	B.C. (2)	I.S. (1)	I.S. (2)	I.S. (sil)
L147*	1,12 (0,36)	1,84 (0,11)	2,64 (0,20)	0,20 (0,02)	6,94 (0,58)	0,30 (0,02)	0,01 (0,00)	-0,09 (0,14)	0,01 (0,13)	-0,27 (0,16)	0,01 (0,01)	-0,61 (0,04)
L147	1,16 (0,03)	1,67 (0,04)	2,81 (0,11)	0,21 (0,02)	6,91 (0,24)	0,24 (0,05)	0,01 (0,00)	-0,04 (0,06)	0,03 (0,06)	-0,19 (0,01)	0,00 (0,00)	-0,71 (0,08)
L173	1,39 (0,15)	1,91 (0,33)	2,40 (0,18)	0,23 (0,05)	7,38 (0,43)	0,25 (0,03)	0,00 (0,00)	-0,19 (0,02)	-0,12 (0,05)	-0,17 (0,04)	0,00 (0,00)	-0,72 (0,07)
L193	1,55 (0,08)	2,10 (0,21)	2,57 (0,17)	0,31 (0,04)	6,46 (0,14)	0,21 (0,07)	0,01 (0,00)	-0,02 (0,03)	0,05 (0,03)	-0,16 (0,04)	0,00 (0,00)	-0,85 (0,15)
L212	2,08 (0,11)	2,74 (0,17)	2,06 (0,21)	0,28 (0,02)	6,37 (0,43)	0,22 (0,01)	0,01 (0,00)	-0,07 (0,10)	0,02 (0,11)	-0,16 (0,05)	0,00 (0,00)	-0,88 (0,04)
L212*	1,44 (0,08)	2,49 (0,16)	2,32 (0,10)	0,33 (0,08)	6,23 (0,11)	0,28 (0,06)	0,01 (0,00)	-0,08 (0,03)	0,07 (0,03)	-0,30 (0,04)	0,00 (0,00)	-0,75 (0,12)
L222	1,90 (0,13)	2,67 (0,06)	2,26 (0,06)	0,35 (0,06)	6,04 (0,21)	0,34 (0,03)	0,01 (0,00)	0,01 (0,06)	0,11 (0,05)	-0,19 (0,03)	0,00 (0,00)	-0,67 (0,03)
L226	2,31 (0,42)	2,86 (0,47)	1,99 (0,46)	0,34 (0,03)	6,40 (0,45)	0,22 (0,03)	0,01 (0,00)	-0,08 (0,14)	0,00 (0,13)	-0,12 (0,10)	0,01 (0,01)	-0,88 (0,09)
L228	1,83 (0,16)	2,35 (0,18)	2,41 (0,19)	0,34 (0,04)	6,34 (0,25)	0,26 (0,03)	0,01 (0,00)	-0,02 (0,07)	0,06 (0,06)	-0,14 (0,08)	0,00 (0,01)	-0,76 (0,07)
L229	2,15 (0,10)	2,66 (0,24)	2,30 (0,22)	0,37 (0,04)	5,97 (0,15)	0,29 (0,04)	0,01 (0,00)	0,05 (0,07)	0,12 (0,05)	-0,12 (0,05)	0,00 (0,00)	-0,75 (0,04)

#### 6.1.2.1. Modelización de la evolución química de las salmueras durante la precipitación de la Unidad Salina tramo Inferior (USTI)

En la evolución de solutos principales de la USTI obtenida de los sondeos Lorca-4 y Lorca-5, pueden observarse notables variaciones en la concentración de  $\text{SO}_4$  que diferencian claramente ambos sondeos (figura 6-4). Las concentraciones de solutos obtenidas en el sondeo Lorca-4 no pueden obtenerse a partir de la evolución en la evaporación de las salmueras analizadas en el sondeo Lorca-5. Ésto hace suponer un cambio importante en la evolución de la cuenca, con un aumento de la restricción, junto con procesos internos responsables del descenso en la concentración de  $\text{SO}_4$ . Así, se pueden distinguir dos etapas bien diferenciadas en la evolución de la USTI:

- A) Etapa marina, en la que la evolución de solutos se adapta a la esperada a partir de la evaporación de agua marina, de igual composición a la actual. Este tramo, situado a la izquierda de la figura 6-5, corresponde a las muestras analizadas en el sondeo Lorca-5. Este sondeo fue correlacionado por García-Veigas et al. (1994) con el tramo basal, no muestreado, en el sondeo Lorca-4. El mismo autor también establece la posible correlación del sondeo Lorca-5 con la parte basal del sondeo Lorca-4, basándose en criterios petrográficos.
- B) Etapa marina con modificaciones intracuenca, en la cual, el brusco descenso en la concentración de  $\text{SO}_4$ , no puede explicarse a partir de la evaporación simple de agua marina. La reducción en la concentración de  $\text{SO}_4$  puede explicarse, ajustando el modelo a las concentraciones de las inclusiones fluidas mediante un aumento en la restricción de la cuenca y mezcla de agua de composición marina igual a la actual, con aportes adicionales de soluciones 1 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  de  $\text{CaCl}_2$  ( $Q_{\text{CA}} = 0.0085-0.011$ ), o por procesos de dolomitización que también pueden aportar Ca. Estos procesos se han observado en otras cuencas evaporíticas y no deben ser achacados a cambios globales en el quimismo del mar, como suponen Kovalevich, (1990) y Hardie (1996), sino a procesos que tienen lugar de forma local dentro de la cuenca restringida y que pueden variar durante la evolución de la misma (Holland et al., 1996; Ayora et al., 1998; Fanlo y Ayora, 1998). El aumento de Cl observado en la figura 6-5, puede explicarse por la entrada de  $\text{CaCl}_2$ . El descenso de Na queda justificado por la precipitación de  $\text{NaCl}$  originada por el aumento de Cl.

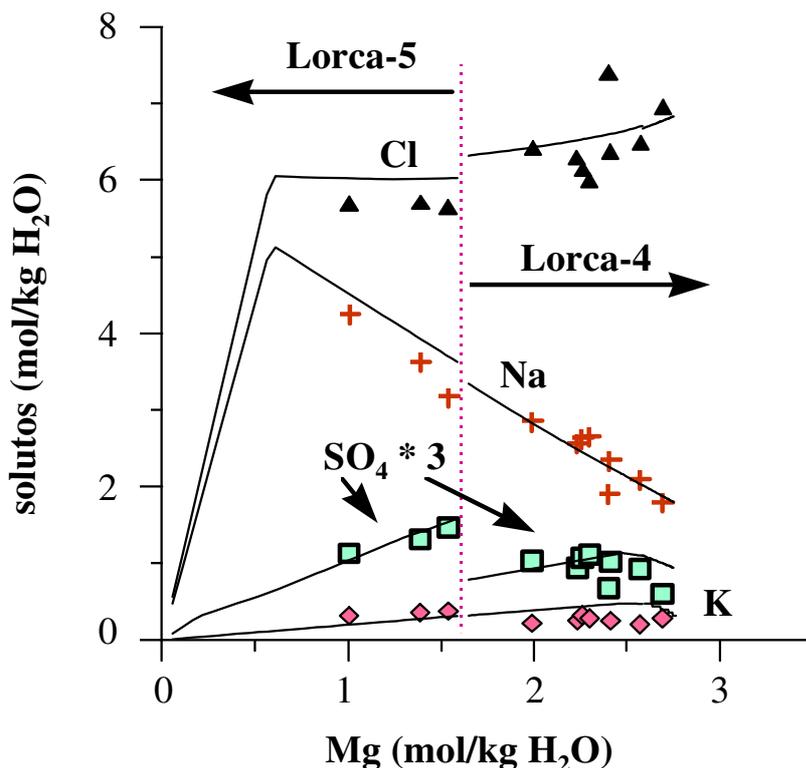


Figura 6-5. Evolución experimental y calculada de solutos de la USTI respecto a la concentración de Mg. Los símbolos representan la concentración de los solutos contenidos en las inclusiones fluidas. Las líneas continuas son la evolución calculada de solutos. La línea de puntos vertical separa los resultados para ambos sondeos. En el sondeo Lorca-5  $Q_{SW} = 1$ , en la evolución de Lorca-4,  $Q_{SW} = 1$  y  $Q_{CA} = 0.011$ .

El ajuste de la modelización en la USTI para el sondeo Lorca-4 puede presentar, sin embargo, algunas modificaciones que si bien no tienen mayor influencia en la evolución de los solutos principales respecto al magnesio, sí afectan a la composición isotópica. La mezcla de hasta un 20% de aguas continentales ( $Q_{RW} = 0.2$ ) y un 80% de agua marina, ( $Q_{SW} = 0.80$ ) sólo implica tener que aumentar el número de cuencas evaporadas para reproducir potencias semejantes de halita debido a que la salmuera está menos concentrada. Sin embargo, el aporte de cantidades importantes de sulfatos continentales (ver tabla 6-3), con composiciones isotópicas marcadamente dispersas puede afectar a la evolución isotópica de forma notable (ver discusión en el apartado 6.1.3.1)

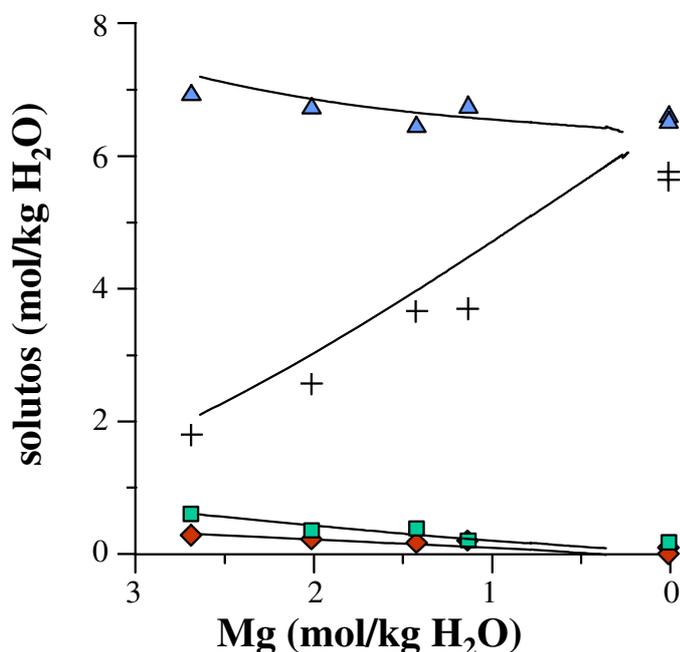
### 6.1.2.2. Modelización de la evolución química de las salmueras durante la precipitación de la unidad salina tramo superior (USTS)

La evaporación de agua marina o modificada no pueden explicar la evolución de solutos registrada en la USTS. Las inclusiones fluidas presentan un aumento en la concentración de Na según se asciende en la serie, ligado a una disminución y desaparición, por debajo de los límites de detección, de Mg, K, SO<sub>4</sub> y Br. Esta evolución no es posible en una cuenca con aportes marinos importantes, que producirían un aumento significativo en la cantidad de Mg, SO<sub>4</sub>, K, y el mantenimiento de la concentración de Br. Se necesitan, por tanto, aportes continentales significativos para explicar la evolución de la USTS. Si se considera la evaporación de mezclas de aguas continentales  $Q_{RW} = 0.50$ , con una salmuera continental que recicle evaporitas previamente formadas,  $Q_{HW} = 0.50$  entonces sí puede explicarse la

evolución de la USTS (figura 6-6). Las aguas continentales utilizadas tienen diferentes orígenes y composiciones: Por un lado, se utiliza un agua con la composición del río Guadalentín (tabla 6-3), que posiblemente ya era activo y cuya cuenca hidrográfica recogía aportes procedentes de la erosión de formaciones evaporíticas triásicas. Por otro, la erosión de materiales de la USTI y sulfatos intercalados aportaría las salmueras concentradas ( $Q_{HW}$ ).

**Tabla 6-3. Composición (mol/kg  $H_2O$ ) de las aguas continentales utilizadas en la modelización de la USTS.**

	Na	Mg	$SO_4$	Cl	K	Ca	$CO_3$
Río Guadalentín (MOPU, 1990). $Q_{RW}$	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$5.71 \cdot 10^{-3}$	$5.40 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$0.49 \cdot 10^{-3}$	$5.50 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$
Agua saturada en halita.. $Q_{HW}$	6	$1.69 \cdot 10^{-4}$	$5.60 \cdot 10^{-3}$	6	$5.88 \cdot 10^{-5}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$4.30 \cdot 10^{-3}$



**Figura 6-6. Evolución experimental y calculada de solutos de la USTS respecto a la concentración de Mg. Los símbolos representan la concentración de los solutos contenidos en las inclusiones fluidas. Las líneas son la evolución calculada de solutos en condiciones  $Q_{RW} = 0.5$  y  $Q_{HW} = 0.5$ .**

### 6.1.3. Composiciones isotópicas ( $\delta^{34}S$ , $\delta^{18}O$ ) en el sondeo Lorca-4

Siguiendo la misma metodología descrita en capítulos anteriores se modeliza la evaporación de una salmuera bajo diferentes condiciones y se comparan los datos calculados con los datos analíticos obtenidos del registro geológico.

En las cuencas estudiadas en capítulos anteriores (como en el caso de la cuenca Surpirenaica), se dispone de sondeos completos que cortan las litofacies anhidríticas que se encuentran comúnmente en la base de las unidades halíticas. Esas anhidritas representan un estadio menos restringido de la misma salmuera a partir de la que precipita la halita. Estudiando las capas basales anhidríticas, los yesos marginales de cuenca, y la halita, se puede reconstruir la evolución geoquímica de la secuencia evaporítica desde los estadios iniciales de la precipitación evaporítica. En el caso de Lorca, sin embargo, la halita yace directamente

sobre las margas y laminitas de la unidad Trípoli, disposición que también se ha observado en otras cuencas como es el caso de la cuenca de Sergipe (Brasil), donde la halita de la formación Muribeca yace directamente sobre conglomerados, encontrándose anhidritas, yesos y carbonatos por encima de las sales más solubles (Wardlaw, 1972). Este mismo autor propone la existencia de subcuencas interconectadas, menos restringidas, en las que habrían precipitado previamente los sulfatos de calcio como posible explicación a esta disposición de la secuencia evaporítica. Otros autores, sin embargo, proponen la posibilidad de un origen diagenético para las anhidritas basales como en el caso de la unidad Maha Sarakham (Khorat Plateau, NE Thailandia), la cual según El Tabakh (1998) se formó como resultado de la circulación de fluidos en el límite de las halitas y areniscas permeables en la base de la halita.

