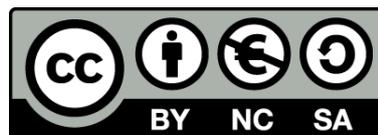




Evolució geoquímica de cuencas evaporítics terciàries: implicacions en la composició isotòpica disuelt en l'oceà durant el terciari

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

3. CUENCA SURPIRENAICA, EOCENO SUPERIOR

Las evaporitas de la cuenca Surpirenaica, en su depocentro catalán, se utilizan en este capítulo para explicar como se abordará el estudio de las diversas secuencias evaporíticas contempladas en esta tesis. Se detallan las estrategias seguidas en la aplicación de los modelos numéricos, la presentación gráfica de los datos y todos aquellos datos necesarios para conocer la evolución general de la cuenca evaporítica. En el resto de las secuencias estudiadas no se detallarán dichos aspectos metodológicos y se expondrán directamente los resultados obtenidos, para lo cual es necesario familiarizarse con la presentación propuesta en este capítulo, así como con la metodología descrita en los capítulos anteriores.

Como se vio previamente en la introducción a esta memoria se ha optado por una presentación cronológica de las diferentes cuencas estudiadas. La cuenca Surpirenaica, al ser la más antigua de las cuencas terciarias estudiadas, se introduce en primer lugar.

La formación de la cuenca Surpirenaica está ligada a la convergencia entre las placas Ibérica y Euroasiática, entre el Campaniense y el Mioceno inferior (Muñoz, 1992). Esta convergencia es la causante de la formación del orógeno pirenaico y provocó el cierre de la bahía de Vizcaya a lo largo de la zona de subducción del norte de la península Ibérica (Boillot y Capdevilla, 1977). El cierre de dicha bahía debió acentuarse durante el Eoceno superior como pone de manifiesto la precipitación de las secuencias evaporíticas.

Según Busquets et al. (1985), desde el principio del Paleógeno en el sector Surpirenaico se individualizaron dos subcuencas, una al E (subcuenca catalana), y la otra al O (subcuenca navarra), ambas separadas por un umbral más o menos profundo conocido como el alto Aragonés. En este capítulo se presentará primero la subcuenca navarra debido a que sus resultados han sido publicados en su mayor parte. Con posterioridad se pasará a la subcuenca catalana. La razón de esta presentación por separado es simplemente por razón de conveniencia. Algunos de los últimos trabajos presentados por nuestro grupo sobre la subcuenca navarra (García-Veigas, 1993; Ayora et al., 1994a; Ayora et al., 1995) constituyen la primera aplicación sistemática de la metodología utilizada en esta memoria. Por dicho motivo, la subcuenca navarra no se revisará a fondo. Simplemente se resumirá y completará con datos recientes como los obtenidos en el estudio de los estériles en los yacimientos de potasas navarras. Al final del capítulo se realizará una comparación con el objeto de establecer la relación entre ambas subcuencas.

La formación evaporítica Surpirenaica del Eoceno Superior (Priaboniense) se extiende de E a O desde Cataluña a Navarra (figura 3.1). Con una superficie de 7000 km², tiene dos depocentros conocidos: la subcuenca potásica catalana y la subcuenca potásica navarra. La subcuenca catalana se sitúa geográficamente en la actual cuenca Central Catalana. Ésta tiene forma triangular y se encuentra limitada al N y O por los Pirineos, al SE por las cadenas Costeras Catalanas y hacia el S y SO por la cordillera Ibérica. Los mantos pirenaicos se emplazan sobre la antigua cuenca eocénica, de forma que en la actualidad ambos depocentros se encuentran sin continuidad de afloramiento.

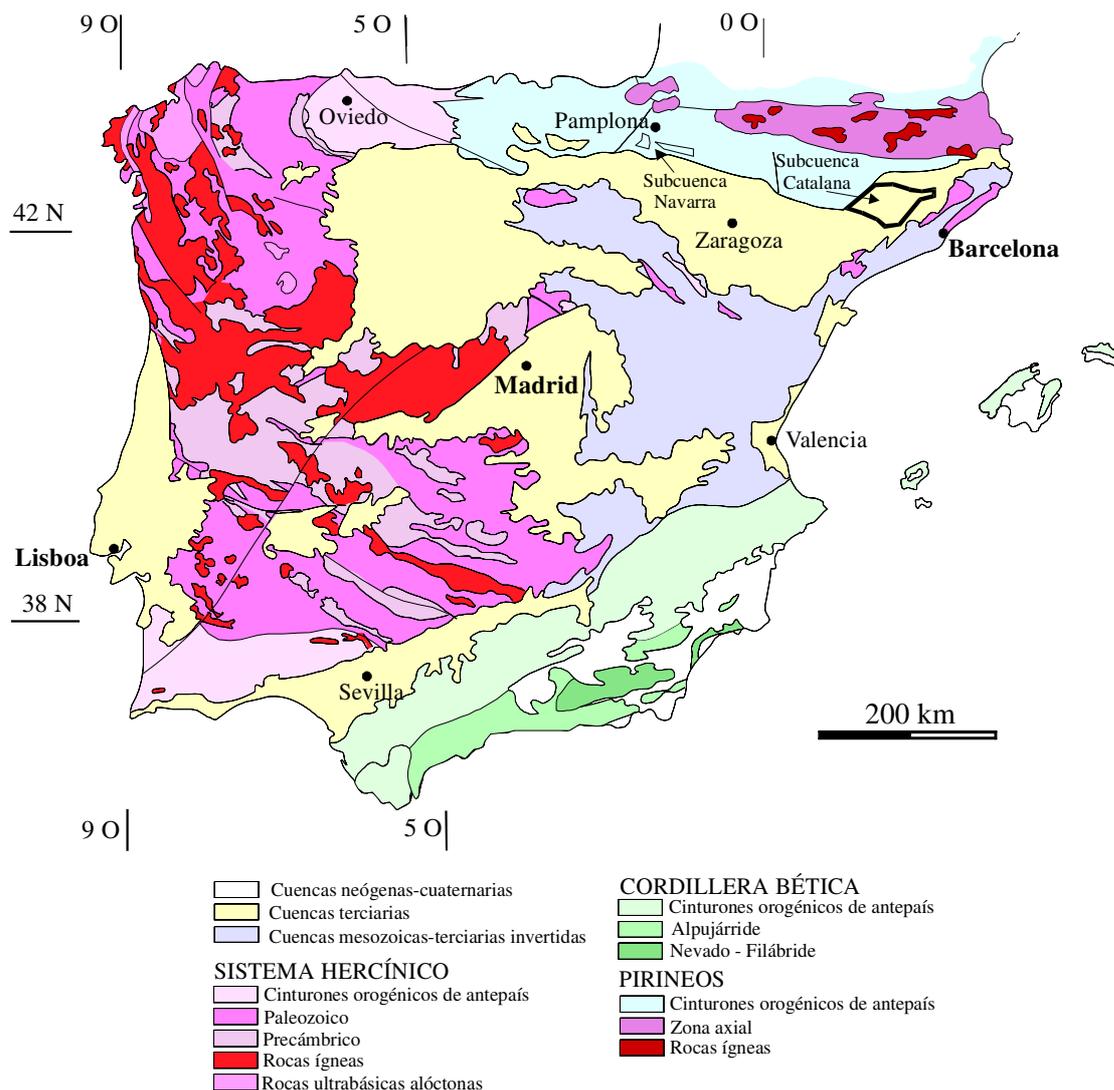


Figura 3-1. Mapa geológico general de la península Ibérica con la situación de la cuenca Surpirenaica y sus dos subcuencas en el sector NE. Figura original de Gil Rincón (1998).

Hoy en día se acepta la continuidad de estas cuencas en base a criterios sedimentológicos, petrográficos, geoquímicos (Pueyo, 1975a; Rosell, 1983; Busquets et al., 1985; Ortí et al., 1985; Sáez y Salvany, 1990; Sáez et al., 1991) y estructurales (Puigdefàbregas, 1975). Si bien no existen suficientes sondeos que demuestren esta unión, tampoco está probada la existencia de diacronismo entre ambas subcuencas. Los últimos estudios geoquímicos (Cendón et al., 1998a; Cendón et al., 1998b) parecen apuntar la existencia de dos subcuencas con salmueras diferenciadas que dieron lugar a una evolución semejante, siendo la cuenca catalana la más restringida a la influencia marina, y por su situación geográfica contemporánea o ligeramente anterior a la subcuenca navarra. La existencia de una comunicación con mar abierto hacia el O ha sido demostrada en Boillot y Capdevilla (1977) mientras que la posibilidad de una apertura hacia el E por el umbral Ampurdanés, no ha podido ser probado (Taberner, 1982).

3.1. Depocentro navarro, introducción geológica

Como antecedentes bibliográficos en el depocentro navarro hay que destacar los trabajos de Del Valle (1929) que publica los primeros datos sobre el yacimiento potásico de Navarra. Estudios posteriores realizados por Marín (1945); Ríos (1963) y Puigdefàbregas (1975) describen tanto los materiales como el encuadre estructural de la cuenca. En los últimos años cabe destacar un mayor desarrollo en el estudio geoquímico de la cuenca reflejado en los trabajos realizados por Rosell (1983); Rosell y Pueyo (1984); García-Veigas (1993); Ayora et al. (1994a y 1995) y Cendón et al. (1998a).

3.1.1. El sondeo de Biurrun

El estudio petrográfico, mineralógico y geoquímico del sondeo de Biurrun lo realizó García-Veigas (1993). Su estudio se complementó con la información de otros sondeos estudiados con anterioridad por Rosell (1983) en diferentes puntos de la cuenca.

El sondeo de Biurrun se sitúa en el borde meridional de la formación salina y registra, si bien con una potencia reducida (79 m), todas las unidades litoestratigráficas reconocidas en la subcuenca navarra (Rosell, 1983; García-Veigas, 1993):

- **Unidad anhidrita basal (UAB)**, con una potencia de 1.20 m, muestra una estructura laminada con intercalaciones de capas de sulfatos y carbonatos, ambas con la presencia de halita sinsedimentaria de crecimiento intersticial y framboides de pirita originados por la reducción bacteriana del sulfato, que indican una sedimentación anaeróbica (ver lámina 3-1, A).

- **Unidad halítica inferior, sal de muro o sal vieja (UHI)**, con 21 m de potencia, está formada por bandeados poco definidos con tramos de 5 a 20 cm de niveles de color claro y otros, más oscuros y menos gruesos, con mayor contenido en sulfatos (polihalita generalmente) (ver lámina 3-1, B). La separación entre bandas es gradual con escasa presencia de material detrítico. Ambas bandas contienen grandes cristales de halita tipo *hopper*, con un contenido detrítico variable y sulfato disperso entre los cristales. En los últimos metros de la UHI el bandeo se hace más delgado, el color de la halita más oscuro, y se encuentran capas milimétricas de polihalita y lutitas con magnesita.

- **Unidad potásica** con una potencia de unos 15 m en el sondeo de Biurrun, está formada generalmente por un tramo silvínico en la base, de unos 2 m, y un tramo carnalítico de unos 10 m, por encima de la silvita. El tramo silvínico presenta alternancia de capas centimétricas de halita, silvita y capas milimétricas de lutitas y polihalita (lámina 3-1, E y F). La silvita se presenta como cemento entre cristales de halita. Generalmente presenta un color rojizo debido a la inclusión de abundantes cristales micrométricos de hematites. En algunas capas presenta color blanco o muy claro y una mayor pureza. El tramo carnalítico está formado por alternancia de capas decimétricas de carnalita y capas más delgadas de halita, sulfatos y lutita. La carnalita por lo general es rojiza, de grano grueso y, generalmente, brechoide.

- **Unidad halítica superior (UHS)**, con una potencia de 50 m, presenta una alternancia de capas de halita y lutitas. Sus litofacies halíticas son semejantes a las existentes en la unidad

potásica. Las capas de arcilla son más gruesas y de color rojizo y se encuentran láminas de anhidrita intercaladas entre la halita y la lutita (lámina 3-1,C).

La evolución mineralógica en el sondeo registrada mediante difracción de rayos X (DRX) presenta asociaciones minerales muy simples y determinadas por cada tramo evaporítico (García-Veigas, 1993). Destaca la presencia de polihalita en todas las muestras correspondientes a la UHI, siendo la anhidrita el sulfato característico detectado en el resto de los tramos evaporíticos. Estos análisis coinciden con los realizados en muestras de galería de los últimos metros de la UHI y el tramo mineralizado en el estudio de estériles de Subiza (Cendón et al., 1998a).

La polihalita se presenta en cristales prismáticos subeuhédricos, en la porosidad entre cristales de halita, en finas láminas de hasta 5 mm (sólo en la parte superior de la UHI) y agregados radiales generalmente ligados a borde de grano y remplazando a anhidrita. En general (García-Veigas, 1993), la polihalita es una fase sinsedimentaria o diagenética temprana, ya sea por precipitación a partir de las salmueras residuales presentes en los poros, o por remplazamiento de la anhidrita. La anhidrita se conserva bien como inclusiones sólidas en los cristales de halita, o atrapada en el interior de las inclusiones fluidas.

3.1.2. Evolución de solutos en el sondeo de Biurrun

La evolución de solutos en el sondeo de Biurrun se ha determinado a partir de análisis realizados en inclusiones fluidas mediante Cryo-SEM-EDS. Desde el inicio de la UHI, la evolución en la concentración de solutos (figura 3-2) está marcada por una disminución en la concentración de Na y un aumento en las concentraciones de Mg y K, en sentido vertical, hacía el tramo mineralizado (silvita). Esta tendencia se acentúa en los últimos metros de la UHI, donde la halita cambia de ciclicidad y presenta un color más oscuro o rojizo según las zonas. En esta zona, la concentración de Mg pasa a ser superior a la de Na; este punto de inflexión en la evolución de la concentración de solutos marca un aumento notable en la restricción de la cuenca, la cual a partir de este punto pierde la influencia marina predominante.

La concentración de SO_4 aumenta ligeramente hacia el tramo mineralizado y el Ca nunca se encuentra por encima del límite de detección.

La evolución general de solutos en las inclusiones fluidas es coincidente con la evolución del bromo, el primer valor de 104 ppm en la base de la UHI presenta una concentración dentro del rango esperado para la halita formada por evaporación de agua de mar, las siguientes muestran valores bajos entre 50 y 58 ppm. Tras estos valores bajos la concentración aumenta progresivamente según se aproxima a las capas potásicas con valores entre 93 y 153 ppm (García-Veigas, 1993).

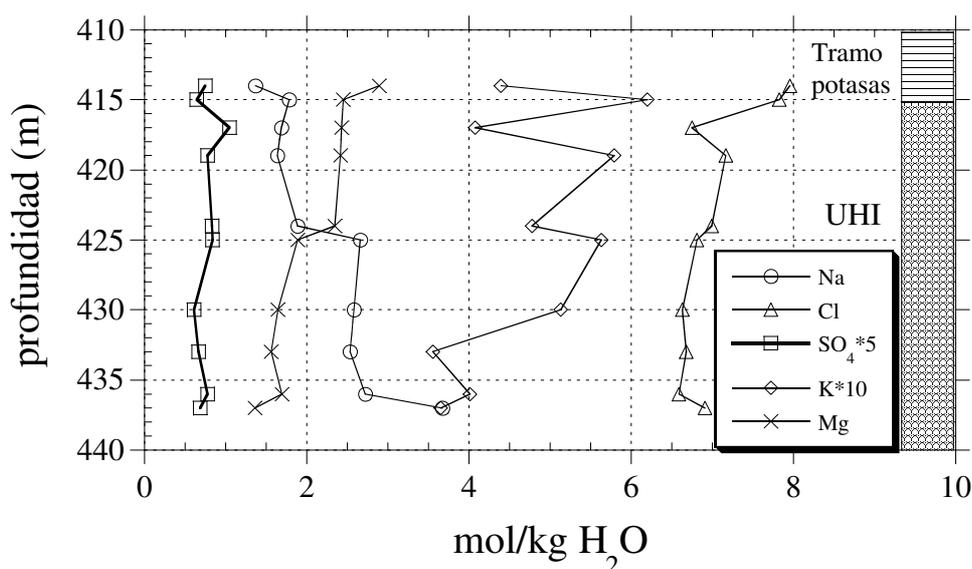


Figura 3-2. Evolución de solutos en las inclusiones fluidas de la UHI en el sondeo de Biurrún, datos de García-Veigas (1993).

3.1.3. Evolución geoquímica de la cuenca

En base a los datos geoquímicos de evolución de solutos, y mediante la comparación con simulaciones numéricas, Ayora et al. (1994a) propusieron la evolución hidrológica que se describe a continuación. La unidad anhidrita basal debió precipitar por evaporación de salmueras evolucionadas a partir de agua con composición inicial igual a la del mar actual, con un grado de restricción moderado ($Q_L/Q_I = 0.13$). En estas condiciones el sistema alcanzó un estado estacionario durante el que se acumuló el espesor de anhidrita observado. Dicho estado estacionario se terminó en un momento dado, en el que se produjeron los cambios en las condiciones de la cuenca, que llevaron a la precipitación de halita.

El paso a la precipitación de halita supone un aumento del grado de restricción ($Q_L/Q_I = 0.1-0.02$). Partiendo de una salmuera de composición igual a la que precipitó previamente anhidrita, continuó el proceso de evaporación, con el consiguiente aumento en la concentración de Mg y disminución del Na. La existencia de esta evolución se demuestra a partir de los resultados experimentales obtenidos del análisis de las inclusiones fluidas. La evolución en la concentración de sulfato en las I.F. presenta valores más bajos que los esperados a partir de evaporación de agua de mar. Para poder explicar este hecho se requiere introducir alguna modificación que justifique las concentraciones de SO₄ y que reproduzca los valores experimentales. La entrada de un 1.5 % ($Q_{CA} = 0.015$) de salmuera rica en CaCl₂ (1 m) sobre el volumen total de recarga de la cuenca explica los valores bajos de SO₄ de la subcuenca navarra.

En el último metro de la UHI se detecta un cambio brusco que comporta un cambio de ciclicidad, color de las litofacies y finalmente precipitación de silvita. Este cambio está ligado a un mayor cierre de la cuenca, la cual queda desconectada del mar pasando a ser un medio continental.

3.1.4. Evolución isotópica de los sulfatos marginales en la subcuenca navarra

La falta de afloramientos de yesos marginales debido al emplazamiento de los mantos alóctonos y la erosión hace imposible la observación directa de la mayor parte de los depósitos de borde de cuenca. Se deduce a partir de la extensión y potencia total de la subcuenca navarra que el cinturón de yesos marginales debió ser menos importante que en la subcuenca catalana. Debido a dicha falta, se ha recurrido a utilizar la composición isotópica de los sulfatos marginales (facies seleníticas) de la sección de Torrent de Calaf (subcuenca catalana) (Ayora et al., 1995), de la cual se obtuvieron valores medios de $\delta^{34}\text{S} = +21.6 \pm 0.4\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +12.2 \pm 0.6\text{‰}$ ($\pm 1\sigma$).

3.1.5. Evolución isotópica en el sondeo de Biurrun

Ayora et al. (1995) realizaron el muestreo completo del sondeo de Biurrun, desde la anhidrita basal a las facies continentales por encima de la UHS, analizando 37 muestras de sulfatos dispersos por todas las litologías. Los resultados de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ se muestran en la figura 3-3 donde los valores experimentales se han representado junto a las curvas de evolución isotópica calculadas realizadas por el modelo en función del espesor precipitado.

Tan solo las dos muestras más basales presentan valores más pesados de lo esperado (figura 3-3) (Ayora et al., 1995). Ésto se explica por procesos de sulfato-reducción bacteriana ocurridos en el fondo de la cuenca. Hay que resaltar que las condiciones anóxicas ya existían previamente a la precipitación de los sulfatos (Pierre et al., 1994; Urquiola, 1994). Las muestras más pesadas están incluidas dentro de los posibles enriquecimientos provocados por sulfato reducción bacteriana (Mizutani y Rafter, 1973). La presencia de microagregados de pirita (García-Veigas, 1993) en las capas más ricas en sulfato de la UAB también apoya la existencia de sulfato-reducción.

Durante la precipitación de la UHI las composiciones isotópicas se estabilizan. El sulfato apartado de la salmuera por precipitación es compensado por el influjo de SO_4 de origen marino, alcanzándose un estado estacionario que se traduce en unos valores isotópicos $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ constantes. Esta evolución sólo puede explicarse con una cuenca restringida pero abierta a influjos marinos.

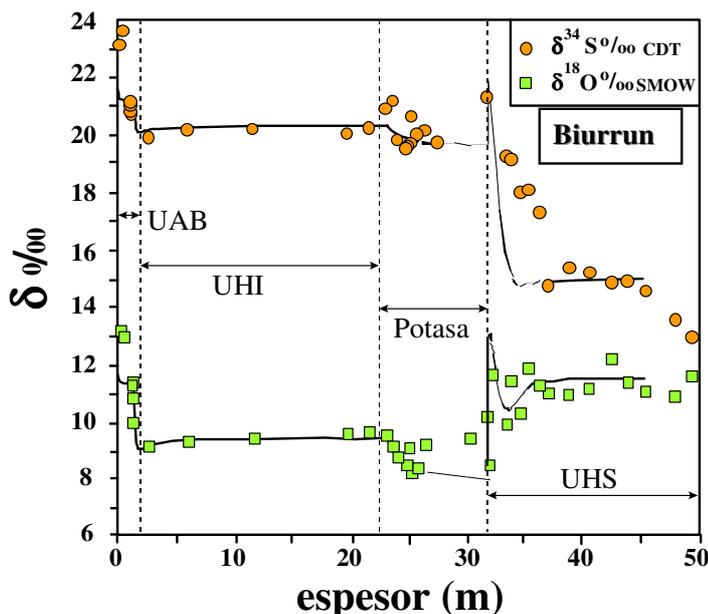


Figura 3-3. Evolución isotópica durante la formación de la secuencia evaporítica en la subcuenca navarra.

La evolución isotópica durante la precipitación de la potasa y la UHS marca una tendencia hacia una mayor influencia continental, con aportes procedentes del reciclaje de formaciones evaporíticas triásicas (Ayora et al., 1995).

3.1.6. Zonas estériles en la mina de Subiza (Navarra). Implicaciones en la formación de silvita

Las zonas estériles de los depósitos de potasa son lugares en los que los capas de silvita reducen drásticamente su espesor, llegando incluso a desaparecer. Generalmente tienen un contorno lenticular y pueden ocupar volúmenes de centenares de metros cúbicos. Su detección previa es difícil y, por lo general, son descubiertas durante la explotación del depósito. La posibilidad de predecir su frecuencia, geometría y localización es de gran interés minero. Obviamente, su predicción implica el conocimiento de cómo se formaron dichas zonas. Su estudio proporciona además, importantes datos que han ayudado a interpretar como se formaron los depósitos de silvita en esta subcuenca, por lo que se incluyen en esta memoria. Las conclusiones obtenidas, así como la discusión planteada a continuación fue publicada en Cendón et al. (1998a).

El reemplazamiento de silvita por halita es el origen más común en la formación de zonas estériles y ha sido descrito por diferentes autores (Linn y Adams, 1966; Holwerda y Hutchinson, 1968; McIntosh y Wardlaw, 1968; Korenevskii, 1989). Dichos autores observaron que las zonas estériles se forman preferentemente en la base de las unidades de silvita. Esto les llevó a proponer que los procesos postdeposicionales como la circulación de salmueras ascendentes ricas en NaCl, son los responsables en la formación de los estériles. Esta circulación de fluidos podría tener lugar, bien durante el principio de la diagénesis, mediante la infiltración de salmueras más diluidas, o durante el proceso de litificación, cuando salmueras de diverso origen podrían migrar hacia arriba, a través de discontinuidades de origen tectónico. De los casos descritos por los anteriores autores sólo los estériles del

depósito pérmico de Verkhnekamsk (Dubinina y Yarzhemskii, 1953; Korenevskii, 1989) han sido interpretados como sedimentarios, siendo dicha interpretación controvertida.

Las zonas estériles encontradas en la mina de Subiza (Navarra) muestran un contorno lenticular y son de tamaño decimétrico-métrico. Se hallan en el contacto entre la UHI y la unidad potásica. Según se avanza en dirección O, dentro de la mina, la potencia de las capas de silvita decrece de 3 a menos de 0.5 m, sugiriendo que la precipitación de silvita se termina hacia el O de la explotación. La reducción en potencia también va acompañada de una reducción en la concentración en bromo. Las galerías cortan las zonas estériles al SO de la explotación y éstas no se encuentran en el resto de la explotación. La aparición de los estériles está relacionada, aparentemente, con la reducción de potencia de las capas de silvita, sugiriendo su situación marginal respecto al depocentro de silvita.

3.1.6.1. Análisis petrográfico de las zonas estériles

Para analizar correctamente la morfología y composición de las zonas estériles es necesario describir en detalle la parte superior de la UHI y la unidad potásica ya que éstos son los sedimentos directamente relacionados con los estériles.

Parte superior de la UHI. La parte superior de la UHI presenta, normalmente, ciclos de unos 5 cm de potencia formados por alternancia de halita clara y halita con inclusiones. El último metro de la parte superior de la UHI está formado por ciclos más delgados, de aproximadamente 2 cm de espesor, con capas milimétricas de arcillas (con magnesita) y polihalita entre las halitas.