Como se vio anteriormente, la relación entre la parte inferior de los yesos marginales (posiblemente el equivalente lateral de las halitas) y la unidad salina no es clara. Por esa razón no se puede reconstruir la evolución isotópica del mismo modo que se ha hecho en otras cuencas, con unidades anhidriticas bien representadas. Para tener una referencia aproximada de la composición isotópica del sulfato marino previo a la formación de la halita se utilizan datos bibliográficos ( $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{18}\text{O}$ ) procedentes de la propia cuenca de Lorca y de otras cuencas messinienses cercanas.

Los valores isotópicos para la USTI y USTS se han obtenido a partir de los sulfatos accesorios dispersos entre la halita, analizados isotópicamente para  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  según la metodología de Filly et al. (1975) y Longinelli y Craig (1967), respectivamente. La reproductibilidad así como la precisión de los datos, se ha calculado a partir de estándares intercalados en las series de muestras analizadas, alcanzándose, tanto para el oxígeno como para azufre, una precisión analítica de  $\pm 0.3\%$ .

#### 6.1.3.1. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la USTI

Como se vio con anterioridad, la evaporación de una masa de agua formada por 100%-80% de agua marina, 0-20% de agua continental, índices de restricción ( $Q_L/Q_I$ ) entre 0.016 y 0.014 y un aporte extra de  $\text{CaCl}_2$  de 0.011-0.0085% del volumen total de salmuera, reproduce las litologías encontradas y la evolución de solutos determinada en las inclusiones fluidas. La constricción impuesta por la composición de las inclusiones fluidas permite conocer, de forma precisa, el índice de restricción en el que precipitan las halitas y se puede calcular la evolución isotópica para un grado de restricción dado. Los cálculos del modelo se pueden comparar y constreñir gracias a los datos experimentales.

Los sulfatos intercalados entre la halita presentan las composiciones isotópicas ( $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) mostradas en la tabla 6-4. Estas son casi constantes,  $+22.86 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰} > +21.35$  y  $+12.55 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰} > +8.71$ , salvo para la muestra 244 ( $\delta^{34}\text{S}_{244} = +22.86\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{244} = +12.55\text{‰}$ ), la más baja de la serie muestreada.

**Tabla 6-4. Composiciones isotópicas de los sulfatos ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$ ) dispersos en la halita de la USTI y USTS. Para la situación de las muestras ver figura 6-3.**

Muestra	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{34}\text{S}\text{‰}_{\text{CDT}}$	Información muestra
USTS			
76	+11.6	+21.02	sulfatos entre halita
77	+11.42	+20.83	“
102	+12.11		“
108	+10.52	+21.90	“
111	+10.81	+21.08	“
139	+10.00	+22.15	“
USTI			
147	+8.75	+22.00	sulfatos entre halita
182	+9.63	+22.45	“
193	+8.71	+21.76	“
212	+10.18	+21.35	“
229	+10.10	+22.50	“
244	+12.55	+22.86	“

La presencia de unos niveles de yeso intercalados entre las laminitas de la unidad Trípoli (Rouchy et al., 1998), situadas inmediatamente por debajo de la USTI, demuestran la existencia de condiciones restringidas e hipersalinas en la cuenca. Debido a la actividad tectónica, la restricción de la cuenca debió aumentar de forma rápida, provocando un efecto reservorio en la evolución isotópica de los primeros sulfatos precipitados, incluyendo los precipitados entre los primeros metros de la USTI. Concuera con esta hipótesis el hecho de que la muestra 244 presenta valores más pesados que el resto, con lo que registra el descenso brusco de  $\delta$  motivado por el efecto reservorio.

La posibilidad de que los valores más pesados en la muestra 244 sean debidos a sulfato-reducción bacteriana queda descartada, ya que presenta valores de enriquecimiento respecto a la media de la USTI ( $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O} = +0.3 \text{‰}$ ) por debajo de los rangos normalmente considerados para dicho proceso (Mizutani y Rafter, 1973). A falta de más datos isotópicos próximos a la muestra 244 que confirmen o desmientan esta hipótesis se admite la existencia de un efecto reservorio al principio de la precipitación de la halita lo que, de no confirmarse experimentalmente, no afectaría las deducciones efectuadas a partir de la USTI, en la que se alcanza un estado estacionario que permite deducir valores de  $\delta$  precisos para el sulfato disuelto en el mar messiniense, dado que las condiciones de la cuenca no cambian.

Los valores medios de  $\delta$  de las muestras situadas por encima de la muestra 244 ( $\delta^{34}\text{S}_s = +22.0 \pm 0.5 \text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O}_s = +9.5 \pm 0.7 \text{‰}$ ) indican la existencia de un régimen de estado estacionario en el que precipitan cerca de 100 m de halita sin cambios importantes en las condiciones hidrológicas de la cuenca. Tan sólo son de señalar pequeñas oscilaciones que podrían ser debidas a tres causas que se discuten a continuación:

- A) Sulfato-reducción bacteriana. La muestra 229 es la única que, tanto en la  $\delta^{34}\text{S}$  como en la  $\delta^{18}\text{O}$  presenta valores más pesados que la media. Esto podría indicar sulfato-reducción. Sin embargo, la relación de enriquecimiento frente a la media de la USTI es de  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O} = +0.8 \text{‰}$  valores que no se encuentran entre los rangos experimentales determinados para la sulfato-reducción por Mizutani y Rafter (1973). Por tanto, la acción bacteriana puede descartarse para las muestras analizadas en la USTI.

B) Pequeños aumentos o disminuciones en el índice de restricción de la cuenca. Con una mayor apertura de la cuenca,  $Q_L/Q_I = 0.025$ , obtenemos aumentos de  $\delta^{34}\text{S} = +0.34\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +0.74\text{‰}$  (figura 6-7). En el caso de  $\delta^{18}\text{O}$ , si se parte de una modelización con valores semejantes a las muestras más ligeras, podrían explicarse algunos de los valores más pesados gracias a un aumento de  $Q_L/Q_I$ . Sin embargo, dos de los datos experimentales (muestra 212 y 229) no quedan explicados por esta modelización. Si partimos de una modelización que explique el valor experimental más ligero del  $\delta^{34}\text{S}$ , no podemos justificar los valores experimentales del resto de datos. Sin embargo, si partimos de una modelización con valores intermedios, un aumento de  $Q_L/Q_I$  explicaría parte de los datos. A pesar de todo hay un valor (muestra 212) especialmente ligero, que no puede ser explicado. Suponiendo un cierre de la cuenca, es decir la disminución de índice de restricción  $Q_L/Q_I = 0.0006$ , la disminución de  $\delta$  es muy pequeña. Otro factor importante es que tanto el aumento como la disminución de  $Q_L/Q_I$  puede producir variaciones en la litología obtenida. Así, utilizando cálculo numérico se determina que un aumento de  $Q_L/Q_I$  causaría la desaparición de polihalita, fase mineral abundante en toda la USTI y una disminución de  $Q_L/Q_I$  daría lugar a la precipitación de carnalita y kieserita, fases que no aparecen en el sondeo Lorca-4. A pesar de lo planteado, podrían producirse oscilaciones importantes de  $Q_L/Q_I$  en cortos periodos de tiempo, causadas por la intensa actividad tectónica de la cuenca. Sin embargo, estas variaciones no podrían explicar el valor ligero de  $\delta^{34}\text{S}$  y el pesado de  $\delta^{18}\text{O}$  en la muestra 212.

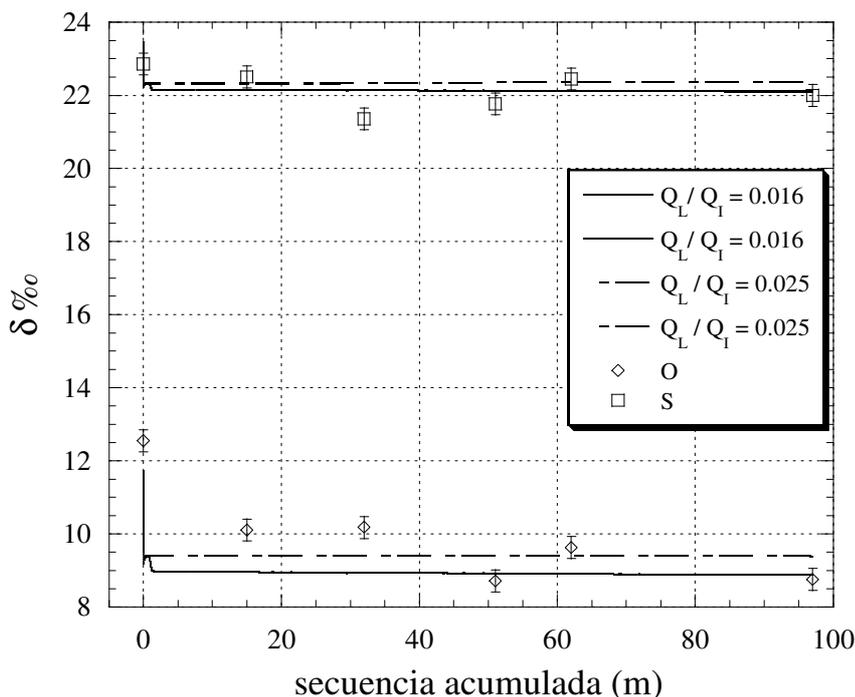
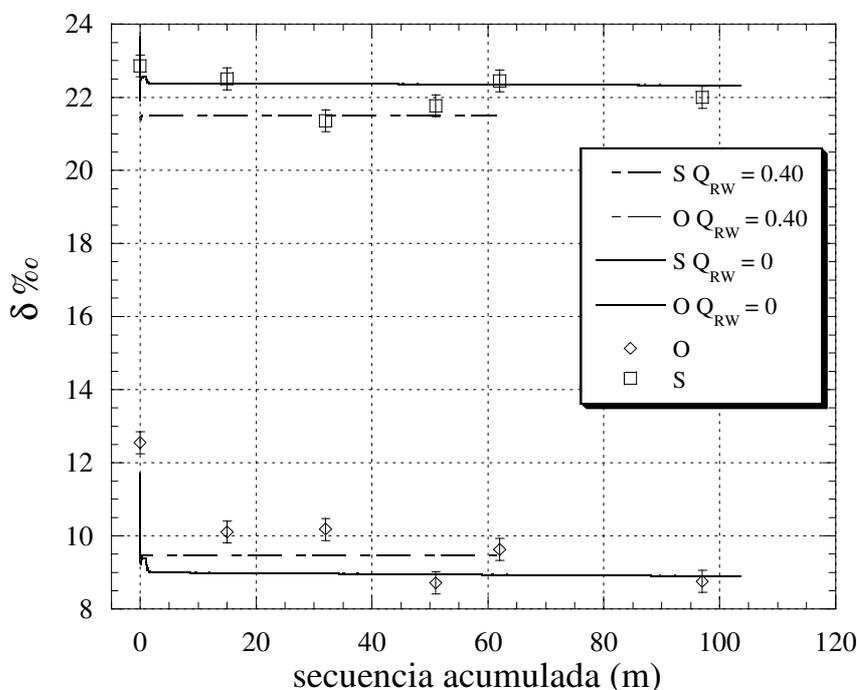


Figura 6-7. Influencia del índice de restricción ( $Q_L/Q_I$ ) en la evolución de  $\delta$  en la USTI. Los cuadros y rombos simbolizan las  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  experimentales, ambos con las barras de error asociadas ( $\pm 0.3\text{‰}$ ). La línea de trazo continuo representa la evolución isotópica calculada de la cuenca con  $Q_L/Q_I = 0.016-0.014$ . La línea discontinua es la evolución isotópica de la misma cuenca con  $Q_L/Q_I = 0.025$ . Para ambas cuencas  $Q_{RW} = 0$  y  $Q_{CA} = 0.0085$ .

C) Mezcla con aguas continentales. Las mezclas de la salmuera de la cuenca con aguas que contienen composiciones isotópicas diferenciadas como la Triásica, son citadas para cuencas neógenas cercanas a Lorca, como la cuenca de Granada (Pierre, 1982) o la cuenca

de Fortuna (Playà et al., 1995). Si bien no existen afloramientos de evaporitas triásicas en la propia cuenca de Lorca, sí que existen en las proximidades de la misma. Al N de la cuenca de Lorca, en las sierras de Espuña y Cambrón, afloran yesos triásicos (Keuper) (IGME, 1977). También al O de la cuenca existen afloramientos triásicos drenados por diferentes cursos intermitentes como la Rambla Salada o el Río Luchena ambos afluentes del río Guadalentín. El sistema de drenaje actual, no debe diferir mucho del Messiniense, en el que los principales aportes fluviales a la cuenca vendrían del N y O como en la actualidad. Por otra parte, en la modelización isotópica se utiliza la mezcla con aguas de composición isotópica triásica ( $\delta^{34}\text{S}_T = +13.4\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O}_T = +11.8\text{‰}$ ). El objetivo es explicar la evolución isotópica de la USTS, como se verá en el siguiente punto, con lo que no puede descartarse *a priori* esta posibilidad de mezcla desde los primeros estadios de evolución de la cuenca. La evolución isotópica de una cuenca fundamentalmente marina con aportes de aguas continentales de hasta el 40%, explicaría la evolución observada de los datos experimentales para la mayor parte las muestras. En el caso de las muestras 212 y 229, pueden suponerse mayores aportes continentales, de forma puntual, que reducirían notablemente la  $\delta^{34}\text{S}$  y aumentarían ligeramente la  $\delta^{18}\text{O}$ , con lo que quedarían explicados todos los datos experimentales (figura 6-8). Así, como puede observarse en la modelización de trazo punteado en la figura 6-8 ( $Q_{RW} = 0.40$ ), pequeños incrementos en los aportes continentales explican mejor las variaciones isotópicas que grandes cambios en la restricción total de la cuenca. También se ha intentado, para un mejor ajuste del modelo a los datos experimentales, modificaciones en el cálculo numérico, con objeto de tener en cuenta cantidades variables de  $Q_{RW}$  y  $Q_{SW}$ . Éstas evolucionan en el cálculo de forma lineal, entre un valor inicial y otro final. Este tipo de cálculos empeora la modelización, con lo que se refuerza la posibilidad de incrementos esporádicos en el aporte de aguas continentales.