Halita clara (*clear halite*). Generalmente forma mosaicos de cristales de tamaño milimétrico que contienen dos tipos de cristales: 1) cristales muy abundantes sin inclusiones fluidas, y 2) cristales que todavía conservan en su centro restos de bandeados de inclusiones fluidas (lámina 3-2, A). Si bien la halita presenta un color anaranjado, se denomina halita clara por su similitud con la halita descrita por Dellwig (1955) y Wardlaw y Schwerdtner (1966). Esta halita pudo formarse por el crecimiento en el fondo de la cuenca o más probablemente por la recristalización más o menos intensa de cristales con texturas tipo *hopper* que habrían caído de la interfase salmuera aire. La recristalización consiste principalmente de sobrecrecimientos sintaxiales de los cristales tipo *hopper*. Este tipo de crecimiento junto con la compactación causa una reducción en la porosidad. El grado de recristalización depende del quimismo de la salmuera circundante así como de los minerales accesorios presentes (anhidrita, polihalita, arcillas) encontrados generalmente en los bordes de grano. Esta recristalización implica la migración del borde de grano y es la responsable del desarrollo de texturas tipo mosaico y de la desaparición de parte o todos los restos de texturas tipo *hopper*.

Halita con inclusiones (*cloudy halite*). Consiste en acumulaciones de cristales centimétricos a milimétricos sin orientación (lámina 3-1, D). Los cristales son generalmente individuales, de tipo *hopper*, con formas euhedrales-subhedrales y, ocasionalmente, se encuentran cristales tipo *plate*. Ambos tipos de texturas presentan los característicos bandeados de inclusiones fluidas primarias paralelas a las caras de crecimiento de los cristales. Este tipo de halita se interpreta como formada en la interfase aire-salmuera, y posteriormente caída por su propio peso al fondo de la cuenca. En algunos casos arcilla y polihalita llenan la

porosidad inicial entre cristales, proporcionando color oscuro a la roca (lámina 3-2, B). En las capas exentas de sulfatos y arcilla, la halita con inclusiones muestra un aspecto lechoso característico. La halita con inclusiones cambia gradualmente a halita clara con finas capas de polihalita. Halita clara y halita con inclusiones alternan formando secuencias del tipo arcillas (con sulfatos) - halita con inclusiones - halita clara - halita con inclusiones - arcillas (Rosell, 1983). Este tipo de secuencias han sido atribuidas, en algunos casos, a cambios en la temperatura de la salmuera (Dellwig, 1955).

Intercaladas entre la halita se encuentran capas de arcilla, con potencias de hasta 2 cm, que contienen abundante magnesita micrítica. Estas capas están generalmente plegadas, falladas o *boudinadas*. Las capas de arcilla incluyen cristales euhedrales de halita distribuidos entre las capas (lámina 3-2, C).

La polihalita es el único sulfato detectado en estos niveles mediante DRX. Se encuentra ya como cristales aislados ya como capas milimétricas o como matriz entre halita con inclusiones (Lámina 3-2, B). Las láminas, de hasta 5 mm de grosor, se encuentran generalmente cerca de las capas de arcilla o entre la transición halita clara - halita con inclusiones. Generalmente presentan una textura de grano fino con cristales bien desarrollados hacia los extremos de las capas. La polihalita entre cristales de halita presenta también un grano fino y se encuentra mezclada con arcillas.

Capas silviníticas. Las capas de silvita en su conjunto presentan una potencia media de 2 m y se encuentran directamente sobre la UHI. Están intercaladas por otras de halita con pequeñas proporciones de polihalita, generalmente acumulada en la base y techo de las capas. La silvita presenta una textura poikilítica, en la que un entramado de cristales de halita está incluido por cristales más grandes de silvita a modo de cemento (lámina 3-2, D, E, F). La halita tiende a formas euhedrales y en algunos casos presenta cristales tipo *hopper* con inclusiones fluidas. La silvita presenta un color rojizo debido a inclusiones sólidas en forma de pequeños cristales o flóculos de hematites. En general, la ciclicidad y texturas de las capas de silvita son similares a las descritas por Pueyo (1975a) y Rosell (1983) en la subcuenca catalana y navarra respectivamente y a las estudiadas por Lowenstein y Spencer (1990) y Blanc-Valleron (1991) en las silvitas del Eoceno superior-Oligoceno de la fosa renana (Alsacia). Las texturas de arcillas, sulfatos y halita clara y con inclusiones son similares a las descritas para la UHI.

Zonas estériles. Se pueden distinguir dos partes diferentes, situadas una encima de la otra.

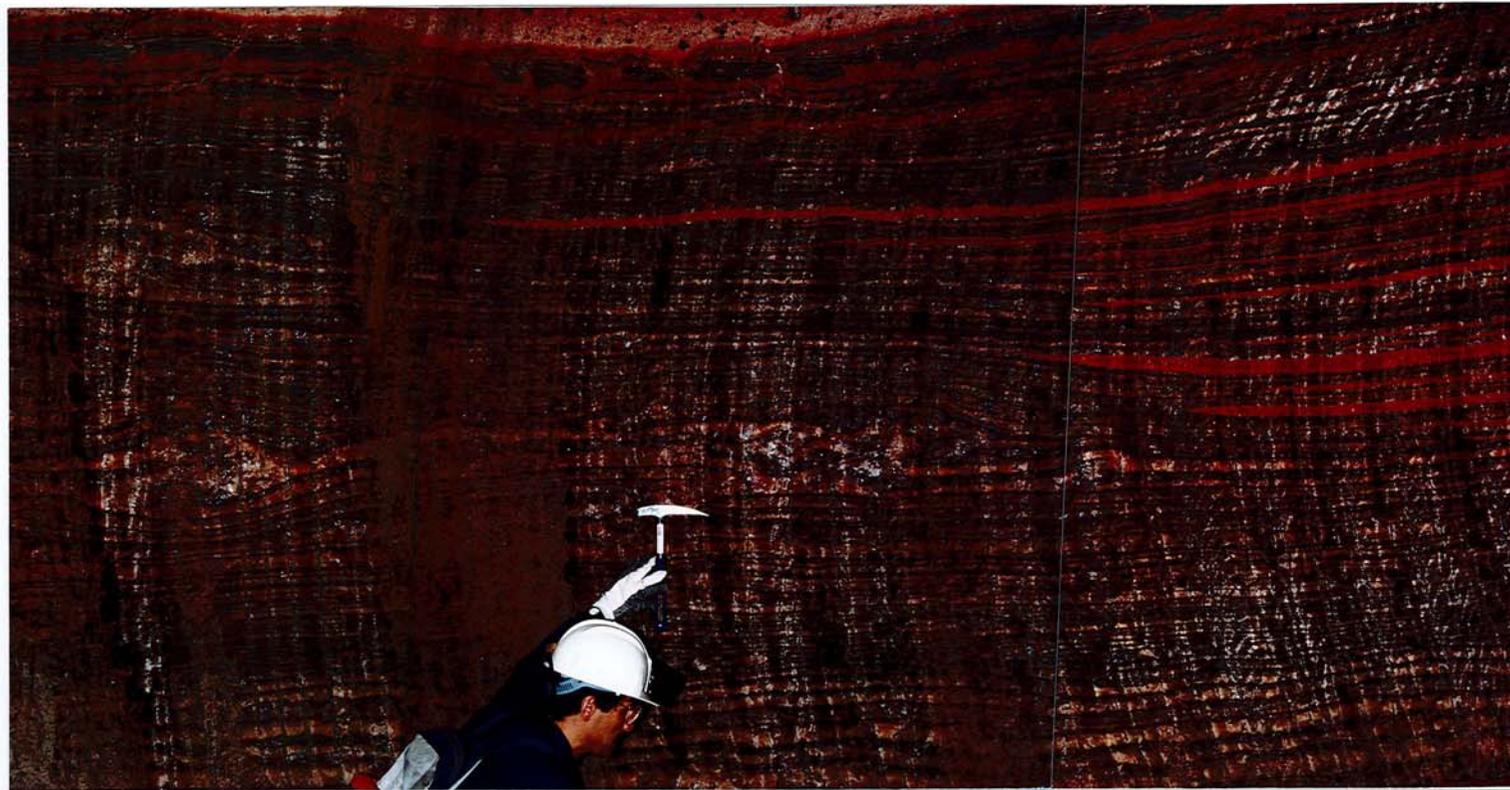
A) La parte inferior está constituida por un cuerpo lenticular de orden decimétrico a métrico de halita con sulfatos y arcillas (figura 3-4). Estas zonas lenticulares se encuentran por debajo de las primeras capas de silvita, en la parte más superior de la UHI. También pueden encontrarse en niveles estratigráficamente más altos, entre los primeros metros de la unidad silvinítica. Las zonas lenticulares presentan capas con ciclos de halitas, sulfatos y arcillas con texturas microscópicas idénticas a las descritas en la parte superior de la UHI. Estas capas presentan pliegues convolutos decimétricos sin orientación preferente. Estos pliegues presentan las siguientes características:

- No están relacionados con otras capas plegadas de la secuencia evaporítica.

- No muestran ninguna foliación o esquistosidad, como ocurre en los pliegues en sales relacionados con fases tectónicas tardías.

La apariencia de estos pliegues es distinta a la de los pliegues comunes en la sal. Este hecho, junto con las anteriores consideraciones, nos lleva a deducir que se trata de pliegues sinsedimentarios, con dos posibles orígenes: 1) son deslizamientos gravitacionales (*slumps*) de material previamente depositado en la UHI, o 2) son materiales que representan la parte frontal de un deslizamiento sinsedimentario relacionado con fases tectónicas o por despegues debidos a la paleo-pendiente. Lo fundamental, en ambos casos, es que se originaron pequeños montículos a lo largo de la zona marginal de la cuenca.

B) La parte superior está formada por ciclos sedimentarios idénticos a los que forman la silvita, excepto por el hecho de que la silvita está ausente. En la zona estéril las capas de halita, sulfatos, y arcillas no cambian su mineralogía ni sus texturas respecto a las capas adyacentes de la unidad silvínica, con las que muestran completa continuidad. Al desaparecer la capas de silvita, éstas se van acuñando a ambos lados de la zona estéril. Por encima, las capas de silvita tienden a sobrepasar el montículo de la zona estéril (figura 3-4). Una vez la zona estéril es sobrepasada topográficamente las capas de silvita mantienen su continuidad y grosor usuales.



↑ En la zona superior central
llega a verse la carnalita

Capas silviníticas



Parte superior de la
unidad halítica
inferior

A



B

Figura 3-4. A y B fotografías de dos zonas estériles en la mina de Subiza (Navarra). Se pueden observar los montículos que forman los deslizamientos gravitacionales en la base de las capas de silvita y como las capas de silvita van sobreponiéndose a la zona estéril en sentido ascendente. Las capas de halita y arcilla juntas tienen grosores de aproximadamente 1 cm en los ciclos menos potentes y hasta cinco centímetros en los más gruesos.

3.1.6.2. Inclusiones fluidas

Se han estudiado las inclusiones fluidas primarias en halita dentro de cuatro zonas seleccionadas dentro de una zona estéril (figura 3-5). Las muestras 400 y 401 proceden del techo de la UHI, las muestras 402, 403 y 301- 304 proceden de la halita intercalada con las capas de silvita en una zona normal. Las muestras 201-204 proceden de la parte superior de una zona estéril y las muestras 101-103 de la zona de transición entre la zona estéril y la zona en la que la silvita se acuña y desaparece. Todas las inclusiones fluidas analizadas se encuentran en halita con inclusiones (*cloudy halite*). Las inclusiones en general presentan tamaños entre menos de 1 μm y 100 μm , si bien la mayoría son inferiores a los 10 μm .

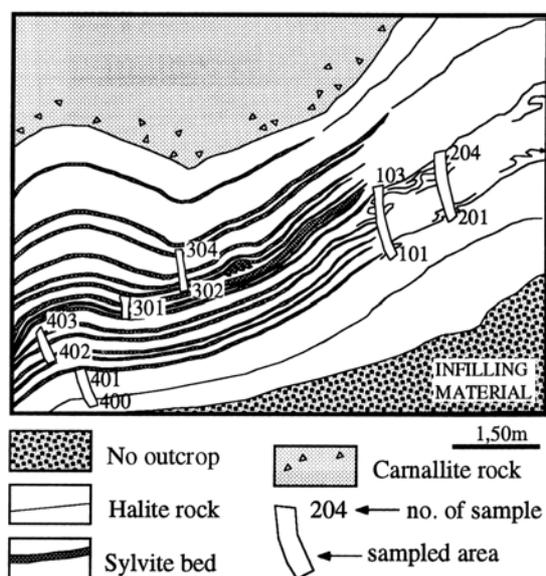


Figura 3-5. Situación de las muestras en el estéril muestreado de la mina de Subiza. No aflora (*no outcrop*), Roca halítica (*halite rock*), Capas de silvita (*sylvite bed*), Roca carnalítica (*carnallite rock*), N° de muestra (*no. of sample*), Área muestreada (*sampled area*). Figura original de Cendón et al. (1998a).

A temperatura ambiente (25 °C) algunas inclusiones (alrededor del 5% del total), sin importar su posición en la muestra, presentan un cristal cúbico de silvita además de la fase acuosa. Los cristales de silvita tienen temperaturas de homogeneización entre los 50 y 110 °C. Estos microcristales se considera que ya existían en la salmuera original y fueron atrapados por el crecimiento de las caras de halita. Ésto se sustenta en los siguientes hechos: 1) la abundancia de microcristales en inclusiones de determinadas bandas de crecimiento; 2) la distribución y tamaño aleatorio de los cristales de silvita así como la dispersión en la temperatura de homogeneización; 3) la no existencia de nucleación de cristales de silvita en inclusiones homogéneas al enfriarlos por debajo de 0 °C, y 4) la proximidad de las salmueras originales a la saturación en silvita (ver tabla 3.1). Las temperaturas de homogeneización no pueden considerarse, por lo tanto, como las temperaturas de formación del depósito. Además, en algunas inclusiones hay cristales de polihalita. Estos cristales no se disuelven al aumentar la temperatura.

La concentración de solutos mayoritarios ha sido determinada mediante Cryo-SEM-EDS. En todos los análisis se encontró que el Ca estaba por debajo del límite de detección, por lo que se calculó su concentración para saturar la salmuera en anhidrita, mineral común en la paragénesis. También se observa que los análisis se encuentran cercanos a la saturación de polihalita y que, sin importar la posición de la muestra, también están muy próximos a la saturación en silvita. Ésto es coherente con la presencia de cristales de silvita atrapados en algunas inclusiones. Como se esperaba, las inclusiones de las muestras procedentes de la unidad potásica (103 y 303) muestran un mayor grado de evolución, indicado por una mayor concentración de Mg (> 3.3 mol/kg) y menor en Na (< 1.0 mol/kg). Las concentraciones en K se encuentran entre 0.6 y 0.9 mol/kg. Por otra parte, las inclusiones procedentes de la parte superior de la UHI y los materiales inferiores de la zona estéril muestran menores concentraciones en Mg (< 3.2 mol/kg), mayores en Na (> 1.0 mol/kg), y los contenidos en K son inferiores. En algunas inclusiones, como indican los valores de desviación estándar, existen variaciones en K de hasta 0.8 mol/kg, las cuales no pueden atribuirse a incertidumbres analíticas. En posteriores puntos se ofrecerá una explicación más detallada de esta variación.

Tabla 3-1. Valores medios (mol/kg H₂O) de los solutos contenidos en las I.F. También se presenta el balance de cargas (B.C.) e índices de saturación (I.S.) para silvita (sil), carnalita (car) y polihalita (pol). Para información detallada de todos los análisis etc consultar el anexo 1.

	Nº I	Na	Mg	SO ₄	Cl	K	Ca	B.C.	I.S. (sil)	I.S. (car)	I.S. (pol)
E103-2	8	1.09 (0.17)	3.33 (0.11)	0.17 (0.01)	7.67 (0.58)	0.89 (0.03)	0.006 (0.001)	0.08 (0.07)	0.01 (0.04)	-0.65 (0.21)	0.04 (0.12)
E103-1	5	0.78 (0.14)	3.52 (0.28)	0.19 (0.02)	8.70 (0.05)	0.57 (0.15)	0.003 (0.001)	-0.08 (0.05)	-0.13 (0.14)	-0.42 (0.20)	-0.02 (0.28)
E201-1	10	0.88 (0.16)	3.42 (0.21)	0.14 (0.04)	8.42 (0.47)	0.51 (0.08)	0.005 (0.001)	-0.06 (0.07)	-0.20 (0.10)	-0.59 (0.22)	-0.43 (0.16)
EN203	8	1.76 (0.27)	2.49 (0.34)	0.17 (0.01)	7.57 (0.29)	0.65 (0.20)	0.007 (0.001)	-0.07 (0.11)	-0.29 (0.16)	-1.28 (0.19)	-0.44 (0.21)
ES203	4	1.03 (0.22)	3.29 (0.14)	0.19 (0.01)	8.02 (0.39)	0.54 (0.06)	0.004 (0.001)	-0.03 (0.07)	-0.21 (0.07)	-0.75 (0.18)	-0.19 (0.10)
E303	9	1.09 (0.20)	3.21 (0.24)	0.12 (0.01)	7.99 (0.37)	0.70 (0.10)	0.007 (0.001)	-0.001 (0.04)	-0.11 (0.05)	-0.71 (0.17)	-0.39 (0.15)
ER400	5	1.14 (0.13)	2.89 (0.24)	0.18 (0.03)	8.65 (0.20)	0.76 (0.09)	0.004 (0.001)	-0.16 (0.05)	-0.10 (0.05)	-0.65 (0.11)	0.03 (0.12)
E401	5	1.58 (0.33)	2.48 (0.23)	0.16 (0.01)	8.20 (1.15)	0.35 (0.06)	0.005 (0.002)	-0.20 (0.19)	-0.52 (0.06)	-1.29 (0.34)	-0.80 (0.21)
EN203-18		2.29	1.98	0.17	7.47	0.63	0.01	-0.13	-0.36	-1.58	-0.52
EN203*		2.59	1.98	0.17	6.86	0.63	0.01	0.001	-0.39	-1.78	-0.59

3.1.6.3. La formación de las zonas estériles

Como se describió anteriormente, los metros superiores de la UHI, la unidad potásica y la parte superior de las zonas estériles, muestran las mismas características sedimentológicas y petrográficas. Los materiales en la parte inferior de las zonas estériles, si bien están afectados por *slumps*, muestran también las mismas características mineralógicas y petrográficas. De estas características se deduce que la composición fue continua desde la parte superior de la UHI hasta la parte superior de la unidad silvítica. Esta continuidad se ve confirmada por la homogeneidad composicional de los solutos de las inclusiones fluidas. Circulaciones tardías

de soluciones habrían alterado las texturas y originado inclusiones fluidas con composiciones significativamente diferentes (ricas en NaCl). En el caso de Subiza la influencia de salmueras tardías o diagenéticas debe ser rechazada, pues, como origen de las zonas estériles.

La formación de los estériles consta de dos etapas. Durante la primera se formaron los *slumps* a partir del techo de la UHI, acomodándose en la base de la unidad silvínica. Estos *slumps* se formaron preferentemente hacia los bordes de la cuenca, como indican el espesor de las capas de silvita y el contenido en bromo en la halita, en lugares donde cabe esperar una cierta pendiente. La tectónica local asociada con la formación de los Pirineos podría ser responsable de esta inestabilidad sedimentaria. La segunda etapa correspondería a un período de mayor estabilidad sedimentaria con la formación de ciclos regulares, si bien todavía siguieron formándose *slumps*.

Para explicar la ausencia de silvita encima de los montículos originados por los *slumps*, se asume la existencia de dos salmueras estratificadas. La silvita precipitó de la salmuera inferior, que no cubría por entero las irregularidades creadas por los *slumps*. A partir del relieve de los montículos se deduce que la salmuera inferior tenía una profundidad inferior a 1 m, asumiendo que la porosidad era cercana al 50%. A partir de la salmuera superior, en la transición aire-salmuera o en el cuerpo de la salmuera, precipitaron *hoppers* y *plates* que se cayeron al fondo para formar las capas continuas de halita con inclusiones que cubrían toda la superficie incluidos los relieves creados por los *slumps*. La halita clara pudo formarse bien en la interfase aire-salmuera o en el cuerpo de la salmuera superior. Su disposición como capas continuas, dentro de los montículos, sugiere que no precipitó a partir de la salmuera profunda. Las capas milimétricas de sulfatos también pudieron formarse de la misma manera. Las capas de arcilla también formaron capas continuas al ser de origen terrígeno y decantar sobre el fondo. Al progresar la sedimentación, los montículos fueron recubiertos y finalmente la salmuera profunda también llegó a cubrirlos. Como consecuencia, las capas de silvita van sobreponiéndose lentamente a los montículos de forma que hacia arriba avanzan progresivamente sobre el área estéril hasta que, finalmente, llegan de nuevo a unirse los extremos de las capas de silvita interrumpidos formando nuevamente capas continuas.

La anterior interpretación es coherente con las características observadas en la mina de Subiza y con las descritas en otros depósitos: la continuidad de las capas de halita, carbonatos, sulfatos y arcillas en las zonas estériles (Linn y Adams, 1966; Holwerda y Hutchinson, 1968; McIntosh y Wardlaw, 1968) o la asociación de los cuerpos estériles con la base de la silvita y pequeños anticlinales (Linn y Adams, 1966).

3.1.6.4. Implicaciones en la formación de los depósitos de silvita

Según Ayora et al. (1994a y 1995) el grado de restricción en la subcuenca navarra aumentó progresivamente causando la precipitación de la UAB y la UHI. Dichos autores argumentan que fue probablemente la tectónica pirenaica la que provocó el aumento de restricción que llevó a la precipitación de potasa. Los principales argumentos que soportan esta teoría son:

- 1) La superficie ocupada por la potasa decrece comparada con la superficie de la UHI, indicando una reducción importante de volumen de salmuera.

- 2) La aparición de capas arcillosas bien definidas, que sugieren una mayor influencia continental.
- 3) Las relaciones cuantitativas halita/silvita y halita/carnalita observadas en la potasa se explican mejor sin la recarga de una salmuera marina.
- 4) Las relaciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ muestran un marcado descenso en la potasa. Este descenso es coherente con el cese de los aportes de sulfato de origen marino.

A estos puntos hay que añadir las evidencias descritas anteriormente, de existencia de *slumps* sedimentarios en la base de la potasa. Ello es una prueba de la actividad tectónica que, posiblemente, dio lugar al aumento de restricción y cierre práctico de los aportes marinos.

Ayora et al. (1994a) calcularon que para la precipitación de la cantidad de potasa observada, se necesitaba una profundidad mínima de 60 m de salmuera con una composición similar a la encontrada en los análisis de las inclusiones fluidas de la parte superior de la UHI. La alternancia de finos niveles arcillosos se explicó como la consecuencia de influjos estacionales de aguas continentales.

Sin embargo, según se deduce del estudio de los cuerpos estériles observados en la mina de Subiza, la silvita precipitó a partir de una salmuera de fondo del orden de 1 m de espesor. Esta observación contrasta con la hipótesis propuesta anteriormente de desecación de una cuenca con un cuerpo de salmuera de orden decamétrico.

A partir de la solubilidad de la silvita, se comprueba que una salmuera de un metro de espesor no es capaz de precipitar una capa de silvita de 3 m de espesor en un sistema cerrado. Puesto que la solubilidad de la silvita es mucho más sensible a la temperatura que la halita, el enfriamiento de la solución es la única explicación conocida para explicar la baja proporción de halita en las capas de silvita (Braitsch, 1971). Según los datos de Braitsch (1971, figura 10) el enfriamiento de una salmuera de 1 m de espesor de 50 °C a 25 °C precipitaría tan solo 0.5 cm de silvita con una mínima cantidad de halita. Probablemente, este descenso de temperatura es una estimación exagerada para una cuenca profunda. Las diferencias de temperatura entre la salmuera superficial y las salmueras profundas (> 30 m) del mar Muerto son inferiores a 10 °C y la temperatura de la salmuera inferior permanece prácticamente constante durante todo el año (Anati et al., 1987). Así, el enfriamiento de 1 m de salmuera profunda no podría formar las capas de silvita observadas (5-10 cm) en una cuenca cerrada.

Cendón et al. (1998a) sugieren una explicación alternativa para la génesis de la potasa, basada en un modelo de cuenca abierta. Se plantea un escenario en el que con anterioridad a la formación de la potasa, se individualizaron una serie de subcuencas restringidas respecto a la cuenca evaporítica general. En estas subcuencas precipitó halita, si bien en las zonas más profundas también precipitó potasa. Durante la precipitación de potasa, hubo una recarga constante de salmueras, pasando de cuencas menos restringidas a las más restringidas. Este modelo es similar al observado en la cuenca sur del mar Muerto, o incluso, en las salinas artificiales. De este modo se explica la influencia creciente en la sedimentación de los aportes continentales y la menor extensión de la silvita respecto a la halita. El incremento en la restricción de las cuencas más aisladas también explica el efecto reservorio observado en los valores isotópicos del sulfato.

Para comprobar este modelo, que explica las proporciones minerales observadas en el depósito de potasa, se han efectuado simulaciones numéricas de procesos de evaporación.

Inicialmente se evapora una salmuera saturada en halita con una recarga Q_{HW} de la misma composición. Se utiliza la salmuera del análisis EN203* (tabla 3-1) debido a que es la menos evolucionada de las muestras analizadas. A partir de esta composición se pueden generar, mediante evaporación-precipitación, las demás composiciones analizadas. Sin embargo, a partir de una salmuera más concentrada no se podrían obtener las concentraciones de las salmueras menos evolucionadas. En la tabla 3-2 se observa la paragénesis obtenida a partir de la evaporación con diferentes grados de restricción (Q_L/Q_I) y, asumiendo que toda la entrada $Q_I = Q_{HW}$, alcanzándose en la cuenca un estado estacionario. Como se observa en la tabla 3-2 para rangos de Q_L/Q_I entre 0.67 y 0.50 se puede formar tanta halita y silvita como sea necesario. Ello significa que más de la mitad de la salmuera de recarga retorna a las subcuencas circundantes o hacia los acuíferos. Para cuencas más restringidas (menor Q_L/Q_I) también aparece carnalita en la paragénesis mineral. Para cuencas menos restringidas sólo se obtiene la precipitación de halita y pequeñas cantidades de polihalita. La proporción de minerales depende de la relación de solutos de la salmuera de recarga. Mayor relación K/Na en la salmuera de recarga (ej. muestra SUB-1 de Ayora et al. (1994a, tabla 2)) da relaciones silvita/halita cercanas a 1, lo que concuerda con las observaciones. La polihalita está siempre presente como una fase secundaria y puede ser sustituida por anhidrita para salmueras de recarga con menor concentración de Mg.

Tabla 3-2. Proporciones de recarga y relaciones entre las diferentes paragénesis obtenidas durante la evaporación para diferentes escenarios.

Q_L/Q_I	paragénesis mineral	pol/hal	sil/hal	car/hal
> 0.67	pol+hal			
0.67-0.50	pol+hal+sil	0.03	0.4 ó 0.8 (*)	
0.50-0.46	pol+hal+sil+car			
0.46-0.44	pol+hal+car	0.02		2.9
< 0.44	pol+hal+car+kai			

(*) corresponde a la recarga con una solución de relación K/Na mayor (muestra SUB-1 (Ayora et al., 1994a)). Pol = polihalita; hal = halita; sil = silvita; car = carnalita; kai = kainita).

Todas las inclusiones analizadas se han representado en la figura 3-6 respecto a la concentración de Mg junto con la evolución de solutos durante la evaporación de la salmuera E203* a 25 °C. La evolución abarca desde una salmuera inicial ($Q_L/Q_I = 1.0$, Mg = 1.98 m) en la que precipita halita y polihalita hasta una salmuera en la que precipita silvita, halita y polihalita ($Q_L/Q_I = 0.5$, Mg = 4.07 m). La silvita empieza a precipitar para concentraciones de Mg superiores a 3 mol/kg H₂O ($Q_L/Q_I = 0.67$) como queda de manifiesto por el descenso en la concentración de K. Tanto Mg, Na, Cl, como SO₄, se ajustan a la evolución calculada durante la evaporación. El contenido en K en las inclusiones procedentes de la unidad silvínica, también se ajustan a la concentración predicha. Sin embargo, también se han detectado concentraciones menores a las esperadas en las halitas de la UHI (401) y en algunas muestras en las zonas de las zonas estériles. Este descenso en el contenido en K puede atribuirse a la precipitación de silvita a temperaturas inferiores a 25 °C o a la transformación de anhidrita en polihalita (García-Veigas, 1993; Fanlo y Ayora, 1998; Peryt et al., 1998b).

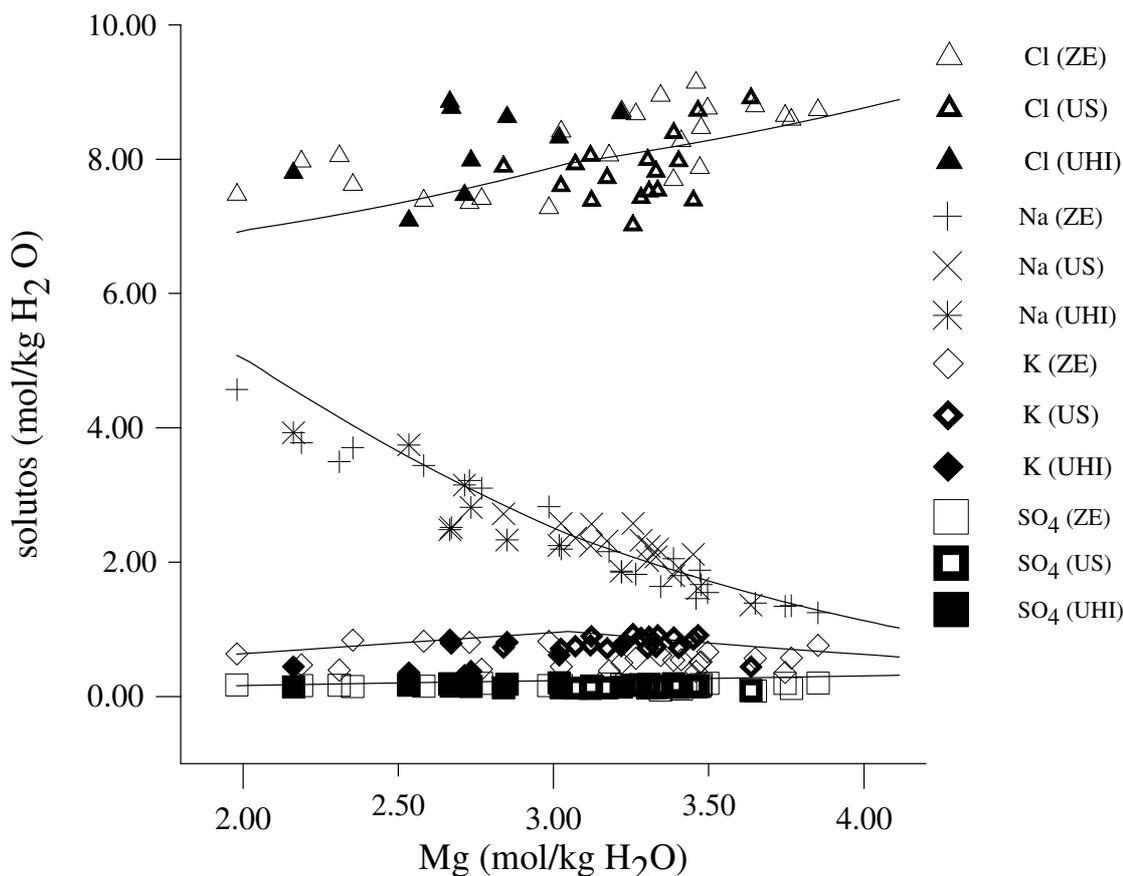


Figura 3-6. Evolución en la concentración de solutos analítica y calculada frente a la concentración de Mg, en las I.F. de la parte superior de la UHI, unidad silvínica y zonas estériles. (ZE) zonas estériles, (US) unidad silvínica, (UHI) parte superior de la unidad halítica inferior.

En general, el ajuste entre predicciones y valores experimentales confirma que la halita, incluida la que se encuentra en las zonas estériles, resultó de la evaporación en una cuenca abierta. La variación en las concentraciones de los solutos puede deberse a: 1) variaciones en el índice de restricción (Q_I/Q_I) de la subcuenca o a 2) cambios en el grado de evaporación de la salmuera que rodea a los cristales de halita en crecimiento. Esto último sugeriría que la completa homogeneización de la cuenca, tal y como se asume en los cálculos, no se alcanzó.

La formación de una secuencia ideal de arcillas, anhidrita, halita, silvita, halita, arcillas, se explica con este tipo de modelo. Primero, se formaron en la interfase sedimento-salmuera costras de cristales tipo *plate* y *hopper*, cuando la tensión superficial no aguantó el peso de los cristales estos cayeron al fondo formando capas de halitas con cúmulos de cristales ricos en inclusiones, que cubrieron la superficie irregular del fondo. No existen datos texturales sobre la precipitación de la halita clara, si bien su presencia a lo largo de toda la zona estéril indica que no precipitó de la salmuera inferior. Hay que señalar que, si bien la salmuera superficial está saturada en silvita, no es precipitada en grandes cantidades. Ésto queda demostrado por la presencia de microcristales de silvita atrapados en las inclusiones fluidas y los índices de saturación de las salmueras (tabla 3-1). Segundo, el enfriamiento de la salmuera inferior causa la precipitación de las bandas de silvita con poca cantidad de halita. Los balances de masas considerados sugieren la recarga continua de una salmuera saturada en silvita al fondo de la cuenca. Esta recarga pudo producirse por la intensa evaporación en los márgenes menos

profundos de la cuenca. Si bien la composición química de las salmueras es diferente, se conoce la existencia de salmueras altamente concentradas y cálidas en el fondo de cuencas evaporíticas modernas. La combinación de absorción y refracción de la luz provoca que la salmuera profunda atrape la mayoría de la energía solar recibida y alcance temperaturas hasta de 47 °C en el *lagoon* Los Roques (Venezuela) y 53 °C en la bahía de Jan Thiel (Curaçao), ambas en clima tropicales (Hudec y Sonnenfeld, 1980). Temperaturas de hasta 35 °C han sido medidas en la salmuera profunda de la subcuenca sur del mar Muerto (Ganor y Katz, 1989).

En la cuenca Surpirenaica pudo formarse una salmuera similar en los márgenes de la cuenca y descender a las áreas más profundas donde al enfriarse precipitaría silvita sin llegar a cubrir la irregularidades del fondo. Un proceso similar ha sido propuesto en el Mar Muerto durante la década de los 60. Allí salmueras densas procedentes de la subcuenca sur habrían entrado en la subcuenca más profunda del norte como se ha deducido de las acumulaciones anómalas de halita y el exceso de tritio encontrado cerca del fondo (Steinhorn et al., 1979). Las texturas de la silvita formando agregados o cementando cúmulos de halita parecen confirmar este tipo de proceso.

Finalmente, inundaciones esporádicas de los márgenes de la cuenca por aguas continentales pararían el proceso de evaporación, mientras en el centro de la cuenca continuaría la precipitación de halita. El avance de las aguas continentales hacia el centro de la cuenca produciría la dilución de la salmuera superficial y la formación de capas de material arcilloso.

3.2. Depocentro catalán, introducción geológica

Son abundantes los antecedentes y estudios de esta cuenca. Taberner (1982) hace un resumen de la bibliografía disponible hasta esa fecha. En esta introducción sólo se citan algunos de los trabajos más relevantes.

La presencia del diapiro de Cardona hace que el conocimiento y explotación de estas evaporitas se remonte al Neolítico, si bien la potasa no es descubierta hasta principios de siglo, empezando su explotación en los años veinte. Es precisamente el interés económico de la potasa lo que potenciará un importante auge en el estudio de la zona. Cabe destacar trabajos como los de Faura i Sans y Marín (1926; 1929; 1932; 1945 y 1950). Otros estudios importantes de la zona desde un punto de vista más sedimentológico son los de Masachs (1952) y Riba (1967). En la década de los 70 los trabajos de Pueyo et al. (1974); Pueyo y San Miguel (1974) y Pueyo (1975a; 1975b y 1977) se centran en las evaporitas, describiendo petrológicamente la secuencia halítica y proporcionando con sus trabajos en Br, Rb y Sr la base de los estudios geoquímicos más modernos en la subcuenca catalana. En los últimos años destacan trabajos como los de Taberner (1982); Busquets et al. (1985); Ortí et al. (1985); Sáez et al. (1991); Urquiola (1994) y Rosell y Pueyo (1997) que proporcionan una visión amplia de la cuenca evaporítica y su relación con las unidades pre y postevaporíticas. Desde un punto de vista estructural son también importantes los trabajos realizados en los últimos años por Sans y Vergés (1995); Sans et al. (1996a; 1996b) y Miralles y Sans (1996).

La subcuenca catalana (figura 3-7) se emplaza, desde el punto de vista estructural, en la zona más externa del cinturón de pliegues y mantos de corrimiento del sudeste pirenaico (Sans y Vergés, 1995) formados como consecuencia de la colisión entre la placa ibérica y la

europea, desde el final del Cretácico al Mioceno. Las estructuras frontales de los mantos pirenaicos son un conjunto de anticlinales cortados por fallas (Sans y Vergés, 1995), que se disponen paralelos entre si en dirección NE-SO. Desde el más septentrional al más meridional son los anticlinales de Cardona, Súrria y del Guix. Estos anticlinales quedan limitados por otros anticlinales de dirección NO-SE (anticlinal de Puig-reig) hacia el norte y el anticlinal de Sanaüja al sur (figura 3-8). El especial estilo de plegamiento sin sinclinales definidos relacionados con los anticlinales pone de manifiesto el importante papel de las formaciones evaporíticas en la distribución o propagación de la deformación.

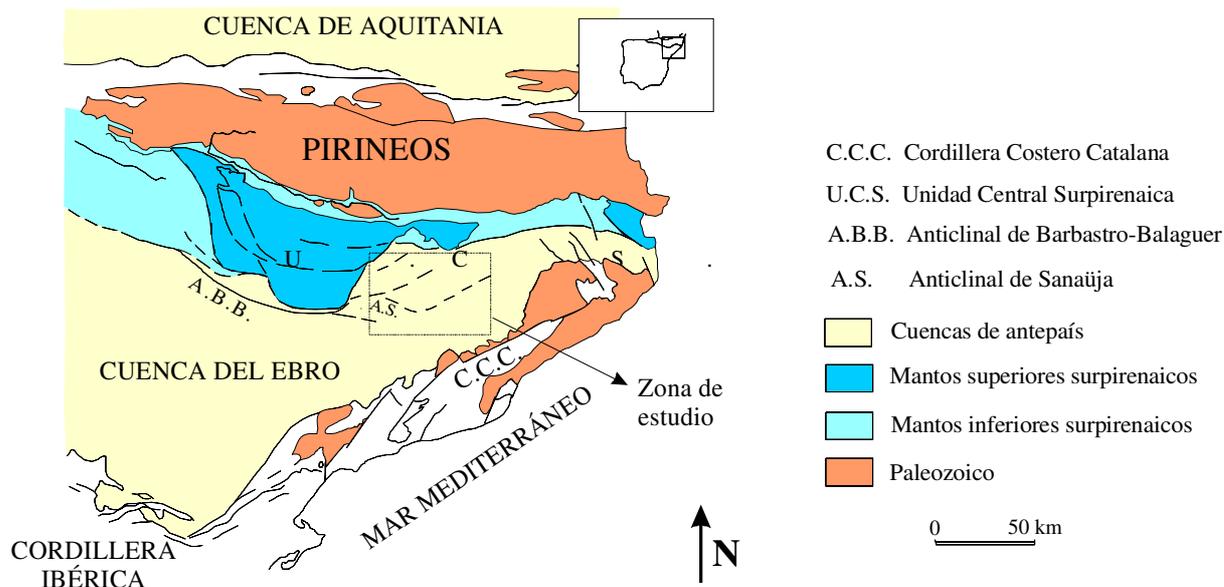


Figura 3-7. Mapa de situación de la cuenca Surpirenaica, con las principales unidades estructurales. Original de Gil Rincón (1998).

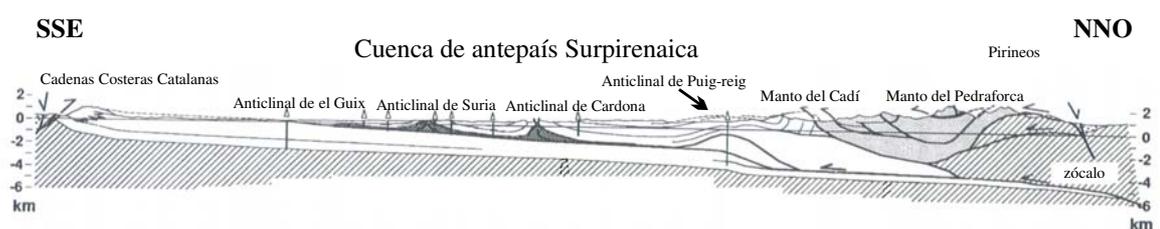


Figura 3-8. Corte estructural SSE-NNO de la subcuenca catalana. Original de Sans y Vergés (1995).

El sondeo estudiado en este trabajo es el Súrria-19, situado a unos 4 km al E de la población de Súrria, en el triángulo que forman las poblaciones de Súrria, Balsareny y Sallent. El sondeo Súrria-19 corta todas las unidades representativas de la serie evaporítica, representadas tanto en el depocentro Catalán como en el Navarro por las siguientes unidades de base a techo (tabla 3-3):

Tabla 3-3. Formaciones litoestratigráficas de la cuenca Surpirenaica (Eoceno superior) desde el principio del ciclo evaporítico hasta el final del mismo.

Fm. Yesos de Barbastro	F) Unidad de lutitas grises, margas con nódulos de anhidrita. Equivalente a la Fm. Guendulain junto a la serie evaporítica en el depocentro Navarro
	E) Unidad halítica superior (sal de techo)
Fm. sales de Cardona	D) Unidad potásico-magnésica - Ciclos carnalita-halita - Ciclos silvita-halita
	C) Unidad halítica inferior (UHI) también denominada sal vieja o de muro
	B) Unidad anhidrítica basal (UAB)
Fm. Igualada	A) Margas, equivalentes a las margas de Pamplona en el depocentro navarro

La sucesión litológica del sondeo Súrria-19 está formada por las litofacies representadas en la tabla 3-4 y en la figura 3-9.

Tabla 3-4. Litofacies en el sondeo Súrria-19.

Profundidad (m)	Litofacies
487-578	tramos margosos rojos y grises con nódulos de anhidrita
578-605	areniscas
605-615	margas y areniscas
615-618	margas negras y láminas de anhidrita
618-620	anhidrita, halita y terrígenos
620-623	halita bandeada, anhidrita, equivalente a la UHS en el depocentro Navarro
623-661	tramo mineralizado carnalítico (carnalita y halita)
661-666	tramo mineralizado silvínico (silvita y halita)
666-678	unidad halítica inferior (UHI), parte superior; halita roja, lutitas, polihalita
678-756	unidad halítica inferior (UHI); halita gris y anhidrita
756-765	unidad anhidrítica basal (UAB)
765-767	margas y nódulos dispersos de anhidrita
767-769	unidad anhidrítica basal (UAB) (anhidrita laminada y yeso lenticular)
769-	margas de la Fm. Igualada

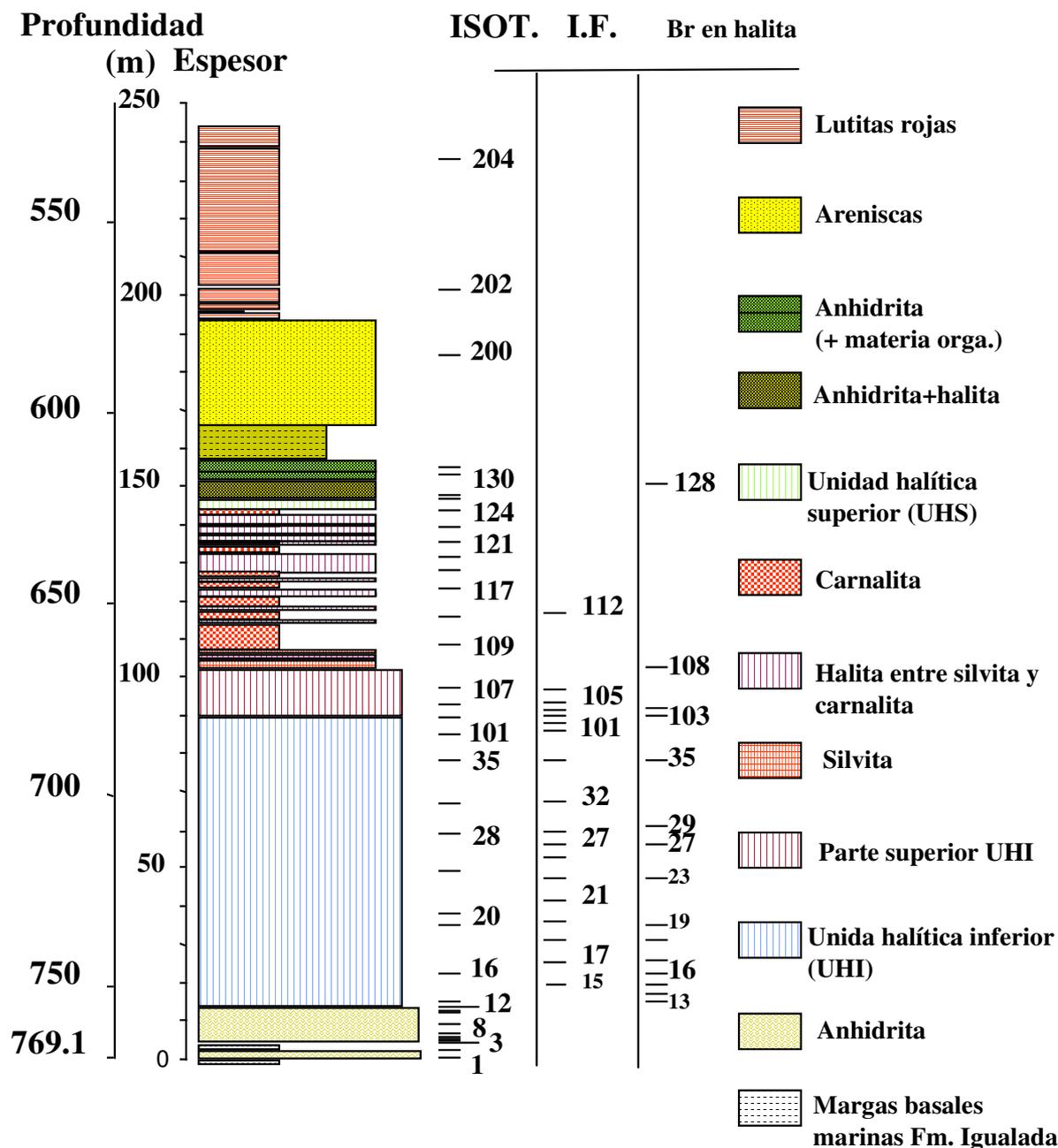


Figura 3-9. Unidades litoestratigráficas en el sondeo Súrria-19 y situación de las muestras estudiadas. ISOT.: muestras para el análisis isotópico, I.F.: muestras para el análisis de inclusiones fluidas.

3.2.1. Mineralogía y petrología del sondeo Súrria-19

El sondeo Súrria-19 corta la formación evaporítica en una zona aproximadamente central del depocentro catalán. La potencia total de la serie evaporítica es de 149 m, de los cuales 13 pertenecen a la anhidrita basal, 90 m a la UHI, 43 m al tramo mineralizado y 3 m a las halitas superiores. Las unidades presentes en el sondeo pueden verse con más detalle en la tabla 3-4 y en la columna sintética de la figura 3-9. Dichas unidades son equivalentes a las registradas en la subcuenca navarra, generalmente de potencia mucho menor, con la excepción de la UHS

(unidad halítica superior) que en Navarra alcanza un espesor considerable y en la subcuenca catalana prácticamente no se desarrolla.

El muestreo realizado del sondeo Súrria-19 comprende todas las unidades principales. En este trabajo se ha dedicado especial atención a las muestras de la UAB y de la UHI que corresponden a la parte que muestra mayor influencia marina. Es en la UHI donde se encuentran las litofacies de halita más apropiadas para el análisis de las salmueras contenidas en las I.F.. El tramo mineralizado y la UHS, presentan mayor dificultad en la obtención de muestras apropiadas debido al menor tamaño de los cristales y a la falta de inclusiones fluidas en la silvita y en la carnalita.

Se ha determinado mediante DRX la mineralogía del sondeo obteniéndose los resultados de la tabla 3-5 en la que podemos observar como halita y anhídrita constituyen las dos fases minerales esenciales. Como minerales accesorios se detecta la presencia de celestina en la parte inferior del sondeo y polihalita sólo algo antes de la precipitación de silvita. La fracción carbonatada esta representada principalmente por magnesita, dolomita y calcita, siendo la primera la más representada en todo el muestreo. Otros minerales accesorios son el cuarzo y minerales del grupo de las arcillas que parecen tener mayor importancia en la parte superior de la UHI, coincidiendo con un mayor aporte detrítico debido al incremento en la influencia continental.

Tabla 3-5. Mineralogía en parte del sondeo Súrria-19 determinada mediante DRX.

Muestra	Prof (m)	Hal	Anh	Cel	Pol	Cua	Cal	Dol	Mag	Arcilla
Unidad Halítica Superior (UHS)										
SU-128	622.1	X	X			X			X	
Unidad Halítica Inferior (UHI)										
SU-108	669.1	X	X		X	X				
SU-105	676.6	X	X			X			X	
SU-104	678.6	X	X							Illita
SU-103	679.7	X	X			X	X		X	
SU-35	690.9	X	X							
SU-29	706.7	X	X							
SU-27	712.3	X	X						X	
SU-23	723.1	X	X	X					X	Illita (?)
SU-20	730.5	X	X	X				X (?)		
SU-17	742.9	X	X	X				X	X	
SU-13	755.4	X	X	X		X		X	X	Illita (?)

Leyenda: hal: halita, anh: anhídrita, cel: celestina, pol: polihalita, cua: cuarzo, cal: calcita, dol: dolomita, mag: magnesita, (?) corresponde a fases minerales no identificadas con seguridad.

• **Unidad anhídrica basal (UAB).** Directamente sobre las margas basales, presenta una potencia de unos 13 m, quedando dividida en dos capas de 2 y 9 m por una capa de margas y nódulos dispersos de anhídrita de 2 m de espesor. Esta unidad basal sólo se ha cortado mediante sondeos y también se conoce su existencia a partir de otros sondeos (Ríos, 1963; Pueyo, 1975a; Rosell y Pueyo, 1997). Las dos capas diferenciadas se denominan en este trabajo capa 1 y 2.