**Figura 6-8.** Influencia de las aguas continentales ( $Q_{RW}$ ) en la evolución isotópica de la USTI. Cuadros y rombos simbolizan las  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  experimentales, ambos representados con la barra de error asociada. La línea de trazo continuo representa la evolución isotópica calculada de la cuenca con  $Q_{RW} = 0$ , la líneas de trazo discontinuo  $Q_{RW} = 0.40$ . Para ambas cuencas, el índice de restricción es de  $Q_L/Q_I = 0.016-0.014$ ,  $Q_{CA} = 0.011-0.0085$ .

De las tres posibilidades propuestas para explicar las ligeras variaciones de los datos experimentales, la mezcla con aportes continentales es la que mejor se adapta a los datos de los que se dispone.

### 6.1.3.2. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la USTS

Como se vio en la descripción del sondeo Lorca-4, la USTS está formada por 80 m de halita, que se diferencian geoquímicamente de la USTI, y se interpretan como precipitadas en un lago salino continental. Los resultados obtenidos en los análisis isotópicos también indican una ligera tendencia hacia valores más bajos en la composición isotópica del azufre, y hacia composiciones isotópicas más elevadas del oxígeno. A partir de los datos isotópicos, sin el apoyo de otras técnicas, en especial del análisis de las inclusiones fluidas, la serie podría interpretarse como homogénea y de origen marino (Cendón et al., 1997c). Sin embargo, la evolución de solutos presentada en la figura 6-4, no es posible en un medio marino. Así, al comprobarse la no existencia de aportes marinos, las composiciones isotópicas registradas se interpretan como el producto de reciclaje de sulfatos previamente formados. Los cálculos realizados para determinar la evolución de los solutos indican una solución con aportes totalmente continentales. Los aportes continentales utilizados para los cálculos numéricos, han consistido en mezclas de agua con la composición del río Guadalentín con agua saturada en halita y cercana a la saturación en anhidrita (tabla 6-3).

En la modelización isotópica se han utilizado diferentes ejemplos, con o sin variación de las proporciones de recarga  $Q_{RW}$  y  $Q_{HW}$ . Los valores de  $\delta$  supuestos para las aguas continentales han variado en función de los materiales reciclados, obteniéndose diferentes evoluciones, según las proporciones de recarga y los reciclajes asumidos. Así, pueden plantearse diferentes supuestos dependiendo de cual es la fuente principal de reciclaje y la forma en la que varían las proporciones de recarga.

A) Reciclaje de yesos marginales y evaporitas triásicas. Se suponen unas proporciones de recarga de  $Q_{RW} = 0.50$  y  $Q_{HW} = 0.50$ , las composiciones isotópicas de las aguas de recarga son, por un lado, la media triásica en la península,  $\delta^{34}S_T = +13.4\text{‰}$  y  $\delta^{18}O_T = +11.8\text{‰}$ , (Utrilla et al., 1992), y por otro la media de los valores isotópicos encontrados en los yesos messinienses de la cuenca de Lorca y otras cuencas marinas cercanas con  $\delta^{34}S = +21.43\text{‰}$  y  $\delta^{18}O = +14.07\text{‰}$  (ver tabla 6-4). La mezcla de aguas para estos cálculos es completa desde el principio de la evaporación y se mantiene constante hasta el final del proceso. La evolución isotópica calculada no se adapta a los datos experimentales ni tan siquiera teniendo en cuenta las barras de error de los análisis. Consecuentemente, se deduce que el reciclaje de yesos marginales y evaporitas triásicas no es el mecanismo responsable en la evolución isotópica de la USTS.

B) Reciclaje de evaporitas triásicas. Se utilizan las mismas componentes de recarga que en el caso anterior, pero no se reciclan materiales formados en la propia cuenca y todo el aporte de solutos procede del reciclaje de formaciones triásicas, con composiciones isotópicas tomadas de la media del triásico de la península Ibérica (Utrilla et al., 1992). De los resultados obtenidos (figura 6-9) se deduce que el reciclaje de formaciones triásicas por si solo no puede justificar los valores experimentales de la USTS de Lorca ya que se obtendrían valores de  $\delta^{34}S$  muy por debajo de los valores experimentales.

C) Reciclaje de sulfatos precipitados entre las halitas de la USTI y evaporitas triásicas. Las proporciones de recarga son iguales que en el ejemplo anterior. Este modelo (figura 6-9) se ajusta mucho mejor para la evolución del azufre, pero las composiciones isotópicas del oxígeno calculadas son demasiado bajas.

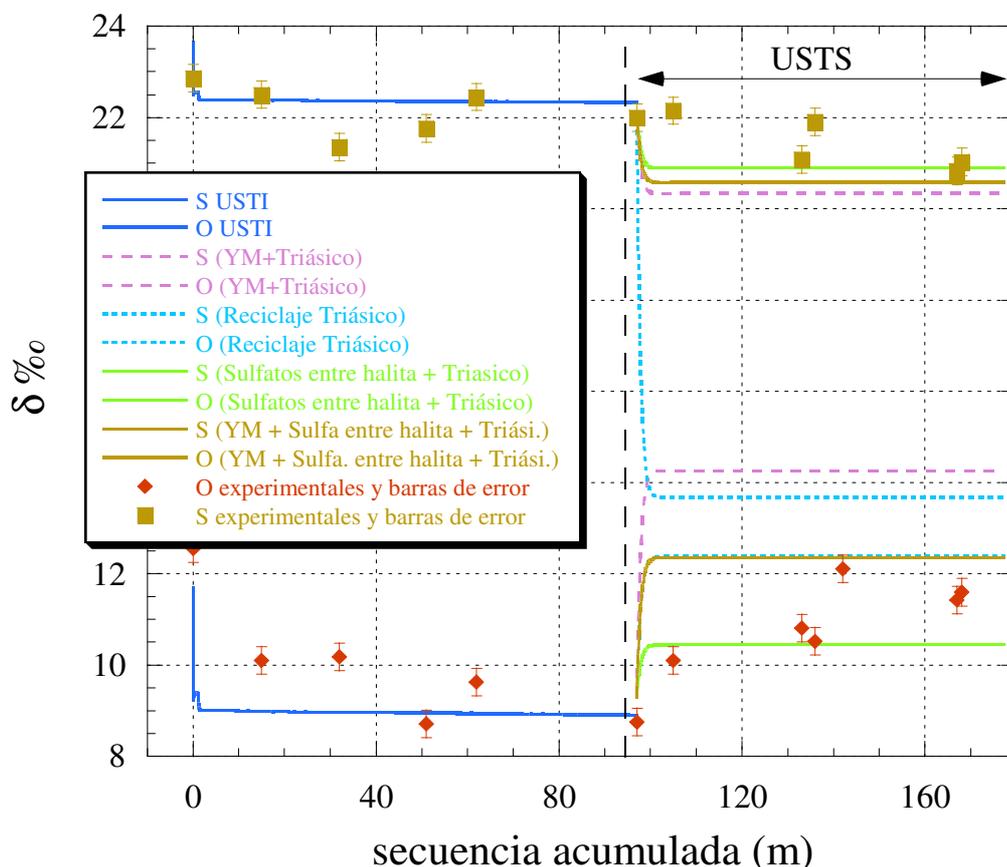


Figura 6-9. Evolución isotópica de la USTS originada por el reciclaje de diferentes materiales. Cuadros y rombos representan las  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  experimentales, las barras de error ( $\pm 0.3$ ) representan el error de precisión de los análisis. En trazo continuo azul se representa la evolución isotópica calculada de la USTI. A la derecha del gráfico la evolución de la USTS para aguas continentales con relaciones isotópicas procedentes del reciclado de diferentes proporciones de materiales. En trazo discontinuo carmesí, reciclaje de yesos marginales y evaporitas triásicas. En trazo azul claro discontinuo, reciclaje de evaporitas triásicas. En trazo continuo verde, reciclaje de sulfatos dispersos entre la halita de la USTI y evaporitas triásicas, por último en trazo marrón continuo, el reciclaje de yesos marginales, sulfatos dispersos entre la halita de la USTI y evaporitas triásicas.

D) Reciclaje de evaporitas de la cuenca (yesos marginales y sulfatos entre halitas) con evaporitas triásicas. Con las mismas proporciones de recarga que en los supuestos anteriores se reciclan evaporitas triásicas y una mezcla de yesos y halitas al 50%, lo que origina en una composición isotópica para la recarga  $Q_{\text{HW}}$  de  $\delta^{34}\text{S} = +21.72\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +11.77\text{‰}$ . Obviamente, si se utilizaran proporciones de yeso-halita distintas se obtendrían composiciones isotópicas diferentes. Un aumento en la proporción de yesos provocaría  $\delta^{18}\text{O}$  más pesadas y  $\delta^{34}\text{S}$  más ligeras. El aumento de reciclaje en los sulfatos dispersos entre la halita produciría el efecto contrario en la evolución de las composiciones isotópicas. En

la figura 6-9 vemos el resultado de esta modelización y podemos observar como el cálculo teórico se acerca más a los datos experimentales. Sin embargo, la subida en el oxígeno es muy brusca y los primeros datos no coinciden con la modelización, lo que se interpreta como un cambio gradual en las componentes de recarga y no brusco como en los ejemplos anteriores.

Las aproximaciones realizadas hasta ahora suponen un modelo muy rígido en el que no existen cambios de las proporciones de aguas continentales de recarga en el tiempo. Un modelo más realista supone un cambio gradual de las proporciones de recarga, desde una situación inicial en la que hay un mayor componente  $Q_{HW}$  (reciclaje interno a la cuenca), hasta una situación final en la que el reciclaje de las evaporitas de la cuenca ha perdido importancia, siendo dominante el aporte de aguas continentales externas a la cuenca. También se han controlado las proporciones de reciclaje procedentes de yesos o sulfatos accesorios entre halita. Ambas tienen unas componentes isotópicas diferenciadas, y el uso correcto de dichas contribuciones proporciona un ajuste mejor del modelo. También se puede ver reflejada gráficamente esta influencia en un diagrama  $\delta^{34}S - \delta^{18}O$ , en el que se aprecia un aumento de la componente triásica y de los yesos marginales según se asciende en la serie (figura 6-10).

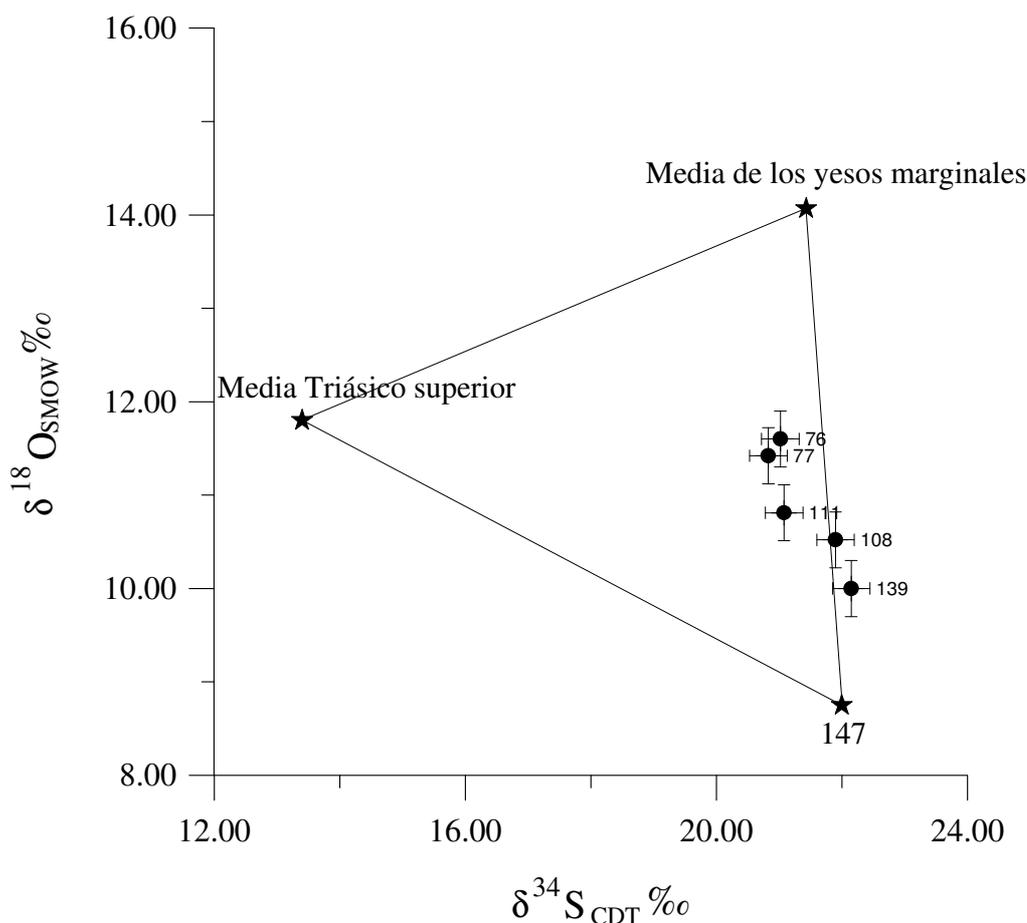
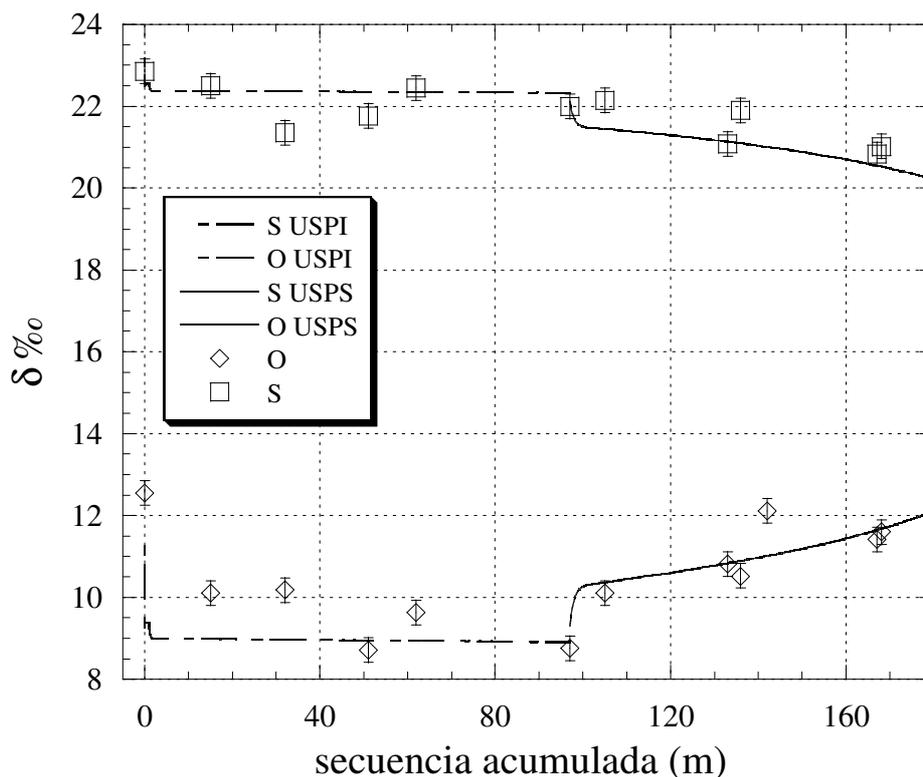


Figura 6-10. Aumento de la componente de reciclaje triásico y de yesos marginales según ascendemos en la columna del sondeo Lorca-4.