Capa 1. Formada por una litofacies bandeada en la que alternan niveles milimétricos de bandas ricas en anhídrita y bandas ricas en margas carbonatadas. (lámina 3-3, A yB) En

sentido ascendente las capas de anhidrita se hacen más gruesas de forma que el bandeado prácticamente es imperceptible (lámina 3-3, B). Las bandas más delgadas de anhidrita tienen una fábrica prismática crenulada con abundancia de cristales de anhidrita pseudomorfos de yeso, especialmente visibles en las transiciones anhidrita-marga, donde muchos cristales aparecen diferenciados entre el sedimento margoso (lámina 3-3, A). En ocasiones los pseudomorfos pueden reconocerse también en el techo de las capas creciendo de forma vertical lo cual sugiere el crecimiento del yeso original desde el fondo. Algunas bandas presentan el techo plano sugiriendo episodios esporádicos de disolución (lámina 3-3, B). La anhidrita, en las bandas más gruesas y generalmente hacia el centro de las mismas, presenta hábitos fibroso- radiados o hábitos microcristalinos.

Es también importante la presencia de pirita framboidal siguiendo niveles continuos milimétricos o de forma dispersa entre la anhidrita (lámina 3-3, D y E). En algunas muestras se observan cristales de pirita pseudomorfos de yeso en cuyo centro se han conservado relictos de anhidrita, esto parece indicar que la sulfato-reducción fue anterior a la transformación en anhidrita (lámina 3-3, F). En otros cristales se observa como la sulfato-reducción se realizó favorecida por los planos de exfoliación original del yeso. En algunos lugares se han conservado restos de anhidrita que, pese a ser paralelos a la antigua exfoliación y originalmente formar parte de un solo cristal de yeso, se transformaron individualmente en anhidrita presentando cristales con orientaciones diferenciadas.

Capa 2. La capa 2 presenta un aspecto semejante especialmente en la base a la capa 1. Según se asciende hacia la UHI se encuentra halita de forma dispersa o bien en pequeños niveles que se hacen más importantes con la proximidad a la UHI.

Recientemente El Tabakh et al. (1998) proponen un origen diagenético de la anhidrita basal para la formación evaporítica cretácica de Mah Sarakham (Khorat Plateau, Tailandia), debido al lixiviado y/o disolución por presión de las halitas en contacto con areniscas y su sistema de acuíferos asociado. Dicho autor propone la posibilidad de un origen semejante para las anhidritas basales de la cuenca Surpirenaica. Se descarta claramente este origen en las subcuencas catalana y navarra debido a la presencia de texturas primarias que indican el crecimiento de yeso selenítico primario, y su posterior transformación a anhidrita.

En general hay que destacar el gran parecido de la unidad anhidrítica basal en la subcuenca catalana con la ya descrita en la subcuenca navarra por Rosell (1983); Rosell y Pueyo (1997) y García-Veigas (1993).

• **Unidad halítica inferior (UHI):** yace sobre la anhidrita de forma concordante. A escala macroscópica se distinguen dos tramos bien diferenciados: el primero constituye prácticamente el 90% de la UHI con unos 80 m y está formado por bandas poco definidas de halita de unos 6-10 cm y color blanco-gris y bandas, también irregulares, de 1 a 3 cm de halita más oscura con lutitas y sulfatos dispersos (lámina 3-4-A y B). La cantidad de lutitas y sulfatos aumenta según nos aproximamos al segundo tramo (lámina 3-3, C). El segundo tramo o parte superior de la UHI tiene unos 10 m de potencia y la primera característica que llama la atención del mismo es el cambio brusco de color de blanco-gris, en el nivel inferior, a anaranjado, en este nivel y en adelante. Además forma bandas mucho más definidas de 2-4 cm de halita anaranjada y bandas oscuras de 1-2 cm de halita con lutita y sulfatos (lámina 3-3, D). En algunas de las muestras de la parte más superior de este tramo se han encontrado indicios de silvita dispersa (lámina 3-3, E). Indicando la proximidad de la sedimentación masiva de

silvita. La silvita dispersa mencionada, se encuentra, en la parte inferior e intermedia de las bandas de halita anaranjada.

Las bandas de color claro en la halita del tramo principal, observadas con microscopio óptico, muestran un mosaico de cristales, generalmente de formas irregulares con texturas primarias tipo *hopper*. Pueyo y San Miguel (1974) reconocen el mismo tipo de texturas en otros puntos de la UHI. En algunas bandas los cristales de halita son evidenciados por inclusiones secundarias de borde de grano (lámina 3-5, A). Entre la halita se encuentra anhidrita dispersa, bien en los bordes de grano atrapada entre los cristales de halita, o como cristales atrapados en las inclusiones fluidas (lámina 3-5, B y C).

Las bandas oscuras tienen una mayor abundancia de sulfatos, arcillas y otros minerales accesorios (carbonatos, cuarzo). Estos aparecen como matriz entre los cristales de halita, que suelen presentar formas más regulares. Entre estos niveles aparecen también cristales con texturas primarias tipo *hopper* (lámina 3-5, D).

La halita en el tramo inferior de la UHI (muestras SU-13 y 16) está afectada por procesos de disolución. Éstos se observan en el crecimiento de cristales de anhidrita radiales y anhidrita pseudomorfa de halita en los que los cristales de anhidrita crecen hacia el centro rellenando el hueco producido por la disolución (lámina 3-5, E y F). También se observa en las muestras inferiores, especialmente la SU-13, la ausencia de texturas primarias tipo *hopper* y niveles ricos en sulfatos oblicuos a la estratificación. Estos procesos de disolución, localizados en la parte inferior de la UHI, son frecuentes en los límites entre dos litologías con distinto comportamiento mecánico como sulfatos y halita y pueden tener diferente origen (El Tabakh et al., 1998). Los efectos de los procesos de disolución se atenúan rápidamente hacia arriba y en la muestra SU-16 ya pueden reconocerse cristales de halita con restos de texturas primarias en el núcleo de cristales con bordes de sobrecrecimiento transparentes (Shearman, 1966; Casas y Lowenstein, 1989). Las texturas tipo *hopper* son abundantes a partir de la muestra SU-25.

El sulfato más abundante en el sondeo Súrria-19 es la anhidrita, lo que difiere con los datos de la UHI en el sondeo de Biurrun (Navarra) donde la polihalita es el sulfato más importante. La anhidrita en Súrria-19, se presenta de formas diferentes: 1) como microcristales formando pequeñas bandas que alternan con lutitas (lámina 3-5, G), 2) como inclusiones sólidas en halita y cristales atrapados en inclusiones fluidas generalmente con cristales de hábito prismático o acicular (lámina 3-5, C), 3) como microcristales en bordes de grano o rellenando la porosidad entre halita (lámina 3-5, B y H).

Otro sulfato que aparece como mineral accesorio es la celestina. Ésta ha sido localizada en todas las muestras de la parte inferior del sondeo, tanto mediante DRX como por observación microscópica óptica y SEM-EDS (lámina 3-6, A y B). Generalmente presenta hábitos de euhedrales a subhedrales con cristales pequeños de 10 a 100 μm . Se encuentran asociados a anhidrita, incluidos dentro de la misma junto con halita, pero siempre en contacto con anhidrita.

En tramo superior de la UHI se reconocen el mismo tipo de texturas en la halita, pero con la particularidad de que el tamaño de cristal es más pequeño. Los sulfatos y fracción insoluble son mucho más abundantes y presentan el mismo tipo de distribución que en el tramo inferior. Cabe destacar que entre los sulfatos aparece polihalita.

Aunque la presencia de anhidrita como principal sulfato en la subcuenca catalana constituye la mayor diferencia a nivel petrográfico con el depocentro navarro, el resto de características e incluso el marcado cambio de aspecto y ciclicidad en la parte superior de la UHI son muy semejantes en ambas subcuencas.

- **Unidad Potásica.** De características petrográficas semejantes a la descrita para la subcuenca navarra, no se describe en este trabajo ya que dichas litofacies corresponden a estados más evolucionados del ciclo evaporítico.

- **Unidad halítica Superior (UHS).** Prácticamente inexistente comparada con la observada en la subcuenca navarra. Con una potencia de sólo 2 m por encima del último nivel de carnalita, está formada principalmente por halita bandeada y anhidrita. Debido al pequeño tamaño de los cristales de halita milimétricos a submilimétricos, no se han podido obtener muestras adecuadas para su análisis mediante Cryo-SEM-EDS.

3.2.2. Evolución en la concentración de bromo en halita

En el caso de la subcuenca catalana son varios los sondeos y muestras recogidas en galería analizados (Ortí et al., 1985). Dichos autores encuentran una media de 127 ppm para un total de 40 análisis en el diapiro de Cardona, si bien, como se reconoce en dicho trabajo, el control estratigráfico de dichas muestras resulta difícil debido al diapirismo. En las zonas marginales se ha analizado el sondeo de Puig-reig-3 que muestra un perfil creciente hacia techo. Las zonas más profundas, que no cortan la base de la UHI, muestran concentraciones entre 60 y 70 ppm mientras las muestras de la parte superior tienen valores entre 120 y 140 ppm con una media de todas las muestras de 100 ppm. En el sondeo de Avinyó-3 los análisis muestran valores más altos para la UHI que tampoco se corta en su totalidad, con una media de 122 ppm.

En este trabajo se han realizado análisis de concentración de bromo en halita en el sondeo Súrria-19 abarcando la totalidad de la UHI en la cual se han concentrado todos los análisis menos uno efectuado en la UHS. Los análisis se han realizado mediante fluorescencia de rayos X (FRX) en un espectrofotómetro secuencial de rayos X, X Philips® PW2400 instalado en los *Serveis Científico Tècnics* de la Universitat de Barcelona.

Las muestras elegidas de halita se han seleccionado lo más limpias de impurezas posible y se ha eliminado en lo posible las salmueras, ricas en Br, contenidas en las inclusiones fluidas mediante su molturado en etanol y filtrado rápido. De este modo, el etanol arrastra la mayor parte de las salmueras de las inclusiones fluidas.

El perfil obtenido para la concentración de bromo, en halita se muestra en la figura 3-10. Las primeras muestras tienen un contenido muy bajo en bromo (10-30 ppm) respecto al esperado en una halita de origen marino (65 ppm) (McCaffrey et al., 1987); la concentración aumenta según nos acercamos al tramo mineralizado llegando a las 220 ppm justo antes de la primera capa de silvita. La media de todas las muestras es de 80 ppm. El tramo mineralizado no se ha analizado ya que la halita entre silvita y carnalita siempre tiene pequeñas cantidades de estos minerales y tanto silvita como carnalita incorporan en su estructura cantidades de bromo significativamente mayores. Por encima de la potasa, en la UHS, se ha analizado una

muestra de halita, que da una concentración de 128 ppm. Posiblemente este valor refleje la mezcla con aportes continentales de la salmuera residual rica en bromo debido, en parte, al reciclaje de carnalita. El valor es muy semejante a los encontrados en la UHS de la subcuenca navarra y de igual modo, podrían corresponder a halitas de origen completamente continental. La falta de inclusiones adecuadas en los 2 m de la UHS impiden confirmarlo, si bien los resultados de los análisis isotópicos apuntan a esta hipótesis. Es interesante resaltar como, en este caso, el análisis aislado de bromo puede conducir a interpretaciones equivocadas y presuponer un origen marino para dicho tramo salino.

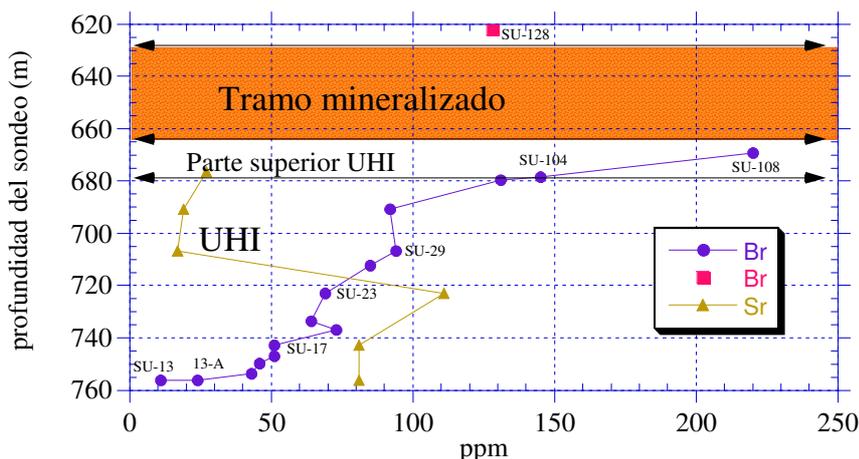


Figura 3-10. Evolución de la concentración de Br y Sr en halita en la UHI. En rojo y por encima del tramo mineralizado un análisis de la UHS.

Las bajas concentraciones de bromo en la parte inferior de la UHI se interpretan como producidas por procesos diagenéticos de disolución-precipitación. Dichos procesos no afectan a toda la halita pudiendo coexistir en una misma muestra halita reprecipitada y halita primaria, de modo que los contenidos en bromo registran la influencia de los procesos de disolución de modo variable. Esta posibilidad se ve apoyada por observaciones petrográficas, ya que se han detectado texturas características de disolución, como anhidrita pseudomórfica de halita, relleno de cavidades, bandas de sulfatos rellenando fisuras oblicuas a la estratificación y cristales de halita sin inclusiones (*clear halite*) rellenando también cavidades. Según se asciende en los primeros metros de la UHI, los procesos de disolución se atenúan por lo que su efecto sobre la concentración en bromo se hacen cada vez menos importantes. Estos procesos, afectando los primeros metros de la UHI, podrían estar relacionados con la compactación de la secuencia y ascensión a través de la porosidad de salmueras atrapadas en los sulfatos y margas infrayacentes.

También se ha determinado la evolución en la concentración de estroncio en roca halítica para seis muestras de la UHI. La abundancia de celestina, acumulada principalmente en la parte más baja del sondeo, motivó estos análisis realizados mediante fluorescencia de rayos X (FRX). En los análisis realizados se obtienen unas concentraciones promedio de estroncio en halita para la parte inferior de la UHI de 91 ppm que descienden bruscamente por encima de la muestra SU-23, a valores promedio de 21 ppm. Este cambio en la concentración de estroncio coincide con el cambio detectado en la composición de las inclusiones fluidas: de ricas en Ca en la mitad inferior de la UHI a ricas en SO₄ en la mitad superior.

El estroncio se acumula principalmente en el sulfato cálcico, en el carbonato cálcico y como celestina. En los dos primeros casos sustituyendo al Ca en la red y con preferencia en la anhidrita y el aragonito respecto al yeso y la calcita. Según Braitsch (1971) la celestina precipita a partir de agua de mar entre el principio de la precipitación de la halita y la precipitación de polihalita. Ello sería coherente con la presencia de celestina en la parte baja de la UHI. La compactación de las margas basales o la dolomitización de las misma pudo ser una fuente de estroncio aunque no parece que los fluidos atrapados en dichas margas pudiesen ascender a través de los niveles basales de yeso/anhidrita hasta las halitas debido a la poca carga litostática en el momento de la precipitación de la UHI.

La concentración de estroncio en las muestras del sondeo Biurrun (García-Veigas, 1993), son más elevadas (del orden de 156 ppm en promedio) y se mantienen constantes durante toda la precipitación de la UHI.

3.2.3. Composición de las inclusiones fluidas en el sondeo Súrria-19

Se ha determinado la evolución de solutos contenidos en inclusiones fluidas primarias de halita mediante Cryo-SEM-EDS a lo largo de toda la UHI. En total, han sido tomadas 15 muestras y analizadas un total de 98 inclusiones. La primera muestra analizada en la UHI es la SU-17, 12 m por encima del límite de la UHI con las anhidritas basales. En ese tramo ha sido imposible obtener cristales de halita con texturas primarias. La última muestra analizada es la SU-112, situada en la halita del tramo carnalítico si bien por encima de la UHI. Los niveles de halita situados entre silvita y carnalita presentan cristales demasiado pequeños y resulta difícil su análisis.

Los análisis se han realizado según la metodología descrita en el capítulo 2 y los resultados se presentan en la tabla 3-6 y en el anexo 1. La evolución de solutos a través de la UHI puede seguirse con más facilidad en la figura 3-11. Na y Mg presentan un comportamiento opuesto de base a techo de la UHI. El Na es más abundante que el Mg en la base de la unidad lo cual indica un estadio de evolución de la salmuera temprano, dentro de la zona de precipitación principal de la halita. Existe una tendencia a concentraciones más elevadas de Na hasta la mitad superior de la UHI, (muestra SU-32) y posteriormente, el contenido en Na desciende a la vez que el Mg aumenta, lo que indica una tendencia hacia un estadio de evaporación más avanzado.

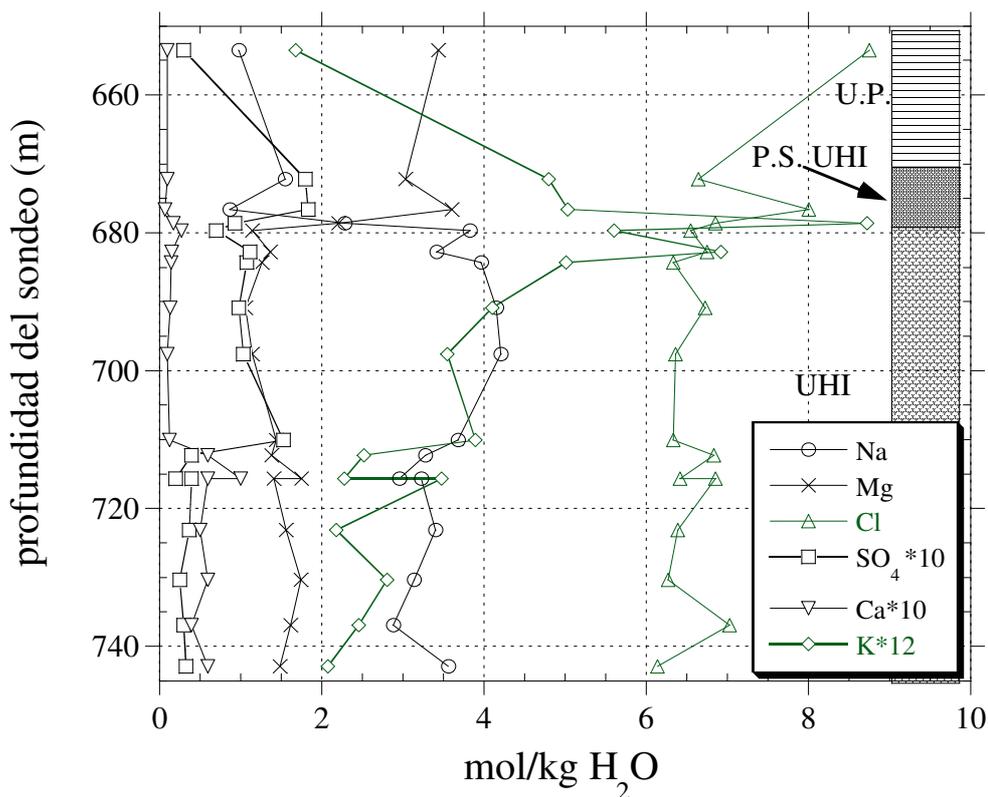


Figura 3-11. Evolución de solutos en la UHI y su tramo superior según la profundidad del sondeo Súrria-19.

Las evoluciones de SO₄ y Ca son, también, contrarias. Es importante resaltar que en este caso el contenido en Ca en las inclusiones de la parte basal del sondeo llega a detectarse mediante Cryo-SEM-EDS alcanzando concentraciones de 0.1 mol/kg H₂O en algunas de las muestras, mientras que el contenido en SO₄ está por debajo del límite de detección (0.05 mol kg/H₂O). El SO₄, en aquellas muestras en las que no es detectado, se calcula a partir de la concentración en Ca para saturar la salmuera en anhidrita, sulfato más abundante en todo el sondeo, y que precipitó junto con la halita como demuestran los muchos cristales atrapados en inclusiones fluidas (lámina 3-5, C) o como inclusiones sólidas. De esta forma indirecta se obtiene la concentración de sulfato en aquellas muestras en las que se ha analizado Ca. Durante la precipitación de la carnalita el SO₄ parece sufrir un descenso brusco, que también se observa en la silvita, a través de la escasez de sulfatos a escala microscópica. Este descenso en la concentración de sulfato no está ligado en la unidad potásica a un aumento de la concentración de Ca.

El K presenta, de abajo a arriba, un aumento considerable especialmente cuando nos aproximamos a la unidad mineralizada. Alcanza la máxima concentración en la muestra SU-104, en la que se detectan los primeros indicios de silvita (lámina 3-4, E). Esta silvita precipita en la porosidad de la halita, al alcanzar la saturación en las salmueras residuales intersticiales. En la halita situada entre carnalita de la unidad potásica, se observa un descenso acusado de K.

El Cl también presenta un ligero ascenso según avanza la evaporación, lo que es normal en medios con influencia marina.

Tabla 3-6. Promedio de las concentraciones (mol/kg H₂O) de los diferentes solutos analizados en las inclusiones fluidas de la UHI. También se presenta el balance de cargas (B.C.) e índices de saturación (I.S.) para silvita (sil), carnalita (car) y polihalita (pol). Para información detallada de todos los análisis etc consultar el anexo 1.

Muestra	Prof. (m)	Nº I	Na	Mg	SO ₄	Cl	K	Ca	B.C.	I.S. (sil)	I.S. (car)	I.S. (pol)
Unidad Potásica												
SU-112	653.5	3	0.98 (0.18)	3.44 (0.02)	0.03 (0.01)	8.75 (0.45)	0.14 (0.00)	0.01 (0.001)	-0.09 (0.08)	0.71 (0.11)	0.97 (0.11)	-3.27 (0.52)
Últimos metros de la UHI (cambio de ciclicidad)												
SU-107	672.2	5	1.55 (0.03)	3.04 (0.04)	0.18 (0.01)	6.65 (0.03)	0.40 (0.01)	0.01 (0.001)	0.14 (0.01)	-0.44 (0.02)	-1.42 (0.03)	-0.75 (0.06)
SU-105	676.6	10	0.87 (0.27)	3.61 (0.43)	0.18 (0.08)	8.01 (0.18)	0.42 (0.17)	0.01 (0.01)	0.02 (0.06)	-0.28 (0.11)	-0.69 (0.18)	-0.43 (0.74)
SU-104	678.6	6	2.29 (0.04)	2.21 (0.04)	0.09 (0.01)	6.86 (0.06)	0.73 (0.12)	0.02 (0.001)	0.06 (0.01)	-0.29 (0.07)	-1.61 (0.08)	-1.01 (0.16)
Halita UHI												
SU-103	679.7	8	3.83 (0.35)	1.15 (0.29)	0.07 (0.02)	6.55 (0.20)	0.47 (0.14)	0.03 (0.01)	-0.01 (0.06)	-0.65 (0.16)	-2.55 (0.06)	-2.03 (0.31)
SU-102	682.8	9	3.42 (0.31)	1.37 (0.05)	0.11 (0.01)	6.75 (0.48)	0.58 (0.03)	0.02 (0.001)	-0.03 (0.11)	-0.50 (0.03)	-2.22 (0.18)	-1.30 (0.15)
SUA-101	684.3	8	3.97 (0.12)	1.27 (0.05)	0.11 (0.01)	6.33 (0.26)	0.42 (0.04)	0.01 (0.001)	0.06 (0.04)	-0.67 (0.05)	-2.56 (0.13)	-1.92 (0.34)
SUA-35	690.9	6	4.15 (0.34)	1.06 (0.02)	0.10 (0.01)	6.73 (0.28)	0.34 (0.01)	0.01 (0.001)	-0.04 (0.06)	-0.75 (0.03)	-2.63 (0.10)	-2.16 (0.38)
SUC-32	697.6	3	4.21 (0.09)	1.15 (0.04)	0.10 (0.01)	6.37 (0.14)	0.30 (0.01)	0.01 (0.001)	0.04 (0.02)	-0.82 (0.01)	-2.76 (0.02)	-2.53 (0.10)
SUA-28	710.1	7	3.68 (0.33)	1.44 (0.13)	0.15 (0.02)	6.34 (0.48)	0.32 (0.01)	0.01 (0.001)	0.04 (0.11)	-0.76 (0.03)	-2.55 (0.21)	-1.54 (0.20)
SU-27	712.3	6	3.28 (0.07)	1.38 (0.02)	0.04 (0.001)	6.83 (0.04)	0.21 (0.01)	0.06 (0.04)	-0.08 (0.01)	-0.93 (0.03)	-2.57 (0.05)	-2.65 (0.53)
SU-26	715.7	5	2.96 (0.12)	1.75 (0.01)	0.02 (0.00)	6.42 (0.21)	0.19 (0.001)	0.10 (0.01)	0.06 (0.05)	-0.93 (0.01)	-2.51 (0.08)	-3.71 (0.05)
SUA-26	715.7	2	3.23 (0.07)	1.41 (0.02)	0.04 (0.001)	6.86 (0.03)	0.29 (0.02)	0.06 (0.06)	-0.07 (0.02)	-0.78 (0.03)	-2.42 (0.03)	-2.44 (0.55)
SU-23	723.1	9	3.40 (0.43)	1.57 (0.23)	0.04 (0.03)	6.39 (0.39)	0.18 (0.04)	0.05 (0.01)	0.04 (0.07)	-1.00 (0.13)	-2.69 (0.33)	-2.68 (0.31)
SU-21	730.3	4	3.14 (0.13)	1.74 (0.05)	0.03 (0.02)	6.28 (0.25)	0.23 (0.03)	0.06 (0.02)	0.08 (0.02)	-0.87 (0.05)	-2.51 (0.04)	-2.65 (0.45)
SU-18	736.9	5	2.89 (0.27)	1.62 (0.18)	0.03 (0.001)	7.03 (0.25)	0.21 (0.02)	0.04 (0.01)	-0.10 (0.05)	-0.91 (0.03)	-2.38 (0.10)	-3.05 (0.13)
SU-17	742.9	5	3.57 (0.22)	1.49 (0.08)	0.03 (0.04)	6.14 (0.23)	0.17 (0.02)	0.06 (0.02)	0.09 (0.05)	-1.04 (0.06)	-2.84 (0.15)	-3.14 (0.59)

El claro cambio de ciclicidad observado en la parte superior de la UHI, se ve reflejado en la evolución de solutos (tabla 3-6). Los cambios en la evolución de solutos están relacionados con cambios a nivel global de la cuenca. El cruce de concentraciones entre Mg y Na en la subcuenca catalana, coincidiendo con el cambio litológico, parece indicar el definitivo cierre de la cuenca a los aportes marinos y la posterior precipitación de potasa. La subcuenca navarra muestra un cambio muy semejante, si bien este hecho no asegura que ambas cuencas sean exactamente contemporáneas, sino equivalentes, en el sentido de que tienen una evolución en condiciones paleogeográficas muy semejantes. Dicho cambio es también detectado por el

aumento brusco en la concentración de bromo en halita y por el cambio de los indicadores isotópicos ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$).

3.2.4. Modelización de la evolución química de las salmueras

La serie evaporítica precipita sobre margas de origen marino (margas de Igualada-Vic) las cuales corresponden a los sedimentos más distales de los abanicos deltaicos de Montserrat y Sant Llorenç de Munt (Busquets et al., 1985). Estas margas son alcanzadas por el sondeo Súrria-19 y afloran en diversas zonas al O de Vic. Generalmente muestran un carácter anóxico en su techo (Urquiola, 1994). La creciente restricción de la cuenca hace que sobre las margas precipite la primera capa de sulfato cálcico con aproximadamente 2 m de espesor. Este nivel de anhidrita está generalizado a toda la cuenca tal como se pone de manifiesto en referencias de sondeos antiguos (Pueyo, 1975a).

Si se supone la evaporación de un volumen de agua que es reemplazado por aportes marinos ($Q_{\text{SW}} = 1.0$), las primeras fases minerales en precipitar son carbonatos, seguidos de yesos y anhidritas. Los sulfatos de calcio pueden precipitar en un rango muy amplio de restricción desde $Q_{\text{I}}/Q_{\text{I}} = 0.41$ a 0.11. La presencia de pseudomorfo de yeso lenticular en la capa 1 hacen pensar que el grado de restricción se encontraba posiblemente más próximo a la precipitación de yesos, es decir una cuenca ligeramente más abierta. La posterior presencia de margas entre la capa 1 y 2 hace suponer diluciones esporádicas motivadas por oscilaciones de la restricción de la cuenca, con entrada de aguas menos concentradas con abundancia de material detrítico en suspensión.

En la segunda capa anhidrítica (capa 2) se recuperan las condiciones evaporíticas, pero esta vez la presencia de halita indica un aumento en el grado de restricción. La evaporación con $Q_{\text{I}}/Q_{\text{I}} \approx 0.11$ alcanzaría rápidamente un estado estacionario en el que podría precipitar sulfato indefinidamente (figura 3-12). Es posible que precipitasen yesos en zonas marginales más someras mientras que en zonas más profundas, con salmueras más densas, precipitaría anhidrita. Los sulfatos no proporcionan información sobre las salmueras primarias, por lo que resulta difícil precisar la influencia de aportes no marinos durante este estadio. La menor concentración en solutos de las aguas de río, varios ordenes de magnitud por debajo de la del agua marina, y una cuenca más abierta hacen suponer que la influencia fluvial no era importante en este primer episodio de evolución de la cuenca. Si bien, otras indicaciones discutidas en puntos sucesivos de la memoria en base a los análisis isotópicos, apuntan a una influencia de salmueras concentradas procedentes del reciclaje de los propios yesos marginales, proceso que sí pudo tener importancia en esta primera etapa de la evolución evaporítica.

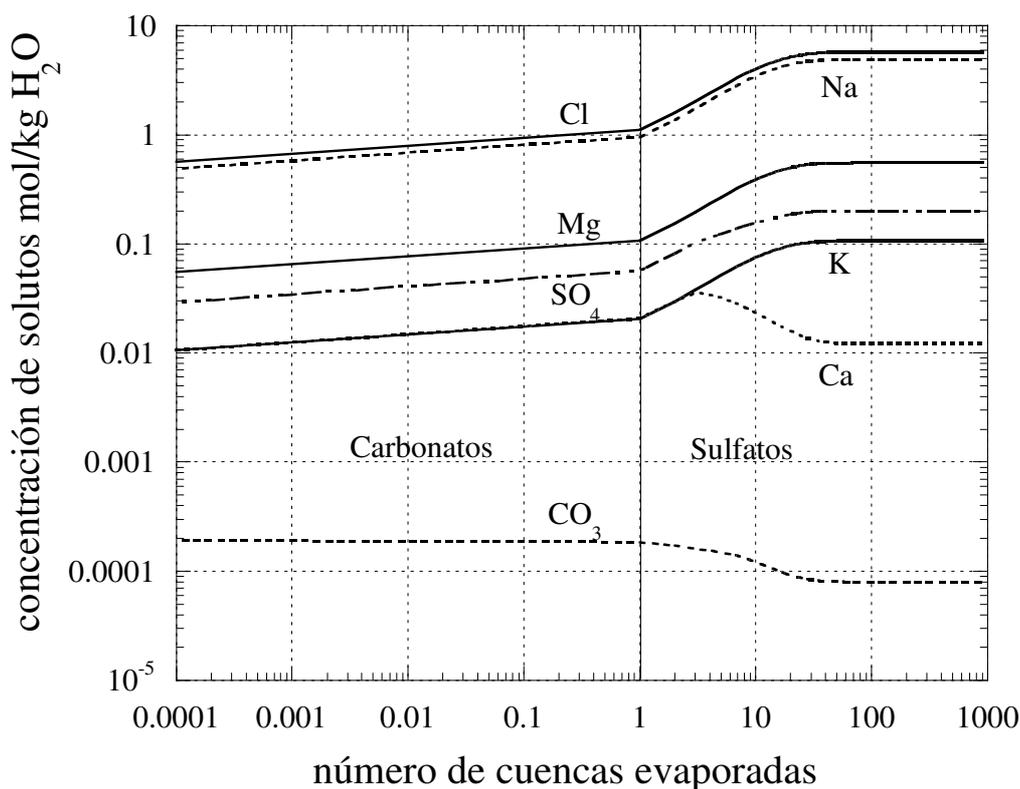


Figura 3-12. Evolución de solutos según el número de cuencas evaporadas. El cambio brusco de pendiente representa la precipitación de anhidrita, durante la cual se alcanza un estado estacionario.

3.2.4.1. El caso de un medio con aportes totalmente marinos

El paso de la precipitación de anhidrita a halita + anhidrita supone un aumento en la restricción y posiblemente una disminución en el volumen total de la cuenca, hecho coherente con la menor extensión lateral de la halita respecto a los sulfatos.

Para la halita sí se dispone de datos analíticos de composición de las salmueras primarias. Sin embargo, en este estadio de la interpretación, no se dispone todavía de todos los datos, por lo que se proponen escenarios que serán validados o no por la comparación con los datos experimentales. En ocasiones, a la vista de los datos obtenidos, será necesario reconstruir los modelos desde el principio. Para intentar reproducir los datos de concentración de las inclusiones fluidas se plantea un escenario de evaporación donde todas las recargas tienen composición marina, equivalente al planteado para la precipitación de los yesos pero con una cuenca más restringida. En este escenario de evaporación, los índices de restricción varían entre $Q_L/Q_I = 0.04$ y 0.01 .

Las paragénesis minerales y concentraciones de solutos en la salmuera calculada se proyectan en la figura 3-13. Los datos experimentales de las concentraciones de solutos también se representan junto a los calculados. La evolución en la concentración de solutos (Na, K, Ca, Cl, SO_4) se presenta frente a la evolución en la concentración de Mg. La concentración de Mg sube regularmente hasta la precipitación de polihalita en la que se pierde una pequeña parte y continúa el incremento en su concentración hasta la precipitación de otros sulfatos de magnesio. Así, el Mg puede considerarse como un elemento casi conservativo, que

da una idea del grado de evaporación alcanzado por la salmuera. En éste y próximos capítulos se utiliza este tipo de representación gráfica para visualizar los datos de evaporación y su evolución comparada con datos analíticos. Mediante esta representación gráfica se conoce el estado evolutivo de la salmuera.

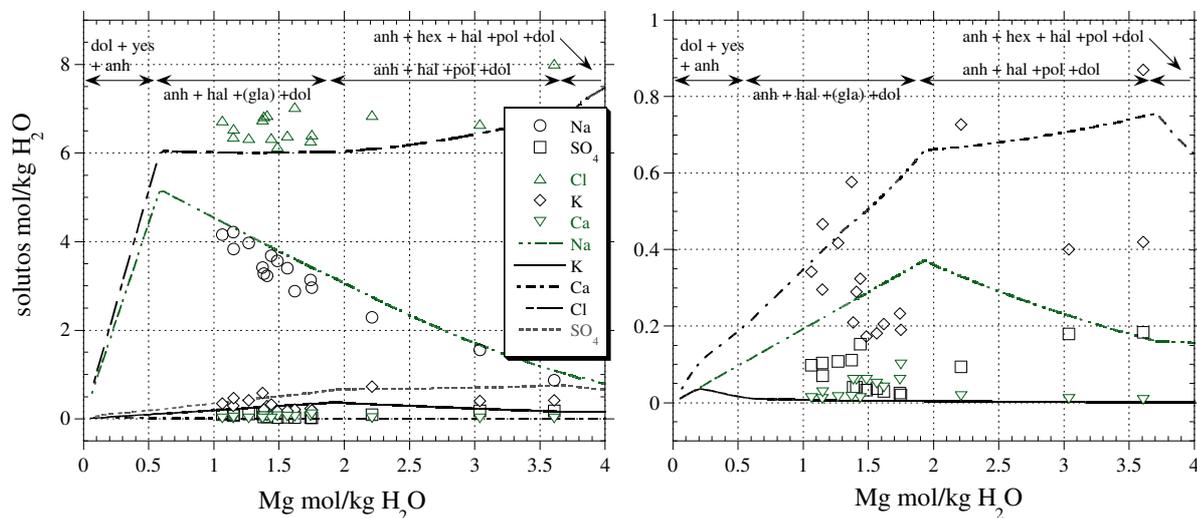


Figura 3-13. Evolución de la concentración de solutos frente a la concentración de Mg. En este ejemplo se supone la evaporación de agua marina. Las líneas continuas o cortadas son la evolución de solutos calculada, los símbolos son los valores analíticos de las I.F. El gráfico de la derecha es una ampliación de la parte inferior del gráfico de la izquierda para las concentraciones de K, Ca y SO₄.

En la figura 3-13 puede verse como el modelo no consigue predecir la evolución en la concentración de Cl, inferior a la real, Na, superior a la real, SO₄ muy superior a la real, K inferior y superior según la situación de las muestras analizadas y Ca el cual prácticamente desaparece según el modelo pero que es detectado en las salmueras de las I.F., especialmente en la parte baja de la UHI.

Se puede concluir que la evolución del medio evaporítico, a partir de una recarga completamente marina, no puede explicar la evolución de solutos obtenida experimentalmente (I.F.), ni la secuencia mineral real, que no contiene glauberita ni hexahidrita, y cuya cantidad real de polihalita es mucho menor que la calculada por el modelo.

3.2.4.2. El caso de un medio con aportes totalmente continentales

En este escenario se parte de un volumen de agua de mar que se evapora, sustituyendo la pérdida de evaporación por agua continental de diferentes composiciones, en diferentes ejecuciones del programa. Se parte de agua de mar ya que existen criterios sedimentológicos como la presencia de arrecifes y fauna marina que aseguran la existencia de condiciones marinas antes de la precipitación de la secuencia evaporítica.

Con la recarga de un agua de concentración igual a la de la media internacional de aguas de río (Meybeck, 1979) y con una cuenca cerrada ($Q_I/Q_I = 0$), sólo llega a precipitar calcita y yeso después de evaporar 5000 cuencas. La recarga de un agua continental más concentrada como la del río Segura (MOPU, 1990) con el mismo índice de restricción y el mismo número

de cuencas evaporadas precipita thenardita, halita y carbonatos. Tanto las paragénesis obtenidas como la evolución de solutos están muy lejos de las concentraciones registradas en las I.F. de Siria. De ello se concluye que la evaporación con la única recarga de aguas continentales no puede explicar la evolución de la cuenca.

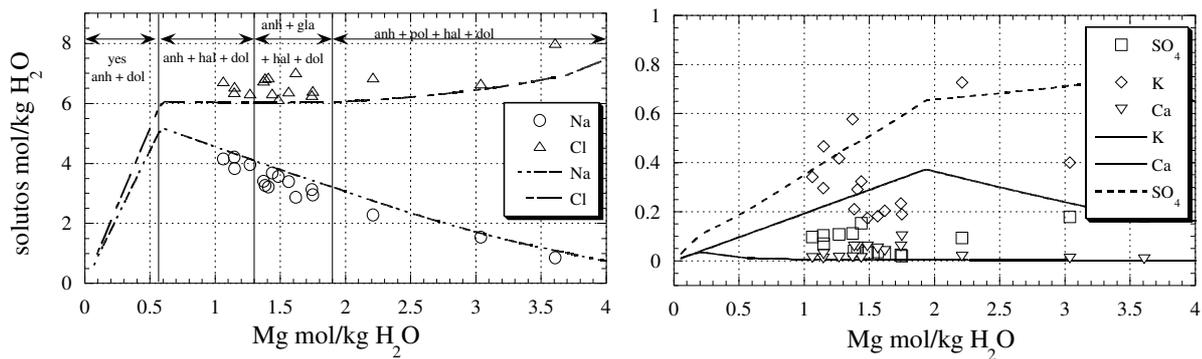
3.2.4.3. El caso de un medio con mezclas de aguas continentales y marinas

Una vez probado que la evaporación con aportes exclusivamente marinos o continentales no reproduce los datos experimentales, se prueban otros escenarios hidrológicos en la simulación (figura 2-13). La mezcla de aportes continentales y marinos es el siguiente paso en dicha secuencia de modelización.

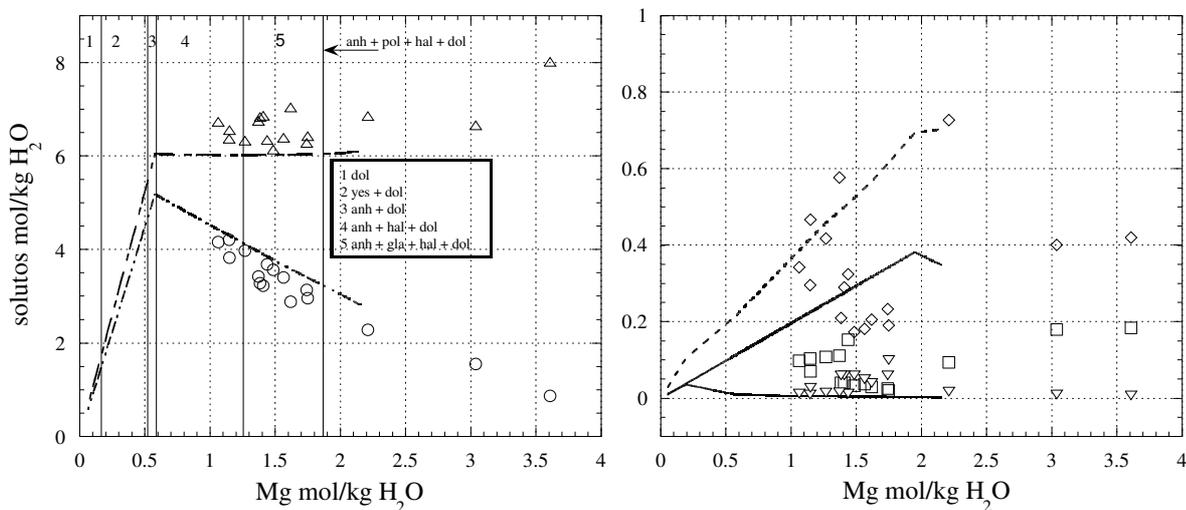
Observando la evolución de solutos puede verse que los primeros 44 metros de la UHI tienen una cantidad de Ca detectable y en cambio, el SO_4 se encuentra por debajo del límite de detección ($\text{SO}_4 < 0.04 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$). En los 37 m superiores de la UHI la evolución de ambos electrolitos es inversa, el Ca desaparece y el SO_4 alcanza concentraciones por encima del límite de detección. Por otra parte, el K presenta concentraciones inferiores a las esperadas a partir de la evaporación de agua de mar. Ambos datos parecen ser evidencia de una influencia continental ya que las aguas continentales, por lo general, tienen concentraciones mayores en Ca y menores en K que el agua marina.

Como primera prueba de mezclas, se simula la evaporación de un volumen de agua en una cuenca con unas proporciones de recarga de $Q_{\text{SW}} = 0.9$ y $Q_{\text{RW}} = 0.1$, situación extrema de mezcla en la que la mayor parte de los aportes son de origen marino. Los índices de restricción de la cuenca varían entre $Q_{\text{I}}/Q_{\text{I}} = 0.05$ y 0.01 . La composición del agua continental utilizada para este ejemplo es la del río Segura (MOPU, 1990) debido a su mayor relación Ca/SO_4 ($= 5$) que otras aguas continentales, si bien se ha comprobado que aguas más diluidas darían también resultados semejantes.

Las paragénesis y concentraciones de solutos obtenidas se hallan en la figura 3-14-A. La glauberita, no aparece como mineral real en la UHI. Por otra parte la evolución de solutos es muy diferente a la experimental: el SO_4 predicho se concentra muy por encima de los valores reales analíticos, el K por debajo y el Na y el Cl son menos y más concentrados respectivamente en los valores calculados (figura 3-14), de forma semejante a la observada con la recarga exclusivamente marina expuesta en el punto 3.2.4.1.



B



C

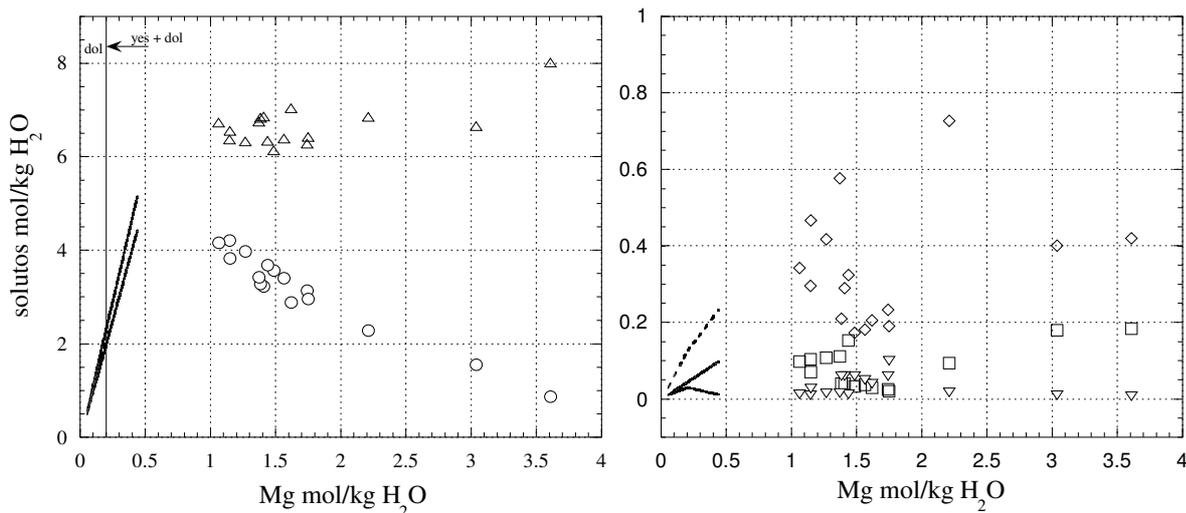


Figura 3-14. Evolución en la concentración de solutos frente a la concentración de Mg. En este ejemplo se supone la evaporación de agua marina y continental con diferentes proporciones. A) $Q_{SW} = 0.90$, $Q_{RW} = 0.10$, B) $Q_{SW} = 0.50$, $Q_{RW} = 0.5$, C) $Q_{SW} = 0.10$, $Q_{RW} = 0.9$. En los tres ejemplos, con el mismo índice de restricción ($Q_I/Q_I = 0.05-0.01$). Las figuras de la derecha son ampliaciones de la correspondiente figura situada a la izquierda .

El siguiente escenario propuesto mantiene la misma restricción y evaporación con unas recargas de $Q_{SW} = 0.50$ y $Q_{RW} = 0.50$. Como puede observarse en los gráficos de la figura 3-14-B, la mayor influencia de aguas continentales retrasa la formación de la paragénesis alcanzada en el ejemplo anterior. Esta situación se acentúa en el último supuesto en el que la mayor parte de la recarga es continental $Q_{RW} = 0.90$ y $Q_{SW} = 0.10$ (figura 3-14-C). Se demuestra que con una restricción igual para recargas progresivamente más continentales y con el mismo número de cuencas evaporadas, se retrasa la formación de una secuencia con una evolución de solutos muy paralela a la del primer caso. Esto es así ya que la cantidad total de solutos aportada por el mar, aunque sea en proporciones tan pequeñas como $Q_{SW} = 0.10$, es mucho más importante que el total de solutos aportados por las aguas continentales de este ejemplo (río Segura). Sólo para el caso del Ca las aguas continentales ($Q_{RW} = 0.90$) aportan más iones que el mar, pero la cantidad de sulfato total en la cuenca continua siendo mayor que la de calcio por lo que no se producen cambios importantes en la evolución general.

El aumento en la restricción de la cuenca ($Q_I/Q_I \Rightarrow 0$) tendría el efecto de alcanzar la precipitación de minerales más solubles como la hexahidrita, kieserita, carnalita y bischofita pero en ningún caso se predice la precipitación de silvita y la evolución de solutos general continuaría sin ajustarse a los valores experimentales de las I.F..

En conclusión, ninguno de los modelos planteados hasta el momento es capaz de explicar la evolución de electrolitos en Súría. Así se necesita plantear un escenario de evaporación que, se ajuste a la evolución de los solutos, principalmente sulfato y calcio, que son los solutos que plantean mayores diferencias entre la observación y el cálculo. Además, existen en la secuencia estudiada oscilaciones en la evolución de la evaporación que también tienen que ser reproducidas. La consideración de ambos factores, oscilaciones en la evaporación y química de los aportes, permitirá plantear escenarios de evaporación más ajustados.

Oscilaciones en la evaporación. Generalmente, la evaporación de agua de mar o de mezclas con aguas continentales provoca un aumento progresivo en la concentración de Mg según avanza la evaporación. Sin embargo, el Mg tiene una concentración mayor en la base de la secuencia estudiada y posteriormente, se mantiene casi constante o disminuye ligeramente. Tan sólo en los últimos metros, y coincidiendo con el cambio de ciclicidad (halita gris-anaranjada), el Mg aumenta bruscamente su concentración.

El modelo no puede predecir oscilaciones bruscas a lo largo de la evaporación. Para poder plantear un escenario que explique las concentraciones experimentales se necesita, por tanto, dividir la modelización en dos partes: una primera etapa en la que el grado de restricción aumenta, que corresponde a las muestras de la mitad inferior de la UHI, y una segunda etapa, que corresponde a la mitad superior de la UHI, en la que la cuenca sufre una ligera disminución en la restricción (apertura) para, posteriormente, volver a aumentar la restricción (cierre) y seguir aumentando la concentración de las salmueras. Cualquier modificación realizada en la química de los aportes de la cuenca tendrá que adaptarse a este escenario, de modo que si en las simulaciones descritas a continuación, la evolución de los solutos no se ajusta a los datos analíticos de I.F. de la primera mitad de la UHI, no se prosigue con la prueba.

Composición química de los aportes. Uno de los principales problemas constatados en los escenarios propuestos hasta ahora es la diferencia entre lo observado y lo calculado y, en

especial, las evoluciones de Ca y SO₄. Ambos electrolitos están íntimamente ligados al combinarse para la precipitación de yeso, anhidrita y otros sulfatos. De forma que la evolución de ambos es normalmente inversa. Un aumento en la concentración de sulfato supone un descenso en la de Ca que es consumido por una mayor precipitación de sulfatos. Lo mismo sucede en el caso inverso.

3.2.4.4. Modelización de la evolución química de las salmueras durante el primer tramo de la UHI

En la secuencia de Súría se observa que el SO₄ siempre presenta concentraciones inferiores a las predichas por los modelos que, a su vez, no pueden explicar las relativamente altas concentraciones de Ca observadas en la parte más baja de la secuencia.