En la figura 6-11 podemos ver la modelización resultante en la que se usan los parámetros de recarga y composiciones isotópicas que se detallan en la tabla 6-5.

**Tabla 6-5.** Composiciones isotópicas para las diferentes proporciones de recarga y rango de variación de las proporciones de recarga, con valores iniciales (0 cuencas) y finales (1000 cuencas).

	$\delta^{34}\text{S} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$	0 cuencas evaporadas	1000 cuencas evaporadas
$Q_{RW1}$ (reciclaje triásico)	+13.4	+11.6	0.30	0.60
$Q_{RW2}$ (reciclaje yesos)	+21.43	+14.07	0.02	0.20
$Q_{HW}$ (reciclaje halita)	+22.01	+9.47	0.68	0.20



**Figura 6-11.** Evolución isotópica de la USTS, para el reciclaje de yesos marginales, sulfatos dispersos entre la halita de la USTI y evaporitas triásicas, con proporciones de recarga ( $Q_{RW}$ ,  $Q_{RW1}$  y  $Q_{HW}$ ) variables de forma lineal. Cuadros, rombos, barras de error y trazo discontinuo igual que la figura 6-9. En trazo continuo, la evolución de  $\delta$  calculada para la USTS para las proporciones de recarga especificadas en la tabla 6-5.

Si bien este modelo se adapta a la evolución general, también debemos destacar que existen variaciones en las proporciones de recarga que, al igual que en la USTI, producen oscilaciones que se traducen en muestras que se salen ligeramente de la evolución general.

Una vez se ha demostrado el origen continental de la USTS, podemos concluir que los resultados isotópicos obtenidos en la USTS no son útiles para el cálculo de las composiciones isotópicas del sulfato oceánico. Sin embargo, sí son útiles para conseguir una reconstrucción más precisa de la evolución geoquímica de la cuenca.

### 6.1.4. Composición isotópica del sulfato disuelto en el mar Messiniense

Se han utilizado dos métodos diferentes, con el propósito de deducir la composición isotópica del sulfato disuelto en el mar durante el Messiniense:

A) A partir de datos isotópicos publicados y obtenidos sobre muestras de yesos messinienses. Se han recopilado datos isotópicos de muestras de yeso selenítico primario publicados con anterioridad procedentes de cuencas cercanas y contemporáneas a la de Lorca, como San Miguel de Salinas-Benejuzar (Alicante) (Pierre, 1982) y Sorbas (Almería) (Longinelli, 1980). Estos datos bibliográficos proporcionan un conjunto de composiciones isotópicas de sulfatos messinienses útiles para la reconstrucción isotópica del mar messiniense. Sin embargo, no se han utilizado todos los datos disponibles de cuencas neógenas próximas a Lorca por diferentes razones: a) Los abundantes datos de la cuenca de Granada y Fortuna por la importancia del componente de reciclaje triásico (Pierre, 1982; Playà et al., 1995) en todas las series muestreadas. b) Se ha desestimado otro importante conjunto de datos de la cuenca de Sorbas (Playà et al., 1995) por no existir ningún dato isotópico paralelo de  $\delta^{18}\text{O}$  que confirme o descarte procesos sulfatoreductores. c) En cambio, los pares de datos (S y O) de Longinelli, 1980 en esta última cuenca, sí son considerados ya que los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Playà et al., 1997 confirman el origen marino de la parte inferior de la serie.

**Tabla 6-6. Composiciones isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$ ) para yesos de diferentes cuencas neógenas.**

Muestra y fuente de los datos	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$	Información muestra
Lorca (Pierre, 1982)	+13.4	+19.8	
S.M. San Miguel de Salinas (Pierre, 1982)	+13.5	+22.5	selenita
S.M.	+14.5	+22.4	“
Be1, Benejuzar (Pierre 1982)	+13.4	+22.0	“
Be4	+14.5	+23.1	“
14 Sorbas (Longinelli, 1980),	+14.79	+20.8	selenita
11	+14.55	+20.28	“
9	+13.34	+20.08	“
1	+14.62	+21.89	“
<b>Media de los datos de yesos</b>	<b>+14.07</b>	<b>+21.43</b>	

De los datos de la tabla 6-6 se obtiene unos rangos experimentales de  $+23.1 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰} > +19.8$  y de  $+13.4 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰} > +14.79$ . A partir del mismo, y de los cálculos del modelo, se obtiene un rango de valores isotópicos del sulfato disuelto en el mar messiniense correspondiente al instante de la precipitación de los yesos. Este rango se obtiene gracias a los cálculos de modelización, que permiten conocer el grado de restricción necesario de una cuenca para que precipite una determinada litología. Para alcanzar la precipitación de yeso y anhidrita, la cuenca de Lorca tuvo que estar suficientemente restringida a la entrada de agua marina. El rango de índices de restricción ( $Q_1/Q_I$ ) posibles para generar yeso y anhidrita, sin alcanzar la precipitación de halita, es muy amplio entre 0.041 y 0.011. Los valores para el mar messiniense deducidos de los yesos son  $+22.1 > \delta^{34}\text{S}_{\text{SW (CDT)}}\text{‰} > +18.5$  y  $+12.5 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SW (SMOW)}}\text{‰} > +9.8$ . Teniendo en cuenta el fraccionamiento por precipitación, se pueden comparar estos valores con la curva de Claypool et al. (1980) calculada para el sulfato precipitado. Los valores deducidos en este trabajo, a partir de datos experimentales

para la  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato precipitado, tienen una mayor dispersión pero incluyen los valores de Claypool. En el rango obtenido no se ha dado peso mayoritario a ninguno de los valores experimentales tal y como se hace en las curvas calculadas por Claypool et al. (1980) considerándose por igual, en este trabajo, todos los valores analíticos.

En el capítulo 2 se discutió el factor de corrección  $\Psi$  que se incluía en las deducciones de  $\delta$  del sulfato marino. Dicho factor de corrección aumenta a medida que la cuenca está menos restringida y puede ser, durante la precipitación de yesos y con los datos de los que se dispone, de hasta +1.41‰ para la  $\delta^{34}\text{S}$  y +2.9‰ para la  $\delta^{18}\text{O}$ . Además, se deben considerar todos los posibles errores de manipulación al realizarse los análisis en diferentes laboratorios y con diferentes métodos. Por estas razones, se ha preferido utilizar las composiciones isotópicas de la USTI, para deducir los valores de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$ .

B) A partir de datos experimentales obtenidos en sulfatos dispersos en la USTI. Las composiciones isotópicas deducidas de los valores experimentales son  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} = +21.8‰$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}} = +8.2‰$ . Estos valores pueden corregirse aplicando la ecuación 6 del apartado 2.3.2., que corrige el efecto de fraccionamiento provocado por el índice de restricción de la cuenca ( $Q_L/Q_I$ ). De este modo se obtienen los valores corregidos de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} = +21.9‰ (\pm 0.3)$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}} = +8.5‰ (\pm 0.3)$ . En este caso, la corrección es menor para azufre e igual para el oxígeno que el error experimental de los análisis ( $\pm 0.3‰$ ). Los valores experimentales que se apartan de la evolución calculada se explican por aportes variables de aguas continentales. En la deducción de estos valores se han descartado todos los valores de la USTS, la cual se ha demostrado que se formó en condiciones continentales (Ayora et al., 1994b; García-Veigas et al., 1994; Cendón et al., 1997c), a pesar de su aspecto homogéneo y continuo. Los resultados de la USTS ponen de manifiesto, una vez más, la importancia de tener un buen conocimiento de las formaciones evaporíticas antes de utilizarlas en la obtención de conclusiones generales sobre la composición de los océanos.

## **6.2. Cuenca de Caltanissetta (Sicilia, Italia)**

Desde el descubrimiento de las potentes secuencias evaporíticas que se encuentran bajo la mayor parte del actual mar Mediterráneo (Hsü et al., 1973), se han intentado encontrar equivalentes más accesibles que pudieran ofrecernos información sobre el episodio evaporítico messiniense. La cuenca de Caltanissetta ha sido, desde entonces una de las referencias más accesibles e importantes para el estudio de las evaporitas messinienses en la región mediterránea.

A pesar del gran número de estudios realizados en la zona durante los últimos años (Hsü et al., 1973; Longinelli, 1980; Rouchy, 1982; Sonnenfeld y Finetti, 1985; Müller y Mueller, 1991; Rouchy y Saint Martin, 1992; Butler et al., 1995; Rouchy et al., 1997; Rosell et al., 1998; Rouchy et al., 1998, entre otros), son muchas las controversias que todavía quedan por aclarar. Quizás una de las más importantes es precisamente la relación entre las evaporitas de la cuenca de Caltanissetta y las evaporitas encontradas bajo el Mediterráneo.

En este capítulo se hace una pequeña introducción geológica a la cuenca y se presentan los nuevos datos isotópicos disponibles. La falta de muestras para el análisis de I.F. no ha permitido un seguimiento tan preciso en la evolución de solutos como en capítulos precedentes. Como datos de las salmueras que dieron lugar a las halitas precipitadas se utilizan los ya publicados por García-Veigas et al. (1995), que fueron realizados en diferentes sondeos a lo largo de la cuenca, y se complementan con cuatro nuevas muestras procedentes de la mina de Realmonte.

La cuenca central siciliana (figura 6-12) ocupa una extensión aproximada de 15000 km<sup>2</sup> de la zona centro sur de la isla de Sicilia. Dicha cuenca se divide en varias subcuencas de las que Caltanissetta es la más importante. Según Schimidt di Frieberg (1962) esta cuenca fue elevada mientras su sector marginal oeste permaneció bajo el Mediterráneo. Nesteroff y Galçon (1977), a partir de sus observaciones de Eraclea Minoa y Agrigento, interpretan que los sedimentos de cuenca de Caltanissetta se originaron en zonas abisales profundas. La elevación de dicha cuenca pudo producirse durante el Plio-Cuaternario en relación con la actividad del orógeno Magrebí. Estas teorías hacen que Kastens y Mascle (1990) propongan la correlación de la evaporitas sicilianas con las encontradas bajo el Mediterráneo (ODP project) en la zona del mar Tirreno. Por otra parte Butler et al. (1995) encuentran evidencias de aguas someras en otras partes de la misma cuenca y proponen un modelo evolutivo diferente en el que las fuerzas compresivas entre las placas norafricana y europea fueron responsables de la formación de una serie de anticlinales y sinclinales que diferenciaron una serie de subcuencas escalonadas, donde precipitaron las evaporitas, especialmente en las más profundas, situadas desde Sicilia hacia el mar Mediterráneo. La correlación entre las sales de la cuenca de Caltanissetta y las situadas bajo el mediterráneo no es clara.

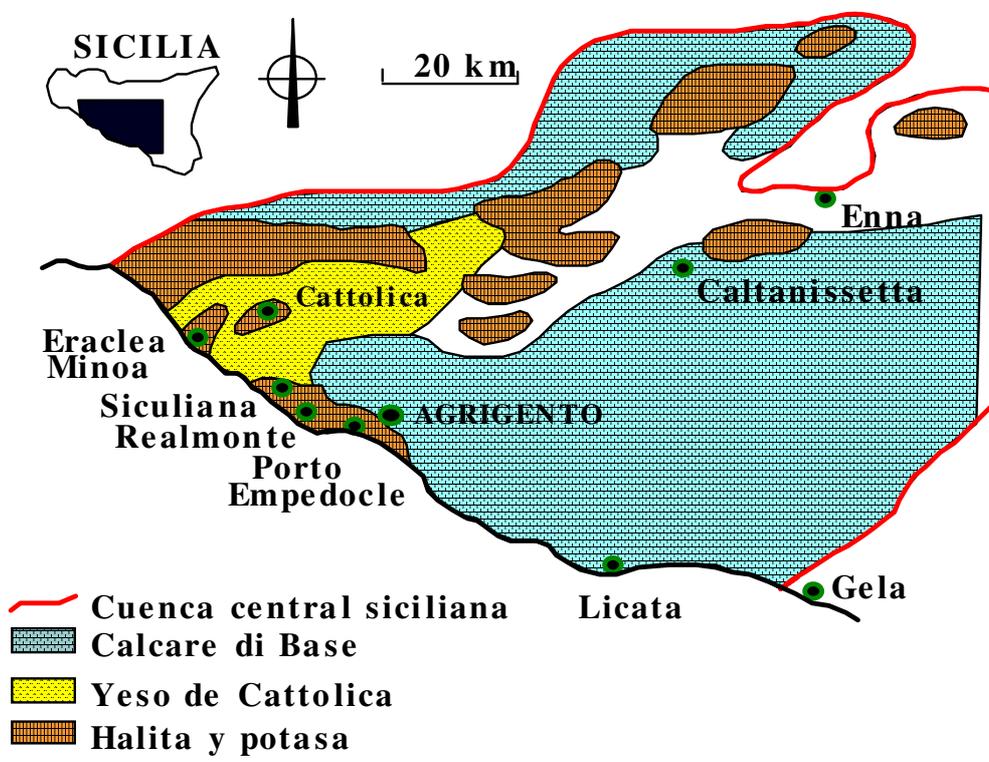


Figura 6.12. Distribución esquemática de las facies Messinienses en la Cuenca Central Siciliana, original de Decima y Wezel (1973).