La presencia de Ca en los primeros metros de la secuencia, su descenso de concentración por debajo del límite de detección y el consecuente aumento de concentración del SO₄, requieren de un mecanismo especial que pueda explicar la evolución de ambos elementos. Se requiere de un mecanismo que aporte Ca a la cuenca. Dicho mecanismo varía, además, en la evolución de la secuencia siendo más importante en la primera mitad de la UHI. Entre los mecanismos propuestos para ser probados se encuentran la sulfato reducción bacteriana, la entrada de salmueras ricas en Ca, idealizada como una salmuera de CaCl₂, y la dolomitización de carbonatos propios de la cuenca o externos a la misma.

Sulfato reducción bacteriana. Siguiendo la reacción ya mostrada (ver cap. 2, página 43) se puede simular en los cálculos numéricos la reducción bacteriana de SO₄ a H₂S. La continua reducción durante la evaporación de 30 mol% del sulfato de la salmuera en un escenario con proporciones de recarga $Q_{SW} = 0.5$, $Q_{RW} = 0.5$ e índices de restricción $Q_L/Q_I = 0.05-0.01$ permite obtener evoluciones calculadas semejantes a las experimentales para Na y Cl. Sin embargo, para el K calculado se produce un aumento relativo importante debido al consumo de Mg derivado de la sulfato reducción. El Ca calculado se ajusta a la mayoría de los valores analíticos y el sulfato se adapta sólo para los valores medios (figura 3-15), ésto se debe que se utiliza una sulfato- reducción constante. Una sulfato reducción con variación en el tiempo, en este caso con aumento, podría explicar la evolución experimental. Por otra parte no se ha detectado en la UHI pirita o formación de mayor cantidad de carbonatos que justifique la importante sulfato- reducción necesaria. Otro aspecto que no queda explicado mediante la sulfato-reducción son las composiciones isotópicas pesadas obtenidos en la simulación calculada respecto a los valores experimentales que se verán en la discusión isotópica.

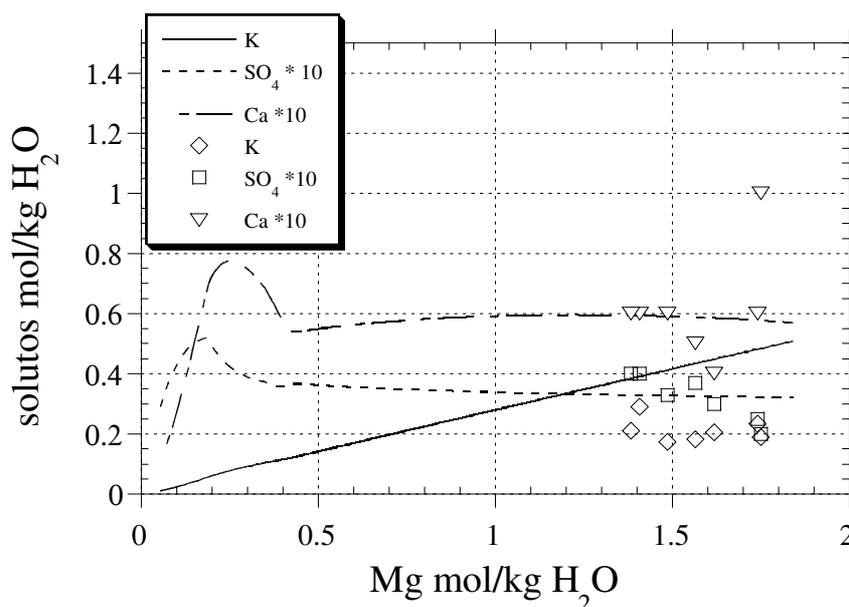


Figura 3-15. Evolución de solutos durante la evaporación con sulfato reducción del 30%/cuenca evaporada del sulfato presente. $Q_{SW} = 0.5$, $Q_{RW} = 0.5$, $Q_L/Q_I = 0.05-0.008$.

Suponiendo escenarios diferentes, por ejemplo con una influencia marina más importante ($Q_{SW} = 0.80$, $Q_{RW} = 0.20$), se requiere una mayor cantidad de sulfato-reducción para explicar las bajas concentraciones de sulfato experimentales. Una reducción de aproximadamente el 80% del sulfato presente en la cuenca acentuaría los problemas detectados para el escenario anterior.

Se deduce que la sulfato-reducción, si bien pudo existir a pequeña escala o de forma local, no puede ser el mecanismo responsable de la disminución en la concentración del sulfato en toda la cuenca.

Aporte de una salmuera de CaCl₂. Diferentes autores, han propuesto recientemente la circulación de salmueras ricas en CaCl₂ en la subcuenca catalana lo largo de las fracturas de los mantos de corrimiento pirenaicos (Rye y Bradbury, 1988; Grant et al., 1990; Banks et al., 1991; McCaig et al., 1995; Travé et al., 1997 y 1998).

En la cuenca del Eoceno inferior de Ainsa, formada durante los primeros estadios de evolución de la cuenca Surpirenaica, Travé et al. (1997 y 1998) han comprobado la presencia de filones sincinemáticos de calcita y celestina. Un estudio estructural e isotópico detallado de las mismas les permite caracterizar el origen de los fluidos que circularon por las zonas tectónicamente activas y deducir su naturaleza. Se trata de mezclas de agua marina del Eoceno, con aguas profundas o meteóricas. Los estudios microtermométricos en inclusiones fluidas de las calcitas y celestinas permiten conocer la alta salinidad de los fluidos que circularon (hasta 8% peso eq. NaCl) y a su vez deducir que dichas salmueras son ricas en CaCl₂. Así, las zonas de cizalla originadas durante los cabalgamientos permitían el flujo de aguas procedentes de la compactación de los sedimentos. Estos fluidos llegaban a las fallas principales y, posiblemente, podrían alcanzar la zona central marina de la cuenca. Bitzer et al. (1998), sin embargo, demuestran que la sola carga por compactación no es un mecanismo efectivo para movilizar los fluidos responsables de la precipitación de las citadas venas de calcita. Dichos autores proponen la existencia de factores adicionales como el bombeo

sísmico (*seismic pumping*) o la circulación de fluidos debido a un gradiente hidráulico para explicar la circulación de los fluidos ricos en CaCl_2 .

Este tipo de mecanismos también pudo jugar un papel a considerar en el Eoceno superior. Hay que recordar la presencia de calcitas lenticulares y celestinas asociadas a fisuras en las margas de Vic-Igualada cuya relación con la evolución de la cuenca no está aclarada. La propia evolución tectónica de la cuenca pudo, por tanto, originar la expulsión de importantes cantidades de fluidos ricos en CaCl_2 que podrían justificar la reducción de sulfato.

A continuación se evapora un volumen de agua de composición igual a la obtenida al final de la precipitación de anhidrita, con unas proporciones de recarga $Q_{\text{SW}} = 0.80$ y $Q_{\text{RW}} = 0.20$, un aporte extra $Q_{\text{CA}} = 0.017$ de una salmuera 1 molar CaCl_2 y un índice de restricción de $Q_{\text{L}}/Q_{\text{I}} = 0.07-0.02$.

Como puede observarse en la figura 3-16 la evaporación bajo estas condiciones se ajusta a la evolución de solutos en los primeros 44 m de la UHI. El Ca aumenta su concentración debido a la entrada de Q_{CA} ajustándose a los datos analíticos. Posiblemente la entrada de CaCl_2 en la cuenca pudo sufrir oscilaciones como se observa en la variación de las concentraciones de Ca analizadas. Estas variaciones pueden llegar a ser importantes, incluso en una misma muestra, apoyando la teoría de que el aumento-descenso de Ca se debe a cambios locales dentro de la cuenca y no cambios globales en la composición oceánica. La salmuera rica en CaCl_2 hace que la evolución de solutos se adapte mejor a la concentración de las I.F. debido a que el incremento de Ca provoca la disminución de SO_4 al precipitar yeso/anhidrita. También provoca que la halita precipite con mayor rapidez y que el contenido en Na descienda a la vez que aumenta el de Cl. La concentración de K sin embargo no se ve afectada por la entrada de dicha salmuera.

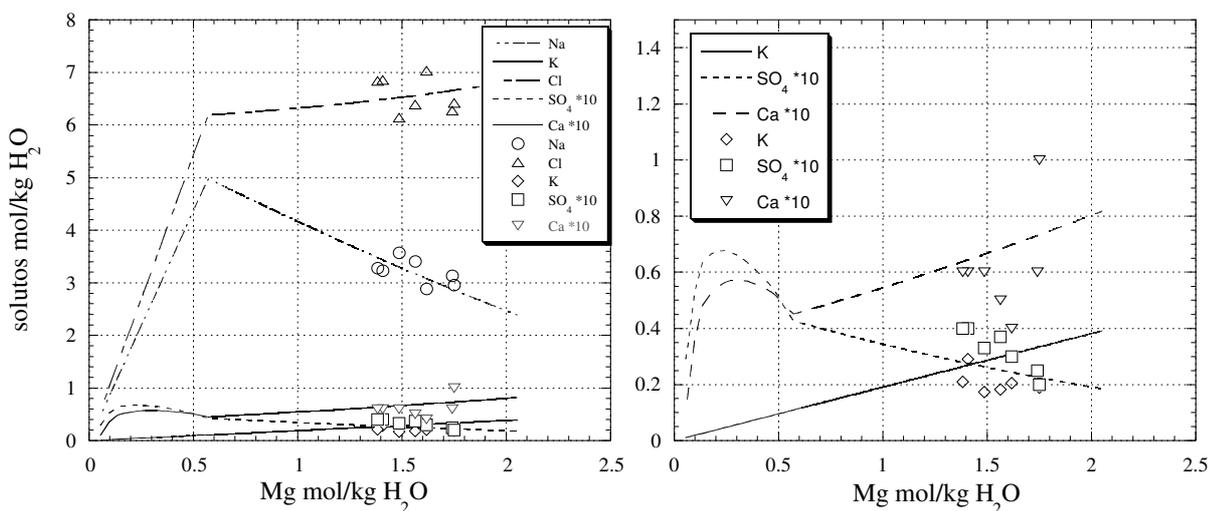


Figura 3-16. Evolución en la concentración de solutos frente a la concentración de Mg. En este ejemplo se supone la evaporación de agua marina y continental $Q_{\text{SW}} = 0.80$, $Q_{\text{RW}} = 0.20$ con un aporte de una salmuera de CaCl_2 , $Q_{\text{CA}} = 0.017$.

La paragénesis obtenida bajo estas condiciones también se adapta a la observada en la UHI con anhidrita, halita y dolomita como únicas fases precipitadas. El contenido en bromo calculado al final de la precipitación del tramo rico en calcio es elevado (160 ppm), comparado con el obtenido experimentalmente en la muestra SU-27 (techo del tramo rico en

Ca) que es de 85 ppm. Esto podría indicar una influencia de aportes continentales en la evolución de la cuenca mayor que la inicialmente supuesta en el escenario planteado.

Para intentar explicar de forma más correcta las concentraciones de Br en halita se han estudiado diferentes escenarios con proporciones diferentes de Q_{SW} , Q_{RW} y Q_{CA} . A medida que la proporción de agua de río es mayor, la evolución en concentración de Br calculada se ajusta mejor a la experimental aunque siempre resulta inferior a la calculada para la primera parte de la UHI. Estos valores más bajos pueden estar ligados a cambios en la restricción de la cuenca que pueden hacer fluctuar las concentraciones de Br.

Dolomitización. Como se vio en el capítulo 4 se pueden plantear dos tipos de dolomitización: a) externa, en la que las salmueras que han sufrido la dolomitización entran en la cuenca a modo de agua de mar modificada con relaciones Mg/Ca variables según la intensidad del proceso, b) interna en la que la salmuera de la propia cuenca es la responsable de la dolomitización de carbonatos presentes en la cuenca.

¿Qué hace pensar en una posible dolomitización?. Si se resumen algunas de las características de la subcuenca catalana se observa que:

- Las salmueras analizadas en inclusiones fluidas primarias de la base de la secuencia halítica (UHI) son del tipo Na-K-Mg-Ca-Cl, éstas evolucionan en 45 m de espesor, hacia salmueras tipo Na-K-Mg-Cl-SO₄, incrementando su concentración en sulfato en las proximidades de las capas de silvita, pero siempre por debajo de los valores esperados en la evaporación de agua marina.
- Existe un extenso cinturón arrecifal, dolomitizado localmente en sus 3-4 m superiores (Hendry et al., en prensa). Además, el cinturón estromatolítico con un grosor medio de 0.5-1 m, se encuentra dolomitizado, probablemente en el margen de toda la cuenca.
- Las margas basales se encuentran dolomitizadas localmente, con espesores que alcanzan los 40 m en la serie de Collsuspina (Urquiola, 1994). Aunque la dolomitización no presenta una continuidad lateral, no se puede excluir la dolomitización local en otras zonas.
- No existen evidencias de dolomitización contemporánea a la precipitación evaporítica, de materiales geológicamente más antiguos ni de su posible influencia en la cuenca evaporítica.

Dolomitización Interna. Para intentar discriminar si el proceso de dolomitización interna es posible, se ha planteado un balance de masas en el que se cuantifica la cantidad total de Ca, que sería necesario para causar la disminución en SO₄ y la cantidad de dolomita que se formaría debido al proceso de dolomitización.

Para que la evolución de solutos calculada se ajuste a los valores experimentales (I.F.) se requiere la sustitución en el agua de entrada a la cuenca de 0.02 molal de Mg por Ca. Así, el Ca total añadido a la cuenca es aproximadamente:

$$\Sigma_{Ca} = N.C. (8000) * \text{volumen de cuenca evaporada} (1m^3/m^2) * 10.3 \text{ mol Ca}/m^3 \approx 8.24 \cdot 10^4 \text{ mol Ca}^{2+}.$$

donde N.C. es el número de cuencas evaporadas necesarias para obtener la secuencia mineral obtenida durante la precipitación de la parte inferior de la UHI (44 m) que es de unas 8000 cuencas. El volumen de cuenca evaporada es de $1 \text{ m}^3/\text{m}^2$.

El volumen molar (V_m) de la dolomita es conocido ($64.34 \text{ cm}^3/\text{mol}$) lo que permite obtener el volumen de dolomita necesario (m^3/m^2 de cuenca):

Volumen (m^3 dolomita) = $\Sigma_{Ca} \cdot (1 \text{ mol dolomita}/1 \text{ mol calcita}) (V_m \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ dolomita} / 1 \text{ mol dolomita}) = 5.3 \text{ m}^3$ de dolomita por m^2 de cuenca evaporítica.

El volumen total (m^3) de dolomita se obtiene multiplicando por la extensión aproximada de la cuenca en el momento en el que precipita la halita que es de unos 2000 km^2 para la subcuenca catalana lo que permite calcular un total aproximado de 10.6 km^3 de dolomita necesarios para que el proceso de dolomitización sea responsable de todas las entradas de Ca.

Teniendo en cuenta el volumen aproximado de todos los materiales dolomitizados en la cuenca:

- Estromatolitos. Se extienden a lo largo de la cuenca, siendo calcáreo en las zonas marginales y transformándose a yesíferos hacia el centro de la cuenca. Su grosor máximo es de 1.5 m en la zona de transición entre el estromatolito calizo y yesífero. Conociendo que se extiende alrededor de la cuenca, que su parte calcárea no se extiende más hacia el centro de la cuenca y que tienen un grosor máximo de 1.5 m, se puede estimar un volumen aproximado de 0.1 km^3 .

- Arrecifes. De forma discontinua, se extienden a lo largo del margen N y S de la cuenca ocupando sus afloramientos actuales aproximadamente unos 65 km^2 . Generalmente los arrecifes tienen forma de pináculo y su espesor máximo es de unos 10 m. Según Hendry et al. (en prensa) sólo los 3-4 primeros metros de los arrecifes aparecen dolomitizados. Es decir los arrecifes dolomitizados representan un volumen aproximado de 0.20 km^3 .

- Margas. Según Urquiola (1994) las margas se encuentran localmente dolomitizadas hasta en 40 m de espesor. La falta de continuidad lateral hace muy difícil estimar un volumen aproximado de margas dolomitizadas si bien teniendo en cuenta los afloramientos actuales no supera los 0.05 km^3 .

El volumen aproximado total de rocas dolomitizadas actualmente es de 0.35 km^3 . Este balance indica que la dolomitización de materiales de la propia cuenca no pudo ser el único proceso responsable de todo el aporte de Ca necesario, si bien pudo jugar un papel importante. A falta de otras formaciones susceptibles de haber sido dolomitizadas contemporáneamente a la precipitación de la halita, es necesario considerar otros procesos que, junto a la dolomitización interna, expliquen el aporte de Ca y el consecuente consumo de SO_4 .

El hipotético proceso de dolomitización se puede simular en un escenario de evaporación con $Q_{SW} = 0.5$, $Q_{RW} = 0.50$, $Q_L/Q_I = 0.05-0.008$ y un remplazamiento constante en los carbonatos, provocado por la salmuera, de 0.0103 mol/kg de Ca por Mg. La evolución de solutos obtenida puede verse en la figura 3-17.

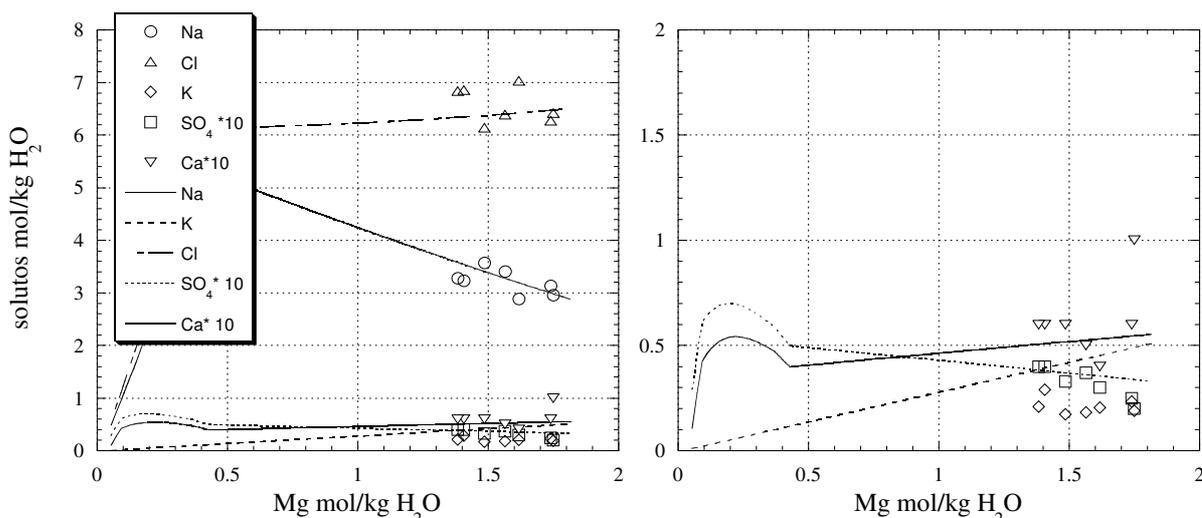


Figura 3-17. Evolución de solutos en un escenario con dolomitización interna de $\text{dol} = 0.0103$ mol/kg y proporciones de recarga y restricción de $Q_{\text{SW}} = 0.50$, $Q_{\text{RW}} = 0.50$, $Q_{\text{I}}/Q_{\text{I}} = 0.05-0.008$.

Dolomitización externa. No existen pruebas de dolomitización de carbonatos preexistentes en lugares externos a la cuenca. Sin embargo, es útil considerar dicha posibilidad para poder ampliar la discusión a otras cuencas en las que estos procesos han jugado un papel importante, como probablemente sucede en la cuenca triásica de Lorena, donde Fanlo y Ayora (1998) utilizan esta posibilidad para explicar los bajos contenidos en sulfato registrados en dicha cuenca. Este tipo de dolomitización se simula modificando la composición del agua de mar que entra a la cuenca, de forma que se disminuye la concentración de Mg del agua de mar y se aumenta proporcionalmente la cantidad de Ca. Ya que en el ejemplo utilizado para la dolomitización interna la recarga de agua marina es la mitad de la recarga total, siguiendo el mismo razonamiento para simular la dolomitización externa, se tiene que aumentar la sustitución Mg por Ca en la salmuera a 0.02 mol/kg. La relación molal Mg/Ca del agua marina es de 5.16 y se debe de tener en cuenta que si la relación Mg/Ca < 1, en condiciones de temperaturas y presiones bajas, el agua deja de ser un fluido dolomitizante (Hardie, 1987). Así, con una relación molal en el agua de entrada de Mg/Ca = 1.14 y teniendo en cuenta el mismo escenario planteado en el caso de la dolomitización interna, se obtiene el mismo tipo de evolución de solutos que los observados en la figura 3-17. En escenarios con proporciones de recarga marina muy bajas, $Q_{\text{SW}} < 0.40$, este mecanismo disminuye su eficacia ya que la proporción de Ca aportada por la dolomitización es menor.

Para ambos tipos de dolomitizaciones se obtienen resultados muy semejantes con proporciones de recarga $Q_{\text{SW}} = 0.80$ y $Q_{\text{RW}} = 0.20$. Así, las modelizaciones realizadas para proporciones de recarga entre $Q_{\text{SW}} = 0.80$ y 0.20 y $Q_{\text{RW}} = 0.20$ y 0.50 explican, para ambos casos (dolomitización o entrada de CaCl_2), la evolución de solutos observada. La evolución de Br, sin embargo, se adapta mejor a proporciones de recarga con mayor influencia continental si bien, incluso en escenarios con $Q_{\text{SW}} = 0.50$ y $Q_{\text{RW}} = 0.50$, las concentraciones predichas por el modelo son mayores a las analizadas. Posibles oscilaciones en la restricción de la cuenca y procesos de disolución/precipitación de la halita podrían explicar este comportamiento.

Resumiendo las causas que provocan la reducción de la concentración de sulfato, se deduce que ninguna de las causas expuestas puede ser descartada *a priori*. Es imprescindible el conocimiento del encuadre geológico regional y la evolución de salmueras en la cuenca

evaporítica. A partir de la evolución de salmueras se conocen las entradas de agua del sistema. Conocidas las entradas marinas y continentales se pueden deducir los efectos que provocan el déficit de SO_4 . La interpretación cuidadosa del entorno geológico y el conjunto de los indicadores geoquímicos disponibles son los que señalan una u otra posibilidad. Cada cuenca puede presentar condiciones diferentes y no se puede establecer un único modelo de funcionamiento para todas las cuencas evaporíticas. En el caso de la subcuenca catalana, es evidente la dolomitización de estromatolitos, y localmente margas y arrecifes, si bien no es suficiente para explicar la disminución de sulfato en toda la cuenca, por lo que seguramente debieron actuar otros mecanismos de forma conjunta como, probablemente, la entrada de aguas ricas en CaCl_2 a través de las zonas tectónicamente activas.

3.2.4.5. Modelización de la evolución química de las salmueras durante el segundo tramo de la UHI

Como se refirió en los párrafos anteriores, la mitad superior de la UHI presenta una concentración en Mg igual o incluso más baja que la mitad inferior. Si bien desde un punto de vista litológico no existen diferencias de continuidad, ambos tramos presentan marcadas diferencias en cuanto a las concentraciones de solutos en sus salmueras.

La modelización del tramo superior (más rico en SO_4) se efectúa a partir de la evaporación de una salmuera con la composición final calculada para la mitad inferior. Las proporciones de recarga se mantienen iguales a los de la mitad inferior, pero cambiando el índice de restricción, que pasa de $Q_L/Q_I = 0.01$ (al final de la precipitación del tramo inferior) a $Q_L/Q_I = 0.05$ al principio del tramo superior. Ello, desde un punto de vista conceptual, representa una ligera apertura de la cuenca, cuyas consecuencias inmediatas son un pequeño descenso en la concentración de Mg y un aumento en la concentración de Na. Superado el descenso inicial en la concentración de Mg, la salmuera vuelve a concentrarse, ya que los índices de restricción finales para el tramo superior de la UHI son $Q_L/Q_I = 0.005$, aumentando nuevamente su concentración de Mg por encima de los valores previos a la dilución. El índice final de $Q_L/Q_I = 0.005$ permite la precipitación de polihalita y reproducir los resultados de las últimas muestras analizadas en la UHI, cercanas a la unidad potásica. Una menor apertura de la cuenca al principio del tramo superior de la UHI supondría un aumento progresivo de la concentración de Mg, lo que no se observa en la secuencia estudiada. Una mayor apertura, en cambio, conduciría a concentraciones de Mg menores a las observadas.

Otro aspecto importante, que también cambia respecto a la mitad inferior, es el descenso en la cantidad de salmuera Q_{CA} introducida en el sistema, que pasa a ser $Q_{CA} = 0.013$. El descenso en la entrada de Ca produce una menor precipitación de anhidrita y permite un aumento en la concentración de SO_4 , obteniéndose concentraciones calculadas iguales a las observadas en las I.F. del tramo superior de la UHI. Al igual que en la parte inferior, la entrada de Ca puede ser modelizada mediante una dolomitización. La relación Mg/Ca en la segunda mitad es mayor, proporcionando una menor cantidad de Ca a la cuenca, de modo similar a lo que ocurre cuando se modeliza mediante una salmuera Q_{CA} .

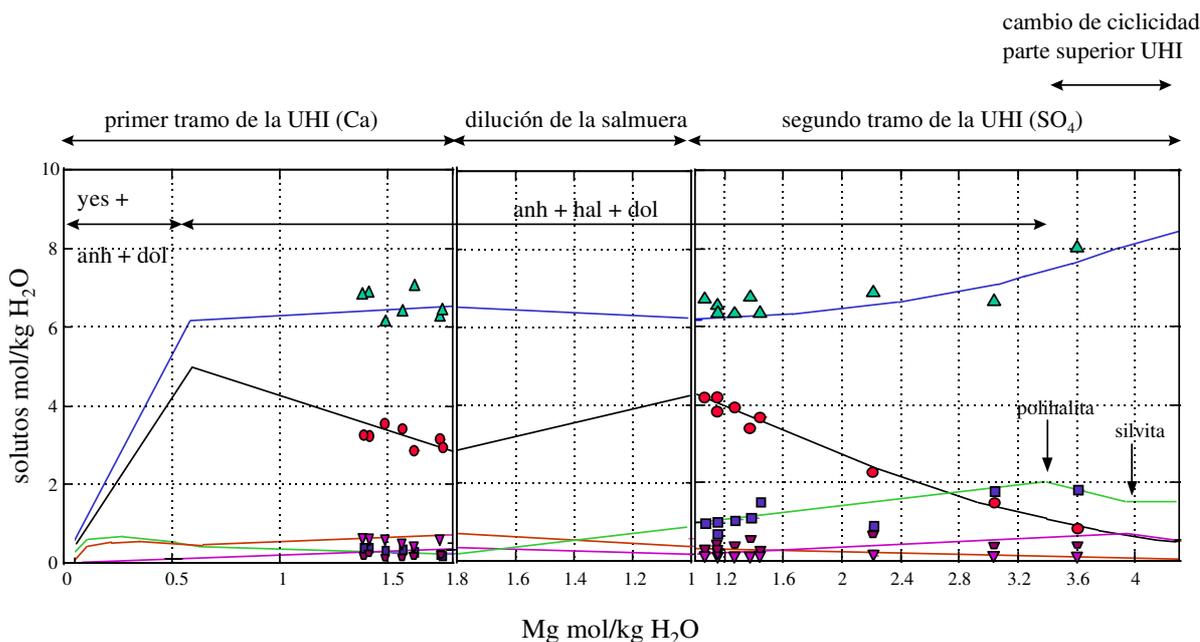


Figura 3-18. Evolución general de solutos en la UHI.

De la discusión anterior se deduce que la UHI precipitó en una cuenca cuyos aportes debieron situarse entre $Q_{SW} = 0.80$ y 0.50 y $Q_{RW} = 0.20$ y 0.50 , con un aporte de Ca cuyo origen pudo ser ya una salmuera rica en $CaCl_2$ ($Q_{CA} = 0.017-0.013$), ya la entrada de Ca originada por procesos de dolomitización interna ($Mg \rightarrow Ca = 0.0103$) o, más probablemente, ambos de forma simultánea. La restricción general de la cuenca aumenta hacia el techo, si bien existieron periodos en los que una mayor apertura de la cuenca condujo a diluciones de la salmuera (figura 3-18). Estas diluciones, y otros procesos de tipo diagenético, pueden ser los responsables de que la evolución de Br calculada se encuentre, especialmente en la primera parte de la UHI, por encima de las concentraciones analizadas (figura 3-19). En la parte superior de la UHI las primeras muestras coinciden con los cálculos aunque posteriormente, los valores se alejan de nuevo de los calculados en la proximidad del cambio de ciclicidad registrado hacia el techo de la UHI.

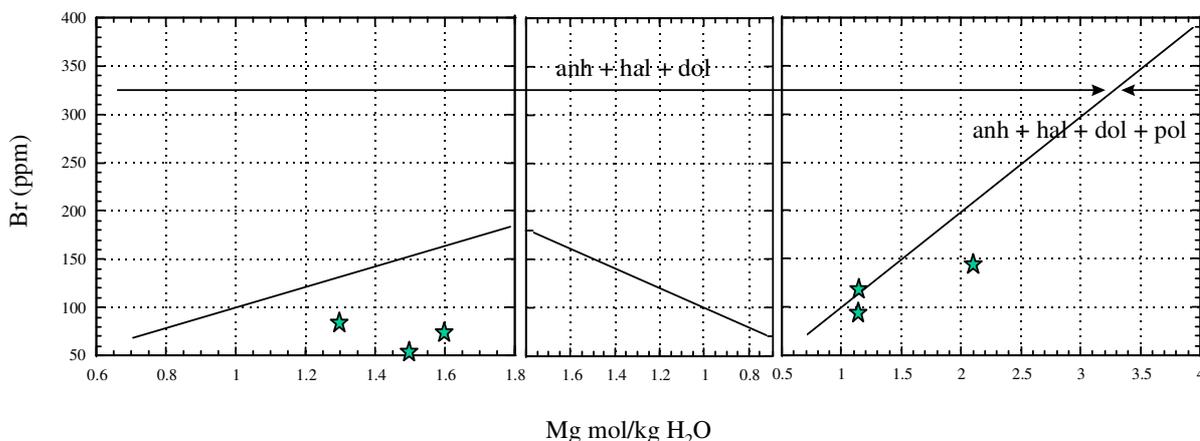


Figura 3-19. Evolución calculada en la concentración de Br en la halita durante toda la UHI. Las estrellas representan algunos de los datos analíticos en muestras en las que también se ha realizado análisis de I.F. El valor de Br se representa frente al Mg analizado en las inclusiones fluidas de la misma muestra.

3.2.4.6. Modelización durante la precipitación de la potasa en Súrria

El estudio de las zonas estériles en los yacimientos de potasa de Subiza (Navarra) (Cendón et al., 1997b y 1998a) ha permitido deducir un mecanismo de formación para las capas de silvita en dicho yacimiento, basado en criterios sedimentológicos, mineralógicos, petrográficos y geoquímicos. En dicho trabajo, explicado en detalle dentro del apartado dedicado a la subcuenca navarra, se ofrecen conclusiones importantes que probablemente también pueden aplicarse a Súrria. Hay que tener en cuenta por ello que dichas conclusiones se dedujeron a partir de una zona marginal del depósito de potasa navarro. En el caso de Súrria el depósito es mucho más extenso y potente y las zonas estériles observadas, en la zona central del depósito parecen tener una naturaleza diferente. No se describe este problema en profundidad ya que el estudio de los estériles de la subcuenca catalana no son el objetivo de esta memoria. El modelo hidrológico y paleogeográfico presentado se basa en varios puntos:

- La precipitación de potasa supuso el cierre a los aportes marinos que habían sido importantes durante la precipitación de la UHI. Esto queda reflejado en las concentraciones de las I.F. en la parte superior de la UHI, y en un ligero descenso de los valores isotópicos. Este descenso es muy acusado durante la precipitación de carnalita.
- La colmatación de la cuenca evaporítica pudo producir la individualización de varias subcuencas interconectadas pero con diferentes grados de restricción. La precipitación de sales potásicas se produciría en las subcuencas más restringidas.
- Se produjo una estratificación de salmueras semejante a la observada en el mar Muerto, de modo que la salmuera más densa y concentrada se situaba en el fondo de la cuenca.
- La silvita precipitó a partir de la salmuera profunda, que pudo sufrir periodos de dilución más o menos importantes debido a los aportes continentales.
- El régimen general de la cuenca en la que precipitó la silvita era hidrológicamente abierto.

Sin embargo, este modelo presenta algunos inconvenientes para el caso de Súrria:

- Se plantea una cuenca con una salmuera basal fuertemente evolucionada de espesor métrico. Aquí se aplica el mismo espesor que el deducido para la subcuenca navarra. En Súrria, no existen criterios para deducir el grosor de dicha salmuera, si bien pudo ser mayor, siendo el único criterio para afirmarlo el mayor grosor de las capas de silvita y el mayor tamaño en general de la subcuenca catalana. La profundidad total de la cuenca tampoco puede deducirse.
- La falta de homogeneidad lateral de la salmuera, que pudo provocar concentraciones variables de K.

Es esta última posibilidad, la variabilidad en la concentración de K, lo que provoca uno de los principales problemas. Las concentraciones de K en los últimos metros de la UHI son

muy variables, incluso en la misma muestra (ver anexo 1), como sucede en la muestra SU-105, donde las concentraciones varían entre 0.25 y 0.84 mol/kg H₂O. Estas variaciones no son atribuibles a problemas analíticos y se proponen varias hipótesis sobre su origen:

a) La diferenciación clara entre las dos salmueras habría empezado en la parte superior de la UHI, provocando faltas de homogeneidad en las salmueras que darían lugar a diferencias incluso en los mismos cristales entre bandas de crecimiento diferentes.

b) La precipitación de silvita en estos últimos metros de la UHI (lámina 3-4, E) provocaría fluctuaciones en la concentración de K.

c) La transformación de anhidrita a polihalita podría haber consumido también K.

Para modelizar la precipitación de silvita se utiliza la composición de la muestra SU-104 (tabla 3-6) que es la primera muestra analizada en la parte superior de la UHI. Los análisis de esta muestra tienen la mayor concentración de K encontrada en Súría y se sitúa justo antes de los primeros indicios de silvita hallados. Las muestras SU-105 y SU-107 tienen una concentración de K de ≈ 0.41 mol/kg H₂O, lo que parece indicar que en ese momento ya existe una estratificación de salmueras, de forma que la halita precipita de la salmuera superior, menos concentrada en K y los indicios de silvita encontrados precipitan de la salmuera basal más densa y evolucionada.

Para simular la precipitación de la silvita se ha evaporado una salmuera de 1 m de espesor, con la composición de la muestra SU-104 (tabla 3-6). Como única recarga se utiliza una salmuera (Q_{HW}) de la misma composición (SU-104), que procede de subcuencas circundantes menos restringidas. La profundidad efectiva de la salmuera se supone de 1 m, por semejanza con los valores deducidos a partir del estudio de las zonas estériles en el yacimiento de Subiza (Navarra). Sin embargo, la profundidad total en la cuenca podía ser mucho mayor, aunque este dato no puede deducirse del modelo. Se han obtenido, para diferentes índices de restricción, los resultados de la tabla 3-7. En esas condiciones de la cuenca Q_L/Q_I entre 0.35 y 0.10, puede precipitar silvita de modo indefinido, siendo las proporciones silvita/halita del mismo orden que las encontradas en el sondeo Súría-19 (0.25-0.33 para los primeros 2.5 m de la unidad silvinítica).

Tabla 3-7. Proporciones de recarga y relaciones de potencia de los estratos entre las diferentes paragénesis durante la precipitación de silvita.

Q _L /Q _{HW}	Paragénesis mineral	pol/hal	sil/hal	car/hal
>0.35	anh+hal+dol	---	---	---
0.35-0.10	anh+hal+sil	---	0.17	---
0.20-0.10	anh+hal+sil	---	0.25	---
0.10	anh+hal+sil+car	$0.42 \cdot 10^{-3}$	0.28	0.20
0.05	anh+hal+sil+car	0.012	0.02	1.68
0.04	anh+hal+car	---	---	1.85
<0.04	anh+hal+kie+car	---	---	---

En los últimos centímetros de la unidad silvinítica se alcanzan relaciones silvita/halita de 0.50, lo que puede obtenerse mediante salmueras con una proporción K/Na mayor que la de la muestra SU-104 (0.32), similares a las encontradas en la muestra SUB-1 de 0.72 (García-Veigas, 1993; Ayora et al., 1994a). Por evaporación de salmueras como la de la muestra SUB-1 se obtienen relaciones silvita/halita de 0.74 para Q_L/Q_{HW} = 0.30. Los procesos que dieron

lugar a los ciclos centimétricos de halita-silvita observados es discutido específicamente en el punto 3.1.6.2.4, en el caso de Subiza. Los mecanismos que formaron el depósito de la subcuenca catalana debieron ser muy semejantes, dado el gran parecido entre ambos depósitos, en términos generales.

3.2.5. Composiciones isotópicas ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) en el sondeo Súria-19

Se han determinado las composiciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de forma continua a lo largo de toda la secuencia evaporítica cortada por el sondeo Súria-19. Un total de 55 muestras de $\delta^{34}\text{S}$ y 58 de $\delta^{18}\text{O}$ aseguran un muestreo detallado de la secuencia evaporítica. La situación de las muestras se puede observar en la figura 3-9: las anhidritas basales han sido analizadas en 17 puntos diferentes, la zona de transición entre anhidrita y halita, de apenas 20 cm de espesor, ha sido analizada en 14 puntos para detectar con precisión y en detalle cualquier variación especial en el cambio de litología. La halita en general (halita gris y anaranjada) ha sido analizada en 12 muestras. Las capas con silvita no han podido ser analizadas debido a su carencia práctica de sulfatos. Los análisis en las litofacies potásicas se concentran, por tanto, en la carnalita, representada por 8 muestras. Los materiales por encima de la carnalita (ver figura 3-9) han sido analizados en 6 muestras.

A partir de la evolución en los solutos presentes en las salmueras, se han podido determinar unas proporciones de recarga que son capaces de reproducir la secuencia mineral completa. Todas las aguas que entran a la cuenca tienen una composición isotópica $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ que puede ser modificada para que los valores de δ experimentales y calculados coincidan. En aquellos casos en los que la evolución de solutos da un abanico de posibles proporciones de recarga, los isótopos servirán para ajustar y precisar más los parámetros de evolución de la cuenca.

Para ajustar las proporciones de recarga obtenidas, también deben de ser tenidos en cuenta los criterios isotópicos que se discuten en los siguientes puntos.

3.2.5.1. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de los sulfatos marginales y anhidritas basales

Siguiendo los márgenes de la subcuenca catalana, especialmente en los sectores S, SE y E, aflora un cinturón de yesos que llega a alcanzar los 30 m de potencia (Busquets et al., 1985; Sáez et al., 1991) extendiéndose por Odena, Artés, Vic-Colluspina y Oliana. Estos sulfatos son los que se denominan sulfatos marginales en esta memoria. En otras cuencas, y por analogía en la posición que ocupan estos yesos respecto a la cuenca, se han denominado de la misma forma. Los sulfatos marginales en la subcuenca catalana se encuentran directamente sobre las margas basales (margas de Igualada-Vic).

Busquets et al.(1985) y Sáez et al. (1991) diferencian dos términos:

A) El término basal grueso y masivo, generalmente de color más claro y que presenta abundantes pseudomorfos centimétricos de cristales de yeso selenítico primario. Actualmente, en los primeros metros aflorantes están constituidos por yesos secundarios. En profundidad está constituido por anhidrita como puede comprobarse en las canteras abandonadas de Ódena

(Lámina 3-6, C). Hacia el borde de cuenca (en sentido proximal) estos yesos pasan lateralmente a formar estructuras tipo supercono, que se diferencian claramente en la sección del Pont del Llop (lámina 3-6, D) pudiendo llegar a formar estructuras aisladas entre las margas. Estas estructuras estuvieron constituidas originalmente por yeso selenítico y se formaron en ambientes muy someros. El emplazamiento de los superconos está, posiblemente, ligado a pequeñas elevaciones preexistentes del fondo, en las que comenzaba la precipitación de yesos, sin que el aporte terrígeno interfiriese de modo importante.

B) El término superior presenta litofacies laminadas con gipsarenitas, e incluso brechas de yeso, posiblemente generadas por la erosión de zonas más distales del término basal. El contacto entre ambos términos yesíferos es generalmente abrupto, implicando posiblemente una discontinuidad sedimentaria y una fase erosiva importante (Sáez et al., 1991).

La falta de sondeos en la zona de transición entre los sulfatos situados en la zona marginal de la cuenca y la halita, hace que la relación entre la anhidrita basal, situada por debajo de la UHI, y los sulfatos marginales no haya sido observada. Ortí et al. (1985) proponen la correlación entre la anhidrita basal y el término inferior de los sulfatos marginales en sentido amplio.

De la observación de la distribución geográfica de yesos, halita y potasas queda muy claro que los yesos marginales ocupaban una superficie mucho más extensa que la halita, y que ésta ocupaba a su vez un área mayor que las sales potásicas. De la observación del perfil vertical de los yesos se deduce que los términos inferior y superior de los yesos marginales presentan importantes evidencias de erosión.

En el sondeo Súrria-19 las anhidritas basales quedan divididas en dos capas. Una primera capa en contacto con las margas basales, con un espesor de 2,2 m, y otra superior de 9 m. Ambos niveles anhidríticos están separados por 2 metros de margas del mismo tipo que las margas basales. En ambas capas, y de modo especial en la zona de transición con las halitas de la UHI, se han muestreado y analizado isotópicamente 31 muestras obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 3-8:

Tabla 3-8. Composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de las anhidritas basales y su transición a la halita en el sondeo Súrria-19. n.d.: no hay datos. Ver figura 3.9 para la situación de las muestras.

Muestra	Prof. (m)	Litofacies	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$
12..14	755.5	Tránsito H/A	+21.86	+11.3
12..13	755.5		+22.11	+11.37
12..12	755.5		+21.55	+11.73
12..11	755.5		+21.63	+11.31
12..10	755.4		+21.43	+11.32
12..9	755.4		+21.86	+11.67
12..8	755.4		+22.09	+11.45
12..7	755.4		+22.38	+11.85
12..6	755.4		+22.63	+11.7
12..5	755.4		+21.6	n.d.
12..4	755.4		+21.53	+11.13
12..3	755.4		+21.71	+11
12..2	755.4		+21.93	+11.22
12..1	755.4		+22.21	+11.5
11	755.7	Capa 2	+22.09	+11.03
10	756.4		+21.28	+11.33
9	756.8		+21.22	+12.12
8	759.4		n.d.	+12.32
7	762.2		+22.58	+13.11
6	763.3		+22.08	+12.87
5	763.8		+22.76	+12.81
4	764.4		+22.8	+13.13
3	764.9		+24.21	+13.65
3.2	764.9		+23	+14.62
3.1	764.9		+23.02	+14.5
2..4	766.9	Capa 1	+23.63	+13.49
2..2	766.9		+23.47	+14.44
2..1	766.9		n.d.	+14.28
1..3	769.1		n.d.	+15.42
1..2	769.1		+24.48	+14.46
1..1	769.1		+25.48	+14.59

Estos datos se complementan con los obtenidos para los yesos seleníticos marginales en la sección del Torrent de Calaf (Ayora et al., 1995), que se muestran en la tabla 3-9.

Tabla 3-9. Composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de los sulfatos marginales en la Serie del Torrent de Calaf (N de Igualada).

Muestra	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$
TC-10A	+21.66	+11.48
TC-9B	+21.88	+12.43
TC-7B	+21.94	+12.92
TC-7A	+21.55	+12.76
TC-8B	+21.62	+11.40
TC-6H	+20.85	+12.00

Los resultados obtenidos en las capas 1 y 2 de anhidrita muestran una dispersión importante, con valores de $+25.5 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +21.2$ y $+14.6 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +11.0$, con una media de $+23\text{‰} (\pm 1.2)$ y $+13.42\text{‰} (\pm 1.2)$. Los resultados más pesados, y principalmente los de la capa 1 y parte de la capa 2, se encuentran afectados por sulfato-reducción bacteriana, como indican los niveles milimétricos de piritita asociados a dichas capas. Los rangos de enriquecimiento más probables debidos a sulfato-reducción bacteriana (Mizutani y Rafter, 1973), junto con la imprecisión analítica (ver figura 3-20), son capaces de explicar los valores más pesados encontrados en ambas capas.

No se dispone de información isotópica fiable para simular la precipitación de la anhidrita capa 1, ya que los procesos de sulfato-reducción pueden haber alterado notablemente las composiciones isotópicas iniciales. De modo aproximado, se parte de un volumen de agua con índices de recarga dentro del rango de los deducidos para la UHI pero una restricción menor (cuenca más abierta). No existe motivo para pensar que las proporciones de recarga durante la precipitación de los yesos eran exclusivamente marinas. Si aplicamos durante la precipitación de los yesos, proporciones de recarga iguales a las utilizadas en la primera parte de la UHI en la subcuenca catalana, se reproducen mejor los bajos valores de Br observados en los primeros metros de la UHI y también se explica mejor la evolución de todos los solutos.

La precipitación de yesos seleníticos en el borde de cuenca está demostrada en el término inferior de los yesos marginales. También hacia el centro de la cuenca, en la capa 1, se encuentran yesos lenticulares y seudomorfos de yesos seleníticos incipientes. Lo que puede ser indicativo de una cuenca bastante abierta ($Q_L/Q_I \Rightarrow 1$). Se parte de una composición isotópica para el agua del mar Eoceno deducida para la subcuenca navarra (Ayora et al., 1995): $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 20.0 (\pm 0.4)$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 8.7 (\pm 0.6)$. Para el agua continental se utiliza una composición isotópica promedio obtenida a partir de las capas 1 y 2 .

La precipitación de yesos se produce con índices de restricción entre $Q_L/Q_I = 0.40$ y 0.30 . La evaporación en dichas condiciones alcanza rápidamente un estado estacionario en el que puede precipitar yeso indefinidamente. Si bien en el borde de cuenca se pueden estimar ambientes someros, en el centro de cuenca no tenemos criterios para deducir la profundidad. Los dos metros de sulfatos precipitados en el centro de la cuenca pueden equivaler a una potencia mucho mayor en los márgenes de cuenca.

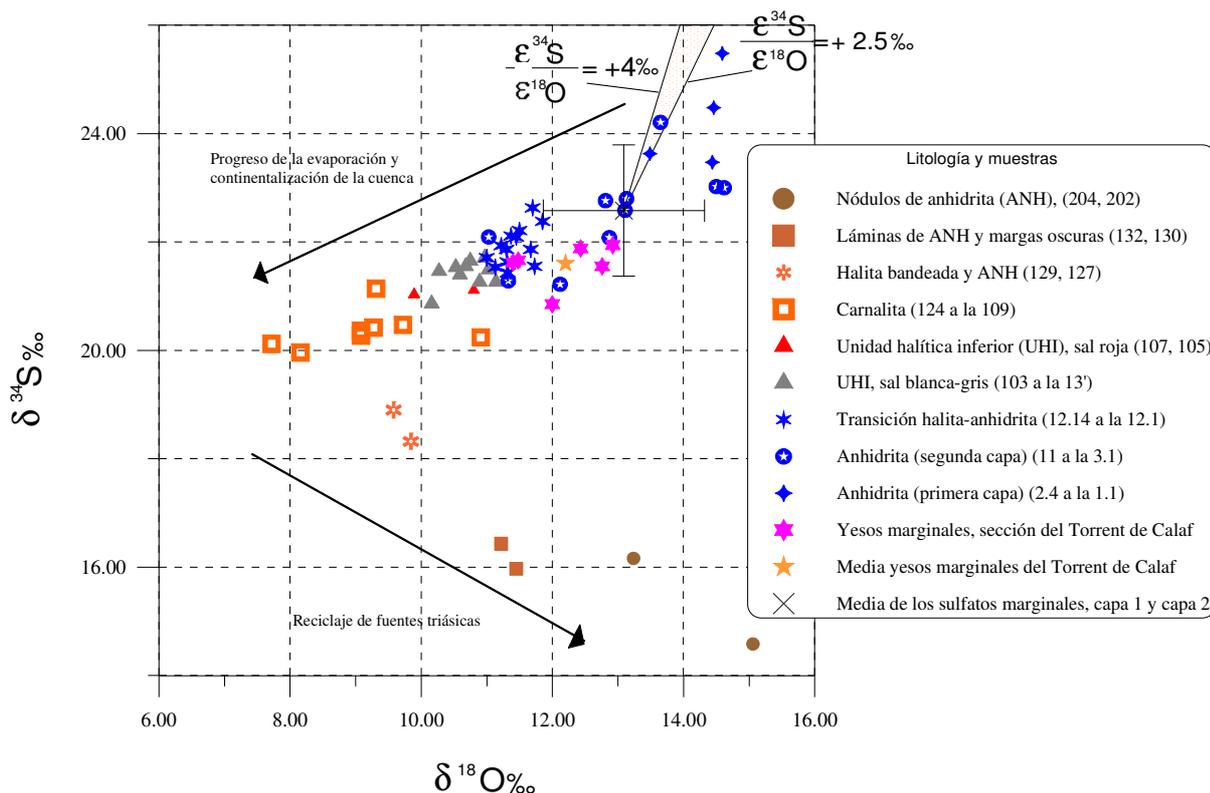


Figura 3-20. Diagrama $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ para los valores analíticos del sondeo Súrria-19 y de la secuencia del Torrent de Calaf. Se han representado también los rangos de enriquecimiento más normales mediante sulfato-reducción bacteriana según Mizutani y Rafter (1973) a partir de la media obtenida para los sulfatos marginales en la sección del Torrent de Calaf.

Tras la precipitación de los 2 m iniciales en el fondo de la cuenca se vuelve a condiciones menos salinas en las que de nuevo la influencia terrígena se hace dominante. Se sedimentan unos 2 m de margas de características similares a las de las margas basales, que no muestran texturas propias de corrientes de turbidez y que muestran, al igual que las margas basales, condiciones anóxicas. Este nivel margoso constituye un evento probablemente general en la zona central de la cuenca, que separa las dos capas principales de sulfatos.

La segunda capa anhidrítica (capa 2) presenta una mayor potencia (9 m) y esta formada principalmente de anhidrita. En su base presenta las mismas características que la capa 1 con alternancia de capas más ricas en sulfatos y margas con abundante presencia de pseudomorfos de yeso. Hacia techo se hace patente una transición hacia la UHI con precipitación de halita entre los sulfatos. En el margen de cuenca, el paso del término yesífero inferior al superior va asociado a una reducción en el volumen y extensión de la cuenca. La presencia de gipsarenitas y brechas yesíferas en el término superior indican la existencia de procesos erosivos que reciclan yesos basales previamente precipitados en puntos más distales de la cuenca. Con los datos actuales, no se puede demostrar la relación entre el término inferior yesífero y la primera capa de anhidrita en el centro de cuenca (capa 1) sin embargo ambas podían ser contemporáneas.