Los sedimentos evaporíticos messinienses de la cuenca de Caltanissetta se conocen como Formación Gessoso Solfifera y contienen las unidades marinas resumidas a continuación (Hardie y Eugster, 1971; Decima et al., 1988) (figura 6-13).

1) Unidad preevaporítica (miembro Trípoli), formado principalmente por margas intercaladas con depósitos diatomíticos.

2) Unidad calcárea basal (*Calcare di Base*), consiste en una extensa unidad carbonatada con indicios de ambientes evaporíticos.

3) Unidad de sulfatos inferiores (miembro yeso de Cattolica), formada por una gruesa secuencia de yesos seleníticos cíclicos.

4) Unidad Salina. Con una potencia aproximada de 600 m, contiene capas de kainita en su zona central. García-Veigas et al. (1995) subdividen la unidad salina en una unidad halítica inferior (UHI), que comprende desde la primera halita hasta las capas de halita situadas por encima de la kainita, y una unidad halítica superior (UHS) que corresponde a la zona halítica situada por encima de la kainita incluyendo los niveles de anhidrita intercalada. Decima y Wezel (1973) dividen la UHI en zona A y B, correspondiendo la UHS a las zonas C y D.

5) Unidad superior de sulfatos (miembro yesos Pasquasia), que alcanza una potencia de 300 m y está compuesta por secuencias de margas con yesos laminados y seleníticos intercalados, de 5 a 80 m de grosor.

6) Unidad detrítica (miembro Arenazzolo), constituida por areniscas sedimentadas en ambientes continentales. El contacto superior de esta unidad con la Formación Trubi marca la nueva inundación del Mediterráneo durante el Plioceno.

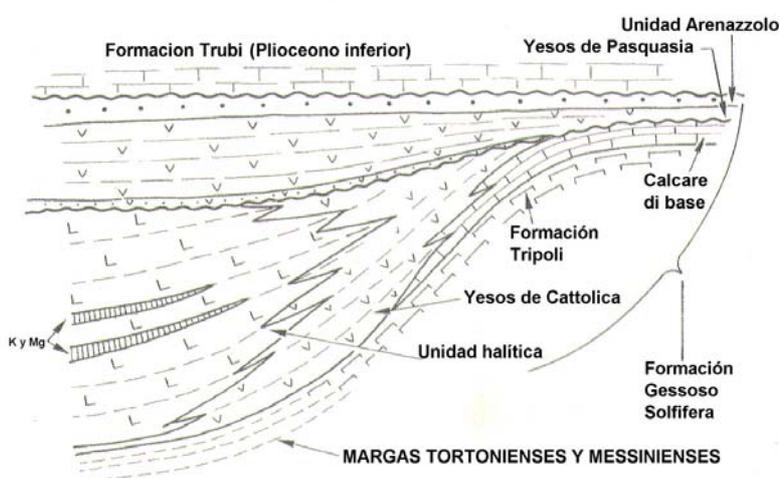


Figura 6-13. Sección de los sedimentos messinienses en la cuenca de Caltanissetta, obtenida de García-Veigas (1995).

### 6.2.1. Generalidades de los sondeos empleados

La petrología y mineralogía de los sondeos utilizados en esta memoria se encuentra detallada en Rouchy (1982) y García-Veigas et al. (1995).

En el análisis de las inclusiones García-Veigas et al. (1995) estudiaron tres sondeos diferentes: Cattolica 5, Siculiana 1, Porto Empedocle 38, además de muestras de galería de la mina de Realmonte (figura 6-14). Desafortunadamente, los fragmentos conservados de estos sondeos en el Museo Nacional de Historia Natural de París, no contienen demasiadas

muestras con inclusiones fluidas, por lo que no se pudieron realizar todos los análisis deseados. Por otra parte, y como se verá más adelante, la separación en UHI y UHS motivada por la diferenciación de las salmueras deja todavía menos muestras para el análisis de la UHI que es la parte con mayor influencia marina. Además de las muestras analizadas por García-Veigas et al. (1995) se han podido analizar otras cuatro muestras procedentes de la mina de Realmonte, pero todas ellas dentro de la UHS.

En cuanto a los análisis isotópicos, se han analizado las muestras disponibles de los sondeos de Cattolica 5 y Siculiana 1 (figura 6-14).

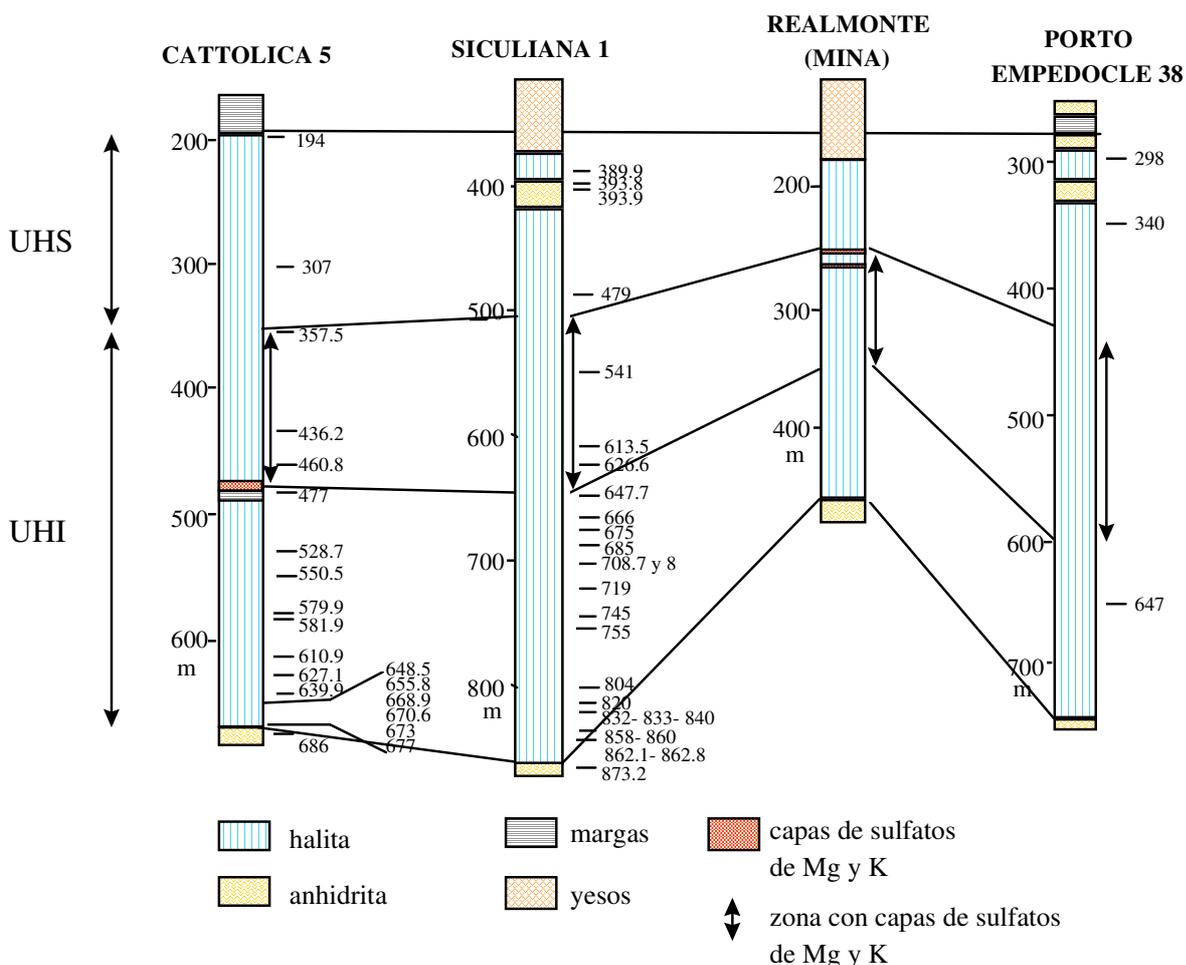


Figura 6-14. Situación de las diferentes muestras analizadas (I.F. e isótopos). Correlación de los diferentes sondeos original de Rouchy (1982).

### 6.2.2. Composición de las inclusiones fluidas en los diferentes sondeos

A partir de la correlación estratigráfica (figura 6-14), se puede conocer la posición relativa de las muestras. La correlación resulta imprescindible ya que las muestras analizadas pertenecen a diferentes sondeos o muestras de galería. En la observación de los resultados obtenidos de las I.F. se puede ver que existen dos zonas bien diferenciadas, éstas pueden agruparse en función de la concentración de Mg, que proporciona una estimación del grado de evolución de la salmuera (figura 6-15).

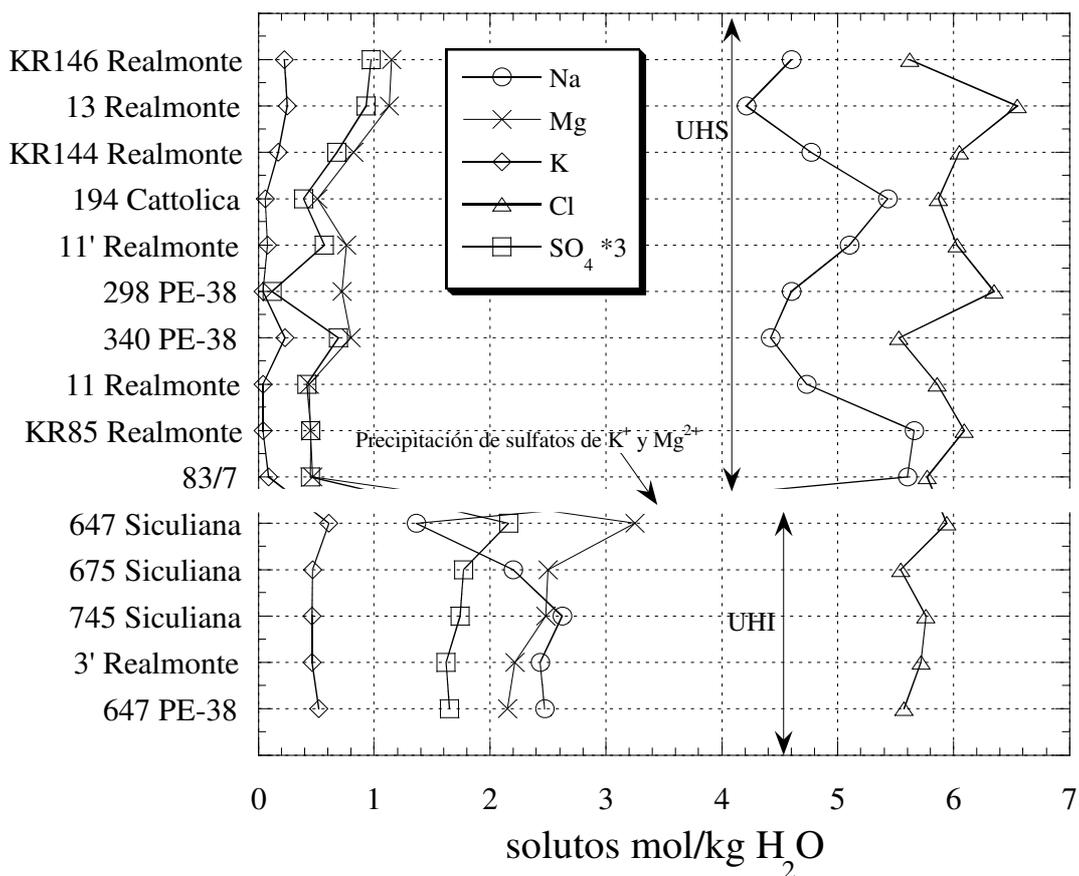


Figura 6-15. Evolución de la concentración de solutos. En el eje de ordenadas las muestras están ordenadas en función de la correlación entre sondeos de figura 6-14. Para aquellas muestras, especialmente las de Realmonte, que no se conoce la posición exacta dentro de la mina, se han ordenado en función de su concentración en Mg.

La **unidad halítica inferior (UHI)** está representada por las muestras del sondeo Siculiana 1, la muestra 647 del sondeo Porto Empedocle 38 y la muestra 3' de la mina de Realmonte. Estas dos últimas muestras a juzgar por las concentraciones encontradas, corresponden a posiciones equivalentes o ligeramente menos evolucionadas que la muestra 765 del sondeo Siculiana 1 (tabla 6-7). La concentración de Mg, K, Cl y SO<sub>4</sub> aumenta claramente hacia las capas con sulfatos de Mg, mientras que el Na disminuye.

Tabla 6-7 Concentración de las inclusiones fluidas (mol/kg H<sub>2</sub>O), datos de García-Veigas et al. (1995).

Cattolica 5		N.I	Na	Mg	K	Cl	SO <sub>4</sub>
194 UHS	7	5.43	0.51	0.06	5.87	0.13	
Siculiana-1							
647 UHI	4	1.36	3.25	0.61	5.94	0.72	
675 UHI	4	2.2	2.5	0.47	5.54	0.59	
745 UHI	5	2.62	2.48	0.46	5.76	0.58	
Porto Empedocle 38							
298 UHS	7	4.6	0.72	0.04	6.35	0.04	
340 UHS	7	4.42	0.8	0.23	5.53	0.23	
647 UHI	7	2.47	2.15	0.52	5.57	0.55	
Realmonte							
13 UHS	7	4.21	1.13	0.25	6.55	0.31	
11 UHS	6	4.73	0.44	0.04	5.86	0.14	
11' UHS	8	5.1	0.76	0.08	6.03	0.19	
3' UHI	7	2.43	2.21	0.46	5.72	0.54	

La **unidad halítica superior (UHS)** está representada por las muestras de Cattolica (194), Porto Empedocle (298, 340) y la mayoría de las muestras de Realmonte, incluidas las KR146, KR144, KR85 y 83/7 (tabla 6-7 y 6-8). En estas muestras se observa una situación semejante a la de la UHI dando a indicar que la gran dilución que sufrieron las salmueras por encima de las capas de kainita representa el inicio de un nuevo ciclo evaporítico que no llega a culminar en la precipitación de kainita. El Na disminuye su concentración mientras Mg, K y SO<sub>4</sub> aumentan al tiempo que el Cl mantiene su concentración. Este comportamiento representa una dilución de la salmuera respecto a la UHI seguido de una ligera concentración hacia el techo de la UHS. El alto contenido en Na<sup>+</sup> en la base de la UHS parece indicar el reciclaje de la propia UHI.

Tabla 6-8 Concentración de las inclusiones fluidas (mol/kg H<sub>2</sub>O). Para información detallada de todos los análisis, etc consultar el anexo 1.

Muest./anal.	Na	Mg	SO <sub>4</sub>	Cl	K	Ca	BC	IS hal	IS sil	IS car	IS pol
KR146 / 8	4.69 (0.26)	1.03 (0.11)	0.31 (0.01)	5.74 (0.16)	0.22 (0.01)	0.01 (0.00)	0.09 (0.05)	0.00 (0.00)	-1.01 (0.02)	-3.21 (0.11)	-1.49 (0.08)
KR144/ 5	4.77 (0.14)	0.82 (0.04)	0.23 (0.02)	6.05 (0.18)	0.17 (0.02)	0.01 (0.00)	0.02 (0.05)	0.00 (0.00)	-1.13 (0.03)	-3.36 (0.04)	-2.02 (0.13)
KR85/ 7	5.66 (0.24)	0.45 (0.03)	0.15 (0.01)	6.09 (0.29)	0.04 (0.01)	0.01 (0.00)	0.04 (0.07)	0.04 (0.05)	-1.78 (0.16)	-4.33 (0.25)	-4.06 (0.29)
83/7	5.60 (0.05)	0.47 (0.04)	0.15 (0.01)	5.77 (0.11)	0.09 (0.01)	0.02 (0.00)	0.09 (0.04)	0.00 (0.00)	-1.44 (0.05)	-4.08 (0.05)	-3.20 (0.12)

### 6.2.3. Modelización de la evolución química de las salmueras durante la precipitación de la Unidad halítica inferior

La evolución del medio evaporítico fue descrita por García-Veigas et al. (1995), por lo que aquí sólo se resumen las conclusiones más relevantes. Como punto de partida, se evapora un volumen de agua marina con la única recarga para compensar la evaporación de agua marina de la misma composición. La restricción aplicada en este escenario es de  $Q_L/Q_I = 0.08-0.005$ .

Representando la evolución de solutos frente a magnesio se obtienen los gráficos de las figuras 6-16 y 6-17, en las que se puede observar la separación en dos grupos bien diferenciados. A la izquierda, los símbolos huecos representan todas las muestras analizadas por encima de los sulfatos de magnesio, constituyendo la zona que se denomina unidad halítica superior (UHS). A la derecha, los símbolos rellenos, representan todas las muestras analizadas por debajo de los sulfatos de magnesio. Éstos análisis muestran un aumento del grado de evaporación según se acercan a la zona mineralizada.

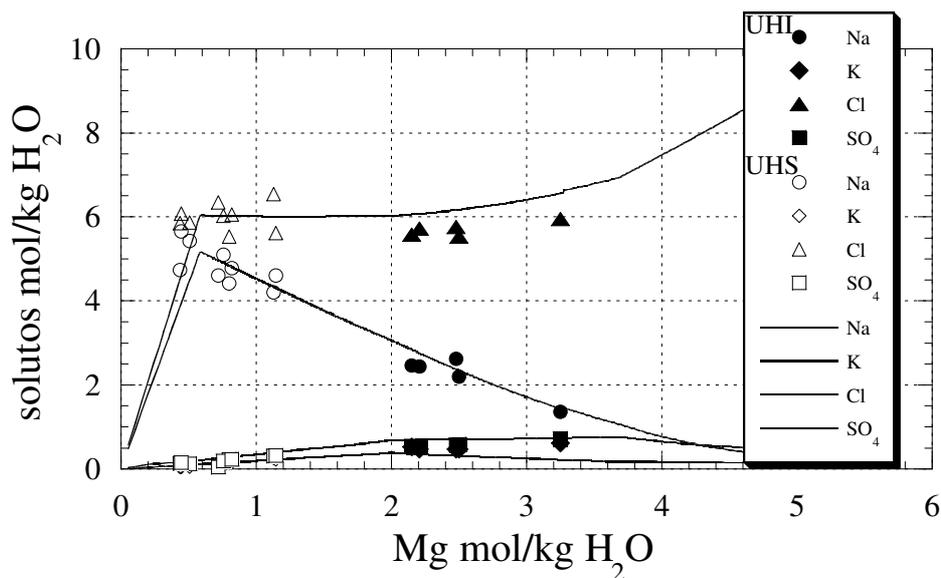


Figura 6-16. Evolución de solutos a partir de la evaporación de agua de mar comparada con la evolución registrada en las I.F.

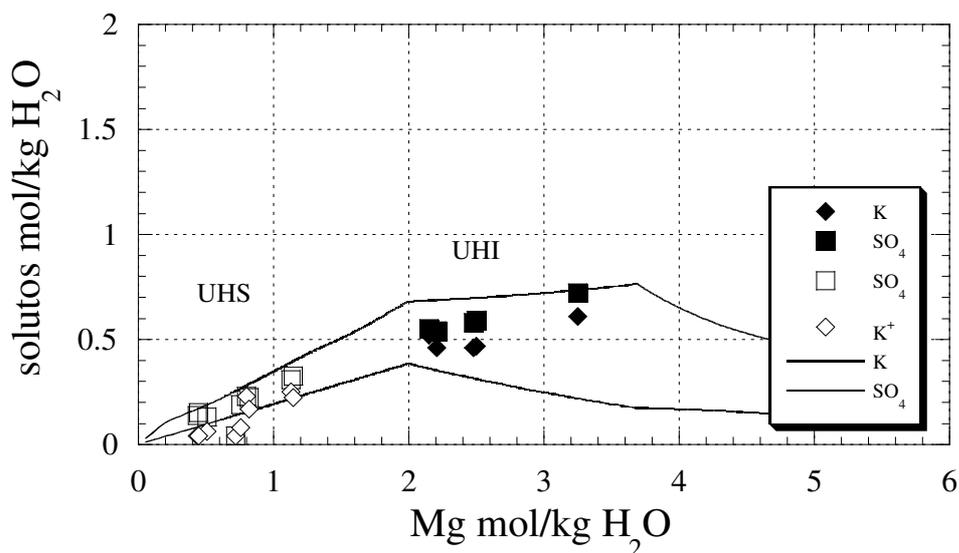


Figura 6-17. Detalle ampliado de la evolución de K y SO<sub>4</sub> para la evaporación de agua de mar e inclusiones fluidas.

Las concentraciones de la UHI presentan una evolución muy semejante a la obtenida a partir de la evaporación de agua marina siendo el Cl el elemento que muestra una mayor desviación. Sin embargo, García-Veigas et al. (1995) achacan esta diferencia a causas analíticas. Además, tanto sulfato como potasio muestran unas pequeñas desviaciones,

especialmente en el caso del potasio, por las que según aumenta el grado de evaporación su concentración es mayor a la esperada. En las evoluciones calculadas, en cambio, la precipitación de polihalita provoca el descenso de la concentración de potasio. Para explicar esta discrepancia dichos autores proponen la evaporación de agua de mar, inhibiendo la formación de polihalita y añadiendo una pequeña proporción de salmuera rica en  $\text{CaCl}_2$  ( $Q_{\text{CA}} = 0.005$ ) (figura 6-18).

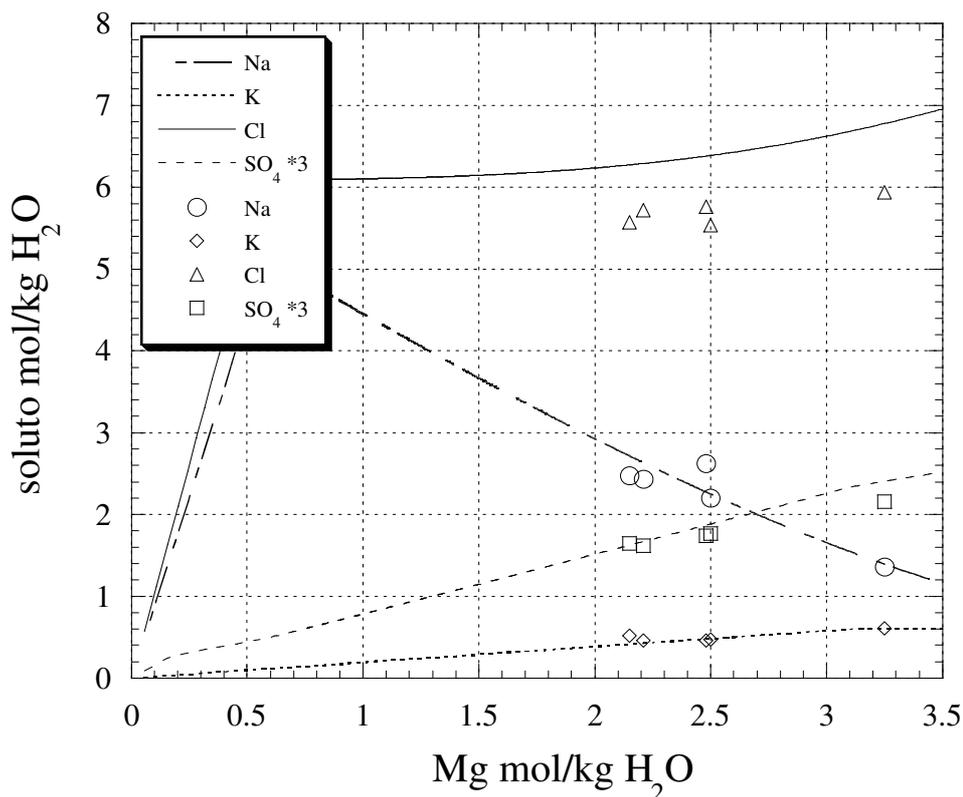


Figura 6-18. Evolución de solutos para la evaporación de agua de mar inhibiendo la precipitación de polihalita y añadiendo una pequeña cantidad de una salmuera  $\text{CaCl}_2$

### 6.2.4. Modelización de la evolución química de las salmueras durante la precipitación de la Unidad halítica superior

Las nuevas muestras analizadas (tabla 6-8) han permitido interpretar más detalladamente los resultados presentados por García-Veigas et al. (1995). Dichas muestras obtenidas en galería de la mina de Realmonte (niveles -128, -75 y -55) pertenecen a la halita precipitada por encima de la kainita, si bien es difícil correlacionarlas con las muestras analizadas por García-Veigas et al. (1995) al no disponer en estas últimas de la profundidad relativa de las muestras respecto a la superficie.

Para interpretar la evolución de solutos observada, García-Veigas et al. (1995) propusieron dos escenarios: uno en el que las pérdidas por evaporación eran compensadas por agua continental saturada en halita y otro semejante, en el que la recarga era de agua marina saturada en halita. simulando, en ambos casos, el reciclaje de halita previamente formada.

Aquí se propone un escenario semejante al segundo caso, en el que el agua perdida por evaporación o fugas hacia los acuíferos es compensada por  $Q_{SW} = 0.9$  y  $Q_{HW} = 0.1$ , siendo  $Q_{HW}$  agua marina saturada en halita, debido al reciclaje de halitas previamente formadas. Además, para explicar las concentraciones de sulfatos, se introduce una menor cantidad de salmuera rica en  $CaCl_2$  ( $Q_{CA} = 0.004$ ). Pasada la precipitación de kainita se produce en la cuenca una dilución de la salmuera como muestra la evolución de solutos (figura 6-15). Esta dilución está marcada por un brusco descenso en las concentraciones de Mg, K y  $SO_4$  un ascenso marcado de la concentración de Na y la evolución constante de Cl. En el escenario propuesto para la modelización, se parte de una salmuera con la concentración de la muestra 647 (Sic) la salmuera se diluye, debido a la menor restricción de la cuenca, hasta alcanzar concentraciones como las encontradas en la base de la UHS (muestra 83/7) y, a partir de ese momento, la cuenca aumenta de nuevo su restricción provocando un nuevo aumento en la concentración de solutos. Esta parte queda representada en la figura 6-19. La evolución presentada por los solutos puede reproducirse en un escenario con las proporciones de recarga ya indicadas, e índices de restricción entre  $Q_I/Q_T = 0.14-0.05$ .

El aumento en la concentración hacia el techo de la UHS se interrumpe evitando que la salmuera llegue a concentrarse lo suficiente como para formar nuevos depósitos de kainita. Hacia el techo de la UHS una menor restricción de la cuenca lleva a la precipitación de anhidrita y yeso por encima de la halita en todos los sondeos estudiados. Estos yesos y anhidritas (yeso Pasquasia) tienen una mayor influencia de aportes continentales como parecen indicar los resultados de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  (Müller y Mueller, 1991). Sin embargo, los valores de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  marinos en la halita, tanto de la UHI como la UHS, apoyan el origen principalmente marino demostrado por las I.F., descartando que la dilución de solutos en la UHS se debiera al influjo de aguas continentales. La discordancia entre la halita y los yesos superiores (yesos Pasquasia) marca el final de las condiciones básicamente marinas y el inicio de un nuevo episodio con notables influencias continentales.

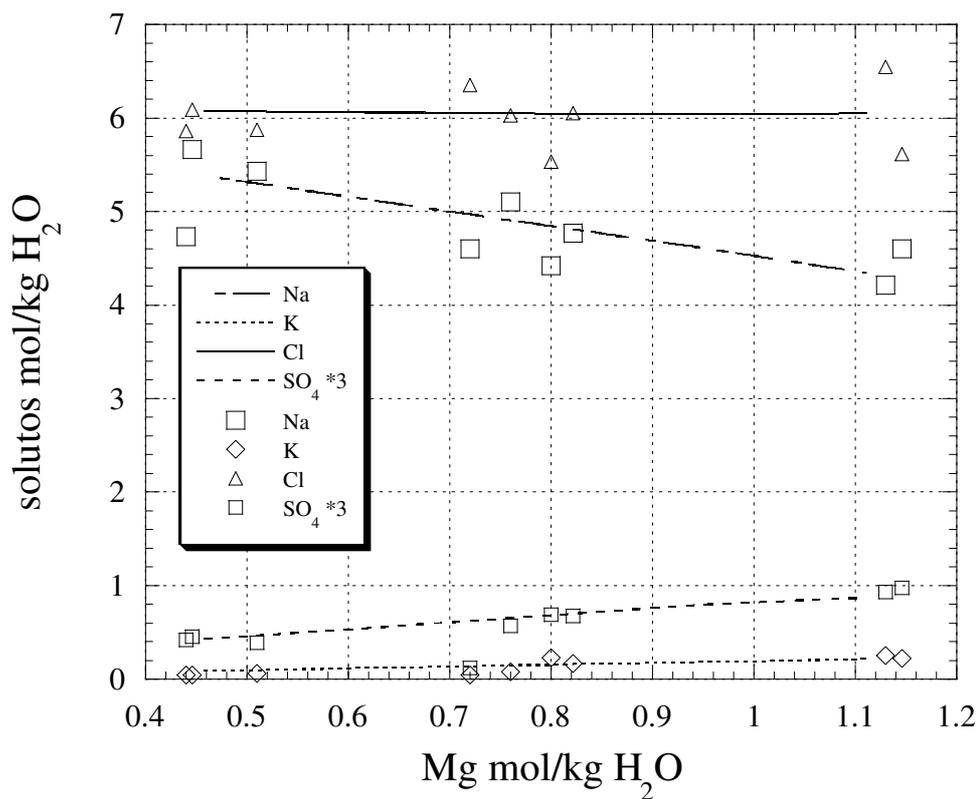


Figura 6-19. Evolución de solutos en la UHS.

### 6.2.5. Composiciones isotópicas ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) en los sondeos Siculiana-1 y Cattolica-5

Los dos sondeos analizados muestran valores muy semejantes en la evolución de la composición isotópica. Tan sólo Cattolica 5 muestra algunos valores más bajos que la media. En las tablas 6-9 y 6-10 puede verse el resultado detallado de los análisis realizados y en la figura 6-15 la evolución registrada, en función de la profundidad, para ambos sondeos.

Tabla 6-9. Composiciones isotópicas analizadas en el sondeo Cattolica 5. Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  en **negrita y cursiva** corresponden a muestras analizadas en París, el resto en Canadá. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  fueron analizados en París en su totalidad. (Ver apartado 2.2 para detalles de los laboratorios).

Prof./ Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW	$\delta^{34}\text{S}$ CDT	Facies y generalidades
<b>UHS</b>			
194	+14.40	n.d.	Halita con lámina deformada arcilloso carbonatada
307	+13.45	n.d.	
357.45	+11.83 +11.30	n.d.	Halita laminada (láminas centimétricas) con interlaminaciones de anhidrita
<b>UHI zona con sulfatos Mg</b>			
436.2	+12.44	+20.81	Halita con impurezas
460.8	+11.49	<b>+22.26</b>	Halita masiva con fragmentos de capas arcillosas
<b>UHI</b>			
477	+12.21	+20.69	Halita bandeada con intercalaciones mm de anh.
528.7	+15.26 +15.57	+22.38 <b>+22.53</b>	Anhidrita muy fina con halita desplazante
550.5	+16.43 +16.13	+22.34	Halita clara con intercalaciones calcareo-anhidriticas
579.9	+15.08	<b>+22.92</b>	Arcilla con sulfato
581.9	+11.98 +11.60	+20.13	Halita clara granulada
610.9	+15.90	<b>+22.00</b>	Halita laminada con intercalaciones calcareo-anhidriticas
627.1	+16.11	<b>+22.31</b>	Halita con intercalaciones calcareo-anhidriticas
639.9	+15.46	+22.25	Halita con láminas anh. y arcillosas
648.5	+15.15	n.d.	Halita con nódulos de anhidrita
655.8	+15.34	n.d.	Halita con nódulos de anhidrita
668.9	+15.06	+22.62	Alternancia mm de halita y anhidrita
670.6	+15.15	n.d.	Halita con capas de anh. deformada y nódulos
673	+15.41	+22.63	Halita y anhidrita nodular
677	+15.05 +15.91 +15.52	n.d.	Anhidrita en capas y nódulos
<b>Anhidrita basal</b>			
686	+14.89	+22.61	Arcillas, anhidrita dispersa en carbonatos.

Tabla 6-10. Composiciones isotópicas analizadas en el sondeo Siculiana 1. Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  fueron analizados en Canada. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  fueron analizados en París.

Prof./ Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW	$\delta^{34}\text{S}$ CDT	Facies y generalidades
<b>UHS</b>			
389.9	+15.18	n.d.	Halita con laminas anhidriticas
393.8	+16.83	n.d.	Nivel arcilloso-anhidritico
393.9	+16.66	n.d.	Anhidrita nodulosa
479	+16.11	+20.6 +20.7	Halita granuda con capas anhidriticas
<b>UHI con sulfatos de Mg</b>			
541	+12.58 +14.80	n.d.	Halita, poco sulfato
613.5	+16.60	+22.2	Halita
626.6	+14.72 +15.90	n.d.	Kainita y leonita
<b>UHI sin sulfatos de Mg</b>			
647.7	+16.55	+22.46 +22.13	Halita con poca anhidrita
666	+15.89	+22.47	Halita con poca anhidrita
675	+15.57	n.d.	Halita en capas deformadas
685	+15.34	+22.57	Halita con capas de anhidrita
708.7		+22.2	Halita alterada
708.8	+15.50	+22.06	Halita con pasadas arcilloso-anhidriticas
719	+15.16	+22.01	Halita con pasadas arcilloso-anhidriticas
745	+15.93	n.d.	Halita con capas anhidriticas
755	+15.73	n.d.	Halita con capas anhidriticas
804	+16.17	+22.43	Halita laminada con capas de anhidrita
820	+14.55 +14.55 +14.91 +14.95	+22.3	Halita con capas anhidriticas
832	+15.32	+22.2	Halita y niveles arcilloso-anhidriticos
833	+15.90	+22.72	Halita con capas anhidriticas
840	+15.27	n.d.	
858	+15.17	n.d.	Halita masiva con nódulos mm de anhidrita
860	+15.47	n.d.	Halita con fragmentos de capas anhidriticas
862.1	+15.54 +15.29	n.d.	Halita con nódulos de anhidrita
862.8	+15.48 +15.47	+22.73	Anhidrita
<b>Anhidrita/margas basales</b>			
873.2	+15.56	n.d.	Anhidrita

Resumiendo los resultados obtenidos en ambos sondeos se obtiene la tabla 6-11 que resume el parecido y diferencias entre ambos sondeos.

Tabla 6-11. Media y desviaciones estándar ( $1\sigma$ ) para las diferentes unidades de los sondeos Cattolica 5 y Siciliana 1. UHS Unidad halítica superior, UHI (1) Unidad halítica inferior tramo con sulfatos de magnesio. UHI (2) tramo sin sulfatos de magnesio. (\*) media sin incluir la muestras 477 y 581.9.

	Siciliana 1		Cattolica 5	
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$
UHS	+16.20 ( $\pm 0.74$ )	+20.06 (1 anál.)	+12.75 ( $\pm 1.43$ )	---
UHI (1)	+14.92 ( $\pm 1.53$ )	+22.20 (1 anál.)	+11.96 ( $\pm 0.67$ )	+21.54 ( $\pm 1.03$ )
UHI (2)	+15.44 ( $\pm 0.48$ )	+22.35 ( $\pm 0.24$ )	+15.53 ( $\pm 0.43$ )*	+22.44 ( $\pm 0.26$ )
Anhidrita	+15.56 (1 anál.)	---	+14.89 (1 anál.)	+22.61 (1 anál.)

Durante la precipitación del tramo de UHI anterior a la kainita, las composiciones isotópicas para ambos sondeos son prácticamente constantes, con la salvedad de una muestra (581.9) del sondeo de Cattolica 5, que presenta valores semejantes a los que se encuentran en dicho sondeo para los sulfatos entre kainita o en la UHS. Existen diferencias importantes en la  $\delta^{18}\text{O}$ , para las muestras analizadas entre la kainita y la UHS, siendo los resultados de Siciliana 1 más pesados. Los datos de  $\delta^{34}\text{S}$  muestran una evolución igual en ambos sondeos, con una tendencia a valores más ligeros (figura 6-20).

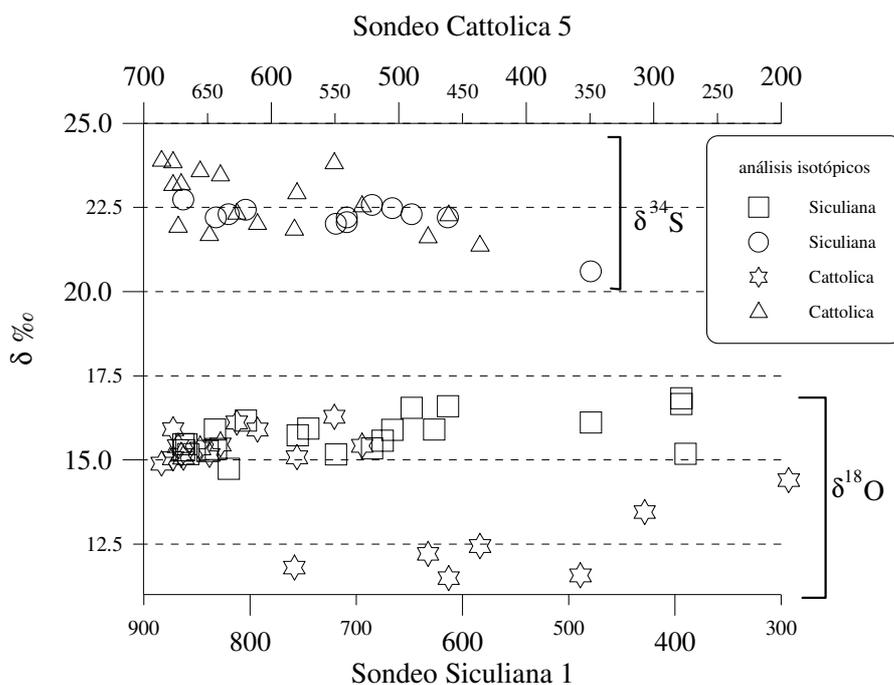


Figura 6-20. Evolución isotópica de los sondeos Cattolica 5 y Siciliana 1 en función de la profundidad.

En la figura 6-21 puede verse como la mayoría de las muestras quedan agrupadas en una zona definida. El resto, con valores más ligeros, corresponde a las muestras analizadas en la zona con kainita y la UHS. Dentro de las muestras más ligeras hay dos que están representadas como pertenecientes a la zona sin kainita (UHI-2). Una de las muestras (477) se encuentra justo en el límite (UHI-1/UHI-2) y muy próxima a la primera capa de kainita.

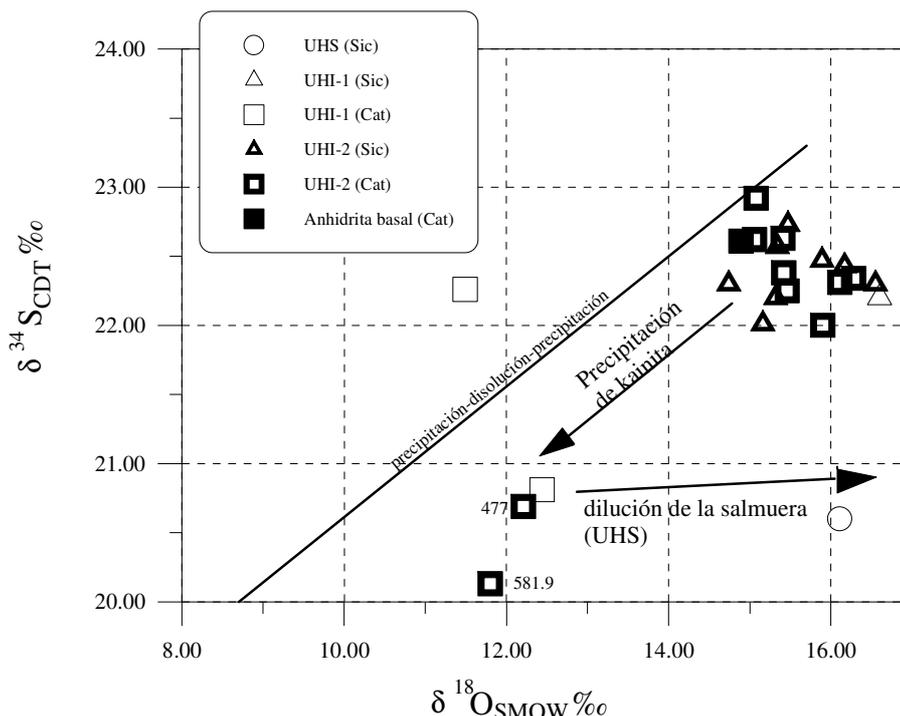
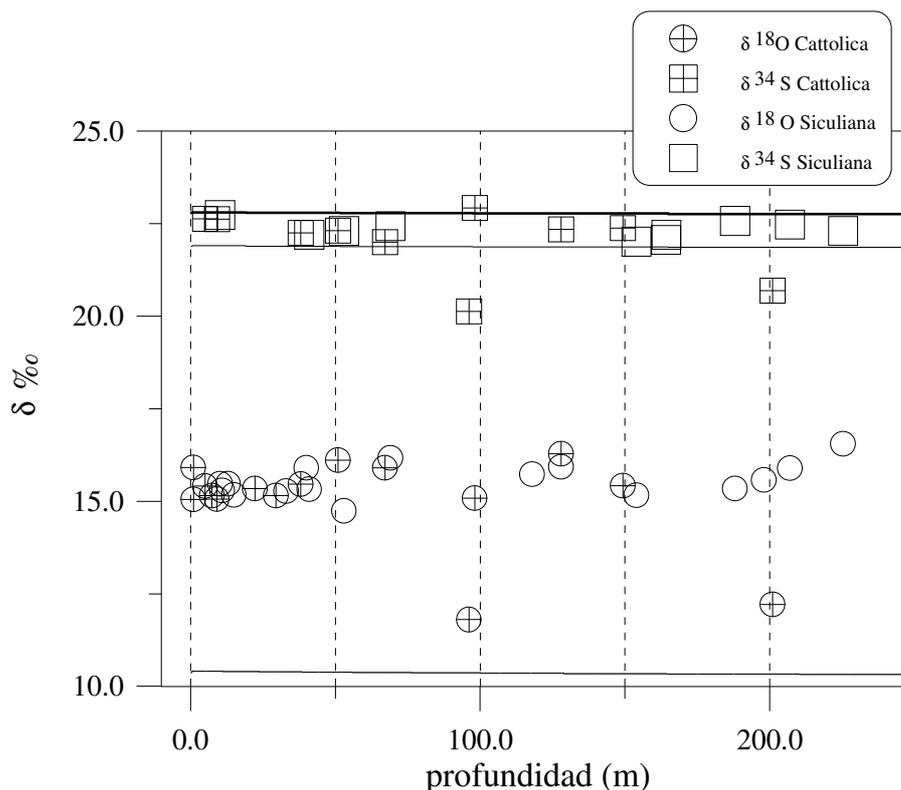


Figura 6-21. Relación  $\delta^{18}O$ - $\delta^{34}S$  para las muestras de los sondeos Cattolica 5 y Siculiana 1.

Para intentar reconstruir la evolución isotópica durante la precipitación de la halita (UHI) se utiliza el escenario planteado previamente para la evolución de solutos de la UHI. La falta de datos de los sulfatos basales impide la modelización de los mismos, por lo que sólo se intenta reconstruir la evolución isotópica durante la precipitación de la UHI. De la parte superior tampoco se tiene suficientes datos, por lo que sólo se presentan los datos obtenidos. Se utiliza la composición isotópica del sulfato marino deducido para la cuenca messiniense de Lorca ( $\delta^{34}S_{SW} = +21.9\text{‰}$  y  $\delta^{18}O_{SW} = +8.5\text{‰}$ ) como punto de partida para intentar explicar los datos experimentales obtenidos en Sicilia. La evolución obtenida para  $\delta^{34}S$ , durante la precipitación de la halita, se ajusta a las muestras más pesadas analizadas (figura 6-22 línea gruesa). Para explicar todo el rango experimental obtenido es necesario suponer valores más ligeros para el agua de mar, del orden de  $\delta^{34}S_{SW} = +21.0\text{‰}$  con esta composición se explican todos los valores experimentales más ligeros salvo dos del sondeo de Cattolica. El situado a la derecha (477), está justo en la transición con zona con sulfatos magnésicos y muy próximo a la primera capa de kainita, por lo que ya refleja la tendencia los valores más ligeros propios de la precipitación de kainita. El otro punto a la izquierda presenta valores semejantes a los observados durante la precipitación de kainita, y no parece coherente con los valores de las muestras que lo rodean.

A partir de los datos de la figura 6-22 se deduce que el rango de  $\delta^{34}S_{SW}$  más probable para poder explicar los datos experimentales es de  $+21.9 > \delta^{34}S_{SW(CDT)} \text{‰} > +21.0$ .



**Figura 6-22. Evolución calculada de las composiciones isotópicas durante la precipitación de la halita.**

El oxígeno, sin embargo, plantea un problema debido a sus valores pesados. A partir de la composición isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  determinada en el messiniense de Lorca ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}} = 8.5\text{‰}$ ) los máximos valores esperados son del orden de  $\approx +10.4\text{‰}$ , es decir aproximadamente  $+5\text{‰}$  más ligeros que las composiciones isotópicas encontradas en la UHI.

Entre los procesos que pueden afectar a la composición isotópica, se pueden descartar:

- Procesos de reciclaje de evaporitas continentales con composiciones isotópicas más pesadas ya que los solutos analizados en las inclusiones fluidas señalan claramente una recarga marina sin aportes importantes de fuentes continentales. Ésto, está apoyado además, por los valores marinos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  encontrados en las UHI y UHS (Müller, 1987).
- La sulfato-reducción bacteriana también puede descartarse ya que el azufre también se vería afectado por este proceso, presentando valores mucho más pesados.
- Una composición isotópica para el  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato marino mucho más pesada que la utilizada también parece improbable ya que en otra cuenca messiniense (Lorca) se han encontrado valores más ligeros de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$  y semejantes a los encontrados en el Mioceno inferior y en el Eoceno Superior.
- *A priori*, los procesos de disolución precipitación producirían un aumento en la composición isotópica del azufre mayor de la que presentan las muestras analizadas.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más pesados de lo esperado no son exclusivos de los sondeos de Sicilia, Ricchiuto y McKenzie (1978) y Pierre y Rouchy (1990) han encontrado valores semejantes para diferentes sondeos dentro de los proyectos DSDP y ODP de perforación del subsuelo marino en el mar Tirreno. En ambos casos se trata de sondeos en yeso/anhidrita messiniense situados estratigráficamente por encima de las muestras analizadas en Sicilia. Pierre y Rouchy (1990) dan valores de  $+20.3 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰} > +13.1$  y  $+23.4 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰} > +18.3$  para los sondeos 653 y 654 en el subsuelo del mar Tirreno. Ricchiuto y McKenzie (1978) obtiene valores  $+19.8 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰} > +14.6$  y  $22.7 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰} > 20.8$  para el sondeo 374 con valores muy semejantes para los otros sondeos analizados (376 y 378A). En ambos casos la composición isotópica del azufre permanece prácticamente constante mientras el oxígeno sufre grandes variaciones (figura 6-23).

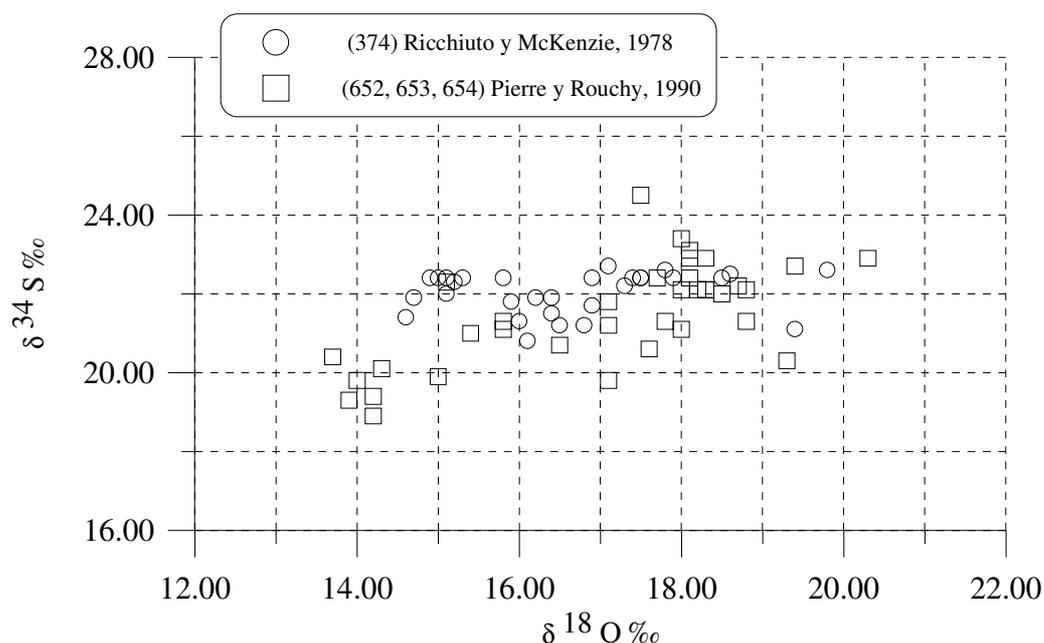


Figura 6-23. Relación  $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{18}\text{O}$  de diferentes muestras de yeso y anhidrita messinienses recuperadas de los sondeos, bajo el mar Mediterráneo, DSDP 374 (Ricchiuto y McKenzie, 1978) y ODP (Pierre y Rouchy, 1990).

Estos valores con  $\delta^{18}\text{O}$  muy pesados y  $\delta^{34}\text{S}$  aparentemente de origen marino normal son semejantes a los encontrados en la base la Sal IV de la fosa Renana, si bien allí queda bien establecida la mezcla con otros aportes según se asciende en la serie, mostrando una variación de azufre paralela a la del oxígeno. En Sicilia, las composiciones isotópicas muestran valores constantes de  $\delta^{34}\text{S}$ , con valores elevados de oxígeno que han sido explicados mediante procesos orgánicos e inorgánicos, ya por separado o conjuntamente (Lloyd, 1968; Mizutani y Rafter, 1973; Ricchiuto y McKenzie, 1978; Fritz et al., 1989).

También se ha observado en medios evaporíticos actuales como las salinas del Mediterráneo una variación importante de la  $\delta^{18}\text{O}$  (figura 4-16). Los trabajos de Pierre, 1982 y Utrilla, 1985 en diversas salinas ponen de manifiesto una variabilidad importante. En la salina de Giraud (Pierre, 1982) se observan incluso, variaciones estacionales en la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas.

La imposibilidad de explicar los datos de  $\delta^{18}\text{O}$  mediante procesos inorgánicos como reciclaje de evaporitas previamente formadas, salmueras de origen hidrotermal, procesos de disolución-precipitación, así como la dificultad para poder cuantificar la posible influencia bacteriana impide obtener resultados definitivos sobre la composición isotópica del oxígeno del sulfato disuelto a partir de las secuencias de Siculiana y Cattolica. A pesar de ello se puede estimar que si los procesos de enriquecimiento isotópico ocurridos en esta cuenca son semejantes a los ocurridos en las salinas actuales (0-6‰) la  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato disuelto en el agua de la cuenca de Caltanissetta tendría valores semejantes a los encontrados en Lorca y a los actuales.

### 6.3. Conclusiones

- Coincidiendo con el estudio de las inclusiones fluidas (García-Veigas, 1993), existen dos tramos bien diferenciados en la unidad salina del sondeo Lorca-4. La USTI presenta valores isotópicos para los sulfatos intercalados entre halita de  $+22.86 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰} > +12.55$  y  $+20.3 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰} > +8.71$ . Estos valores pueden ser explicados en un medio mayoritariamente marino con oscilaciones ocasionales debidas a pequeñas variaciones en la restricción de la cuenca o mezclas con aguas continentales que reciclan los propios sulfatos marinos ya formados. La USTS presenta un origen continental con valores isotópicos para la  $\delta^{34}\text{S}$  que muestran una tendencia a valores más ligeros hacia el techo de la unidad salina. La  $\delta^{18}\text{O}$  muestra, por el contrario, una tendencia hacia valores más pesados. El reciclaje de proporciones variables de yesos marginales, sulfatos dispersos entre la halita de la USTI y evaporitas triásicas explica la evolución isotópica obtenida en la USTS.
- A partir de los datos obtenidos en la USTI se obtiene un rango de composiciones isotópicas para el mar messiniense más preciso que el obtenido a partir de los yesos messinienses de la cuenca de Lorca y cuencas cercanas. El valor medio corregido para los efectos de la restricción es de  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SW})\text{CDT}}\text{‰} = +21.9 (\pm 0.3)$  y  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SW})\text{SMOW}}\text{‰} = +8.5 (\pm 0.3)$ . Los resultados isotópicos obtenidos de la USTS no son útiles para el cálculo de las composiciones isotópicas del sulfato oceánico debido a su origen continental.
- El estudio de las inclusiones fluidas de la cuenca messiniense de Caltanissetta (Sicilia)(García-Veigas et al., 1995, y esta memoria) revela la existencia de dos tramos bien diferenciados. El inferior UHI presenta una evolución en un medio con aportes marinos. La evaporación en dicho medio culmina con la precipitación de sulfatos de K y Mg. Posteriormente una importante dilución de la salmuera residual permite la precipitación de la UHS. Esta unidad se formó en un ambiente marino con una componente de reciclaje de halitas previamente precipitadas. Hacia el techo de la UHS se observa un aumento del grado de evaporación que queda bruscamente interrumpido por una nueva dilución de la salmuera.
- Los análisis isotópicos realizados en los sondeos de Siculiana 1 y Cattolica 5, confirman la evolución registrada en la inclusiones fluidas. La parte de la UHI con mayor influencia marina presenta unos valores isotópicos prácticamente constantes con una media de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰} = +22.35 (\pm 0.24)$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰} = +15.44 (\pm 0.48)$  en el sondeo de Siculiana y  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰} = +22.44 (\pm 0.26)$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰} = +15.53 (\pm 0.43)$  en el sondeo de Cattolica.
- A partir de los datos isotópicos de la UHI se ha podido deducir un rango de composiciones isotópicas para el mar messiniense de  $+21.9 > \delta^{34}\text{S}_{\text{SW (CDT)}}\text{‰} > +21.0$ , el cual coincide con el deducido a partir de la cuenca de Lorca. Para el oxígeno, sin embargo, no se ha podido

obtener un rango de composiciones. Los resultados encontrados en la cuenca de Caltanissetta son sistemáticamente más pesados que los obtenidos en Lorca y se supone han sufrido un enriquecimiento debido a reacciones tipo redox semejantes a las propuestas en la fosa Renana.