La segunda capa anhidrítica en el centro de la cuenca supone el tránsito hacia unas condiciones de restricción más elevadas que alcanzarán la precipitación de halita. Su evolución (tabla 3-8), basándose en la existencia de dos grupos de valores isotópicos bien diferenciados, se ha dividido en dos partes. El primer grupo, más pesado, corresponde a

muestras más profundas. El segundo, más ligero (figura 3-21), corresponde a la parte superior de la capa. A lo largo de la capa 2 de anhidrita se manifiesta una tendencia general hacia un mayor grado de restricción.

La composición inicial utilizada para la modelización es la misma que al principio de la precipitación de la capa 1 de anhidrita. Los dos metros de margas intermedias indicarían, como se ha dicho anteriormente, una dilución de las salmueras.

Las condiciones para la formación de los primeros metros de la capa 2, pueden lograrse con unas proporciones de recarga $Q_{SW} = 0.50$, $Q_{RW} = 0.50$, $Q_{CA} = 0.007$ similares a las deducidas para la UHI, y un índice de restricción $Q_L/Q_I = 0.30$. La proporción de recarga Q_{RW} representa una porción de agua continental que recicla sulfatos, por lo que se ha introducido dentro de las aguas continentales una $Q_{HW} = 0.20$, que es un agua continental rica en sulfatos. Para simular esta composición se utiliza el análisis de un agua subterránea de los Monegros (ver tabla 2-9), de forma que los aportes continentales son; $Q_{RW} = 0.30 + Q_{HW} = 0.20$. También se utiliza el aporte de una salmuera rica en $CaCl_2$ ($Q_{CA} = 0.007$). La alta concentración de Ca en la base de la UHI indica que, ya durante la precipitación de los yesos, existió un aporte extra de Ca que disminuyó la cantidad total de sulfato disponible. A causa de la precipitación de sulfatos debida a este mecanismo, los resultados analíticos al principio de la precipitación de la halita, tanto para los solutos en las inclusiones fluidas como para el bromo en halita, se adaptan mejor a las predicciones numéricas.

La evolución isotópica calculada (figura 3-21) se adapta a los valores de composición isotópica más bajos para ambos isótopos. Para la modelización del segundo grupo de valores isotópicos, más ligeros, se aumenta la restricción de la cuenca con los mismos índices de recarga ($Q_L/Q_I = 0.30-0.06$). Este aumento en la restricción provoca un pequeño efecto reservorio, obteniéndose nuevamente valores más ligeros, que se mantienen constantes una vez alcanzado el estado estacionario.

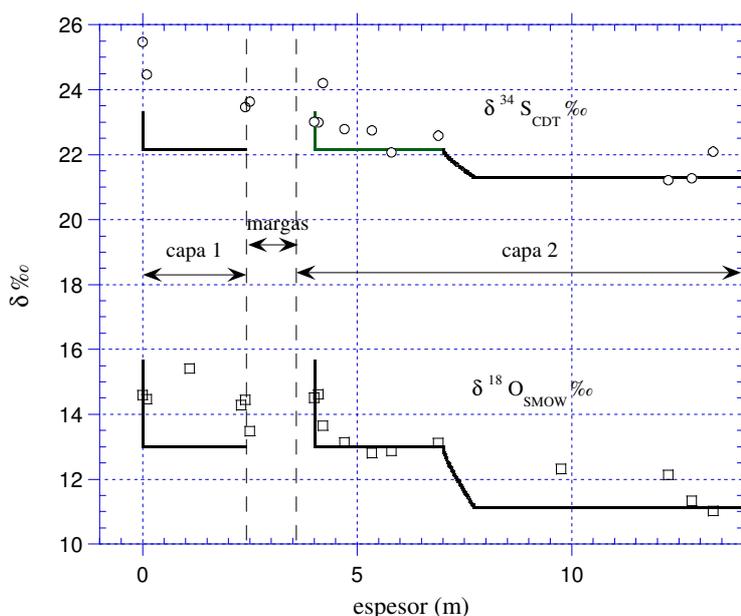


Figura 3-21. Evolución de la composición isotópica en las capas 1 y 2 de anhidrita.

Entre la capa 2 y la UHI hay un pequeño nivel de 20 cm en el que alternan bandas centimétricas de anhidrita y halita. Este nivel ha sido muestreado en detalle para intentar

observar pequeñas variaciones. Sin embargo, no se ha encontrado relación entre la litología observada y los valores isotópicos obtenidos.

3.2.5.2. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la UHI

La evolución isotópica del sulfato durante la precipitación de la halita se determina a partir de los sulfatos accesorios, precipitados conjuntamente con la secuencia halítica. Se han analizado un conjunto de 10 muestras en las halitas blancas-grises, y otras dos en la sal anaranjada de la UHI. Dichos análisis se presentan en la tabla 3-10.

Tabla 3-10. Composiciones isotópicas durante la precipitación de la UHI. Ver figura 3.9 para la situación de las muestras.

Muestra	Prof. (m)	Litofacies	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$
107	672.2	S.Muro (roja)	+21.03	+9.89
105	676.6		+21.11	+10.8
103	679.7	S.Muro (bca.)	+21.46	+10.27
101	684.3		+20.86	+10.16
35	690.9		+21.26	+11.14
30	702.2		+21.26	+10.89
28	710.1		+21.65	+10.75
24	719.9		+21.4	+10.59
20	730.5		+21.53	+10.53
19	733.5		+20.98 +22.09	+11.03
16	746.9		+21.71	+10.97
13'	754.2		+21.55	+10.68

Los rangos obtenidos son de $+22.0 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +20.9$ y $+11.1 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +10.2$ con una media de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} = 21.4 (\pm 0.2)$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} = 10.7 (\pm 0.3)$. Los valores en la halita roja no han sido incluidos ya que forman parte de una unidad litológica diferente.

Para poder explicar la evolución isotópica en esta unidad se parte de unas proporciones de recarga semejantes a las obtenidas en la evolución de la capa 2 de anhidrita. El inicio de la precipitación de halita implica un aumento en la restricción, descenso de nivel y disminución de volumen y superficie de la salmuera en la cuenca, un aumento de los aportes de Ca y, consecuentemente con el descenso de nivel de agua, una reactivación de la erosión de los yesos marginales.

Un escenario de evaporación con índices de $Q_{\text{SW}} = 0.50$, $Q_{\text{RW}} = 0.20$, $Q_{\text{HW}} = 0.30$, $Q_{\text{CA}} = 0.012$ y una restricción progresivamente mayor, entre 0.05 y 0.015, produce una buena simulación de la evolución de solutos e isótopos (figura 3-22). Al igual que para la evolución de solutos, también se diferencian dos partes: una primera en la que la salmuera tiene más Ca y la segunda en la que el SO_4 predomina sobre el Ca. En la segunda mitad de la UHI, con mayor concentración de SO_4 , la cantidad de salmuera Q_{CA} es ligeramente menor ($Q_{\text{CA}} = 0.0092$). La composición isotópica del agua marina es la deducida de los estudios realizados en la subcuenca navarra (Ayora et al., 1995), la del agua de río es la media de los yesos de la

sección del Torrent de Calaf, y la del agua de reciclaje de yesos marginales es la media de valores registrados en la capa 1 y 2 de anhidrita.

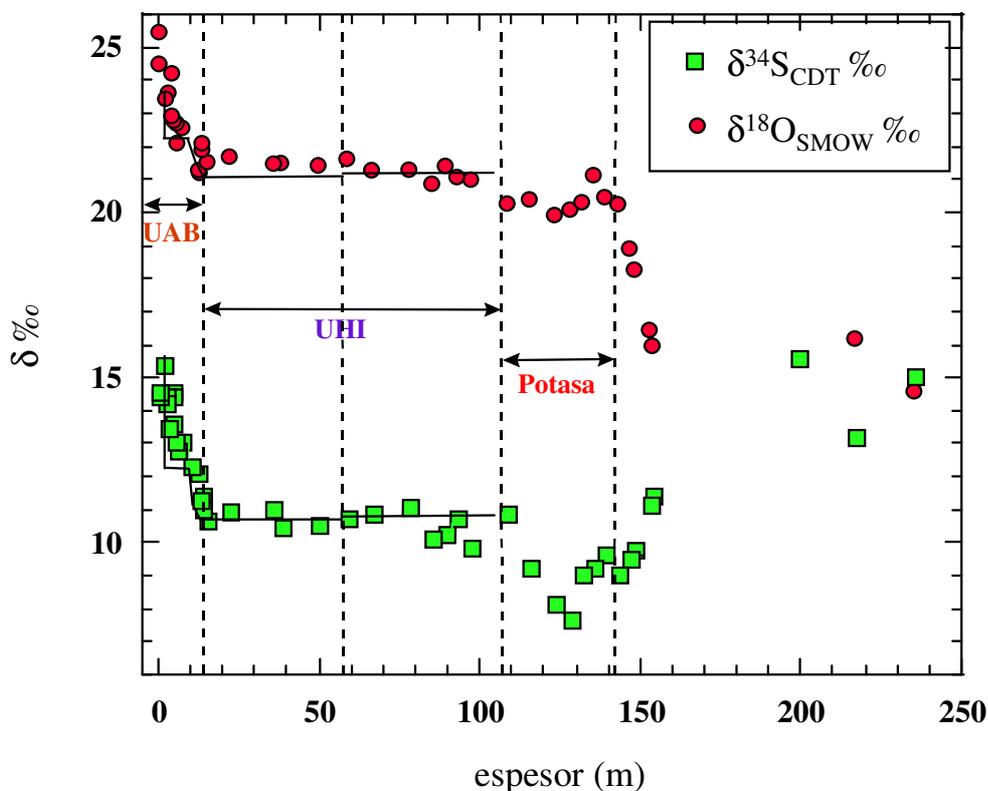


Figura 3-22. Evolución de la composición isotópica durante la precipitación de la UHI.

3.2.5.3. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la potasa

El cambio de ciclicidad de halita gris a anaranjada parece coincidir con un descenso en la $\delta^{18}\text{O}$ que no se ve reflejado en la $\delta^{34}\text{S}$, menos sensible (tabla 3-10). Los valores isotópicos durante la precipitación de silvita no han sido determinados debido a que en dicho material no se ha podido recuperar suficiente cantidad de sulfato como para realizar el análisis isotópico. A partir del escenario propuesto para la precipitación de la silvita, se obtienen unos valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} = +20.9$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} = +9.4$. Estos valores no son muy diferentes a los encontrados a lo largo de la unidad carnalítica (tabla 3-11). Hay que tener en cuenta que el proceso de precipitación de las capas de halita entre silvita, como se discute en el punto 3.1.6.2.4, supone una dilución de la salmuera. Esta dilución, ligada al hecho de la desconexión con el mar, pudo ser la causa de ciertas oscilaciones en los valores isotópicos. A partir de la muestra 119 parece que existe una inflexión en la que tanto $\delta^{34}\text{S}$ como $\delta^{18}\text{O}$ tienden a valores más pesados. Coincidiendo aproximadamente con el fin de la precipitación de la carnalita, se produce un cambio importante en la cuenca en la que la $\delta^{18}\text{O}$ tiende a valores más pesados que $+15\text{‰}$, mientras que el azufre desciende a valores de $+15\text{‰}$. Este brusco cambio está relacionado con la influencia dominante del reciclaje de evaporitas triásicas, de la misma forma que se ve en la subcuenca navarra.

Tabla 3-11. Composiciones isotópicas de los sulfatos intercalados durante la precipitación de carnalita. Para la situación de las muestras ver figura 3-9.

Muestras	Prof. (m)	Litofacies	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$
124	625.7	Carnalita	+20,27	+9,08
123	630	“	+20,47	+9,72
121	633.9	“	+21,14	+9,31
120	637.3	“	+20,36	+9,08
119	640.8	“	+20,12	+7,72
117	645.9	“	+19,96	+8,16
112b	653.5	“	+20,42	+9,27
109	660.5	“	+20,24	+10,91

La modelización realizada para los tramos en los que precipita carnalita, y por encima de la misma, se basa únicamente en los datos isotópicos ya que no se dispone de análisis de inclusiones fluidas en estas litologías por falta de muestras apropiadas.

Tabla 3-12. Composiciones isotópicas de los sulfatos intercalados en anhidritas posteriores a la precipitación de carnalita. n.d.: no hay dato. Para la situación de las muestras ver figura 3-9.

Muestras	Prof. (m)	Litología	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$
204	533.6	nódulos anh	+14.58	+15.06
202	552.7	nódulos anh	+16.16	+13.24
200	570.3	nódulos anh	n.d.	+15.66
132	615.4	anh + margas	+15.97	+11.45
130	616.3	anh + margas	+16.43	+11.22
129	621.3	hal+anh	+18.32	+9.84
127	622.5	hal+anh	+18.9	+9.58

3.3. Comparación general entre las dos subcuencas

La existencia de dos subcuencas en la cuenca Surpirenaica plantea el problema de la relación entre ambas. Tradicionalmente se ha apoyado la continuidad sedimentaria en base a las relaciones mineralógicas, petrológicas y estructurales entre ambas subcuencas (Pueyo, 1975a; Puigdefàbregas, 1975; Rosell, 1983; Ortí et al., 1985; Sáez et al., 1991). Sin embargo, todavía no se dispone de datos directos de sondeos que demuestren la continuidad de las secuencias evaporíticas desde la subcuenca catalana a la navarra. Los datos más occidentales corresponden a los sondeos realizados en las cercanías de Monzón y Huesca. En este último (Gil Rincón, 1998) diferencia un Eoceno marino formado por unos 125 m de halitas y anhidritas por debajo de la potente formación yesos de Barbastro. Entre Huesca y Sangüesa no existen datos y la correlación es difícil teniendo en cuenta la diferencia de espesores en ambas subcuencas. Por lo tanto resulta imposible conocer, por el momento, si existieron barreras paleogeográficas o umbrales entre ambas subcuencas o si por el contrario la comunicación entre ambas era más abierta. En esta memoria se aportan nuevos datos geoquímicos que pueden arrojar más luz en lo que se refiere a la interrelación entre ambas subcuencas.

Desde los primeros estudios, una de las primeras diferencias que llama la atención es la extensión y potencia de las formaciones evaporíticas en ambas subcuencas. La subcuenca catalana presenta una mayor extensión en todas sus unidades y una mayor potencia en las

anhidritas basales, UHI y potasa. Sin embargo, el desarrollo de la UHS, muy importante en la subcuenca navarra, no tiene prácticamente desarrollo en la subcuenca catalana. Se puede deducir al menos, que los últimos estadios de la evolución evaporítica son diferentes en ambas cuencas. Esto es compatible con la colmatación de las cuencas y su compartimentación, ya en un ambiente continental.

En lo que se refiere a la mineralogía destaca la abundancia de polihalita en el sondeo de Biurrun, mientras que en el sondeo Súrria-19, la anhidrita es el sulfato más abundante y la polihalita sólo se encuentra en la parte superior de la UHI. Ortí et al. (1985) también encuentran diferencias en la distribución de sulfatos accesorios, existiendo en general anhidrita como único sulfato en los márgenes de la cuenca navarra. García-Veigas (1993) interpreta la polihalita en el sondeo de Biurrun, como un mineral diagenético temprano formado a partir de las salmueras residuales presentes en la porosidad entre halita o como reemplazamiento de anhidrita.

A partir de datos bibliográficos previos y de los obtenidos para esta memoria se pueden distinguir dos zonas bien diferenciadas en función del origen de los solutos.

A) Tramo evaporítico de origen marino. Comprende las UAB y UHI en ambas subcuencas. Durante la precipitación de estas unidades el aporte principal de solutos fue marino como muestra la evolución de solutos encontrada en las inclusiones fluidas. Sin embargo existen ciertas diferencias entre ambas subcuencas a nivel de los solutos mayoritarios. La más destacada es la presencia de Ca en los primeros 44 m de la UHI en la subcuenca catalana, mientras que en Biurrun el Ca siempre se encuentra por debajo del límite de detección. En Súrria, por encima de los 44 m el Ca disminuye su concentración por debajo del límite de detección y el SO_4 es detectado, aumentando ligeramente su concentración según avanza la evaporación aunque, generalmente, con concentraciones de SO_4 inferiores a las encontradas en Biurrun. Sólo en las muestras previas a la precipitación de silvita la concentración de SO_4 en ambas cuencas alcanza valores semejantes.

La evolución de Na y Mg también muestra ciertas diferencias. En el sondeo Súrria-19 la concentración de Mg se mantiene a niveles muy bajos hasta que no se produce el cambio de ciclicidad observado en la parte superior de la UHI. En Biurrun sin embargo la concentración de Mg parece aumentar de forma más progresiva durante toda la UHI. El Na sigue una evolución contraria al Mg, con valores en general más altos en Súrria que en Biurrun y también el mismo cambio brusco al entrar en la parte superior de la UHI.

En cuanto al K sólo destacar concentraciones menores en Súrria que en Biurrun que finalmente son semejantes al llegar a las últimas muestras previas a la precipitación de silvita.

Las evoluciones de las salmueras atrapadas en las inclusiones fluidas así como los modelos numéricos muestran una mayor influencia de aportes continentales en la subcuenca catalana. La situación más alejada de la cuenca con respecto a los aportes marinos y una influencia fluvial importante, como lo demuestran los sistemas deltaicos instalados alrededor de la cuenca, debieron ser los responsables de la mayor influencia continental. Por otra parte durante los primeros 44 m de la UHI en Súrria, las salmueras son diferentes mientras que por encima de los 44 m, las salmueras de Súrria, son semejantes a las analizadas en la base de la UHI de Biurrun. En Biurrun las salmueras evolucionan rápidamente mientras en Súrria permanecen con concentraciones constantes hasta que no se produce el cambio de ciclicidad.

La concentración de bromo en halita muestra un comportamiento diferente en la base de la UHI en ambas subcuencas para posteriormente presentar una evolución muy semejante. Los primeros 10 m de la UHI en Súrria presentan concentraciones muy bajas (< 20 ppm) que posiblemente se deban a fenómenos de disolución-precipitación diagenéticos. Las muestras posteriores presentan concentraciones entre 43 ppm (SU-14) y 51 ppm (SU-17). Por encima de la muestra SU-17, los valores ascienden hasta 131 ppm, valor registrado antes del cambio de ciclicidad. En la parte superior de la UHI se produce un notable ascenso hasta 220 ppm, antes de la primera silvita. En Biurrun, sin embargo, la primera muestra analizada presenta un valor elevado de 104 ppm (García-Veigas, 1993, muestra 436.2) seguida inmediatamente de valores más bajos de 50 y 58 ppm (García-Veigas, 1993, muestras 436 y 433). Por encima de estos últimos valores la concentración también aumenta con valores ligeramente superiores a los registrados en Súrria, lo que está de acuerdo con la mayor influencia marina detectada en la secuencia de la subcuenca navarra.

Ortí et al. (1985) especialmente para el caso de la subcuenca navarra, y basándose principalmente en los contenidos Br en la halita, discuten el mecanismo de formación de la UHI proponiendo dos modelos. A) Acumulación vertical de capas que horizontalmente son equivalentes en edad pero que muestran importantes gradientes de salinidad. B) Precipitación de capas de extensión lateral reducida dispuestas de forma centrípeta y progresivamente más modernas hacia el centro de la cuenca (Ortí et al., 1985, ver figura 7). Es precisamente esta última posibilidad la que se favorece debido a la poca continuidad de las diferentes capas tanto en la subcuenca navarra como catalana.

En cuanto a la profundidad de la cuenca, la ausencia de texturas tipo *chevron* en la halita o de texturas de desecación, tanto en la subcuenca navarra como en la catalana, indican la posibilidad de una salmuera relativamente profunda.

Los valores $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (figura 3-23) son generalmente algo más pesados en Súrria. En la unidad anhidrítica basal son varias unidades de delta más pesados pero ello es atribuible a fenómenos locales de sulfato reducción bacteriana, que también se detectan en Navarra a menor escala. En la UHI, los valores isotópicos son, en promedio, +1.25‰, para ambos isótopos, más pesados en Súrria que en Biurrun. Esta diferencia entre ambas subcuencas se atribuye a la mayor influencia continental existente en la subcuenca catalana y el consecuente reciclaje de yesos marginales.

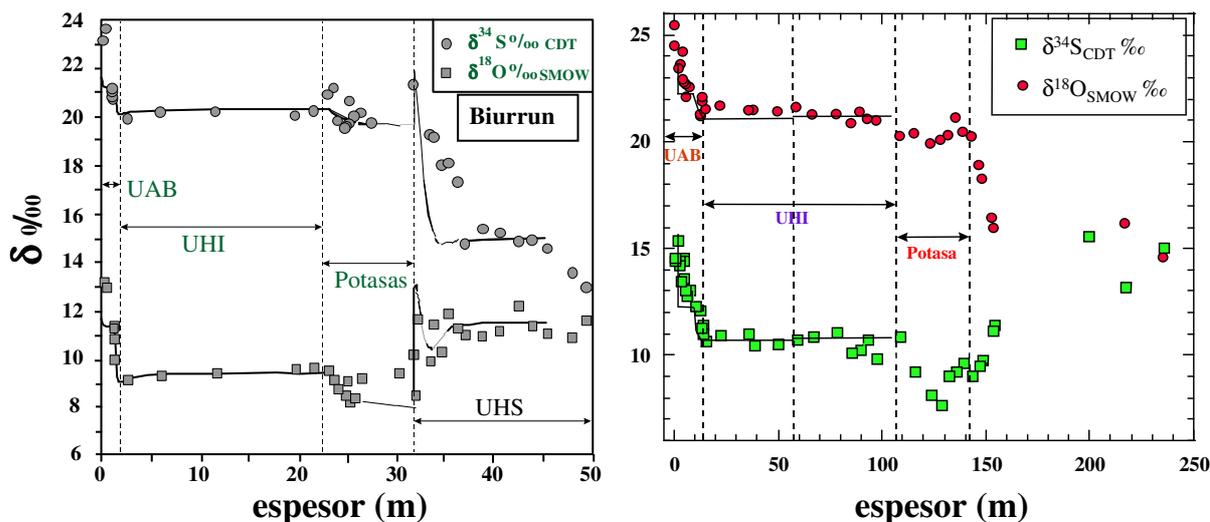


Figura 3-23. Evolución isotópica comparada para las subcuencas catalana y navarra.

B) Tramo evaporítico de origen predominante continental. El cierre de la cuenca a la mayoría o totalidad de aportes marinos se refleja de la misma forma en ambas subcuencas con una disminución en el volumen de la cuenca, cambio de ciclicidad, incremento rápido en la concentración de Mg y bromo, y ligero descenso de las composiciones isotópicas. Durante la precipitación de la potasa ambas cuencas evolucionan de forma semejante pero posteriormente ambas adquieren un comportamiento diferente. En Biurrun precipita una potente serie de halita (UHS) mientras en Súrria la precipitación evaporítica prácticamente cesa dejando paso a las areniscas rojizas de los abanicos terminales de la formación Súrria y a la precipitación esporádica de anhidrita nodular en un ambiente tipo *playa lake*. En Biurrun, las salmueras procedentes de las halitas de la UHS muestran composición de origen continental (García-Veigas, 1993; Ayora et al., 1994a). La evolución isotópica durante la precipitación de las potasas, UHS y materiales posteriores también indica la desconexión de los aportes marinos. Los sulfatos presentes entre la potasa tienen composiciones isotópicas similares en ambos depocentros. Posteriormente a las potasas, en ambas cuencas se observa una tendencia hacia valores mucho más ligeros, en ambos isótopos, hecho que se atribuye a la concentración del reciclaje de evaporitas triásicas.

A partir de los datos experimentales y diversos modelos numéricos planteados para ambas subcuencas se han observado importantes diferencias durante la precipitación de la UHI. La subcuenca catalana tuvo una mayor influencia continental y una menor restricción, lo cual permitió que las concentraciones no aumentasen de la misma forma que en Biurrun, y que incluso hubiese periodos de ligera dilución de la salmuera. Dentro de la mayor influencia continental resalta la entrada de aguas procedentes del reciclaje de los yesos marginales, que condiciona las composiciones isotópicas más pesadas respecto a Biurrun. El depocentro Navarro debió evolucionar con una mayor influencia marina y de una forma más progresiva hacia estados de evaporación más avanzados.

A partir de los datos geoquímicos disponibles en esta memoria no se puede deducir la existencia de diacronismo entre ambas cuencas, pero sí que las salmueras y las recargas de ambas cuencas eran diferentes. A partir de estos datos son dos los escenarios que parecen más probables:

• La subcuenca catalana es ligeramente anterior a la subcuenca navarra (figura 3-24, siguiendo la sucesión A, B', B'', C y D). La alta tasa de sedimentación de las formaciones evaporíticas (Braitsch, 1971) hace que en cuestión de pocos miles de años puedan precipitar importantes secuencias. La secuencia evaporítica catalana precipita en una cuenca mayor que se va colmatando. La comunicación con mar abierto hacia el O posiblemente queda restringida en la zona aragonesa, debido al emplazamiento de los mantos pirenaicos. La precipitación en la subcuenca navarra empieza cuando la precipitación en Cataluña se encuentra ya avanzada o finalizando, el avance de los mantos pirenaicos en la zona navarra produce la diferenciación de la cuenca navarra y posiblemente también provoca la restricción de la comunicación con mar abierto necesaria para la formación de la secuencia evaporítica navarra.

• Ambas son contemporáneas pero diferenciadas a partir de una cuenca mayor (figura 3-24, siguiendo la sucesión A, B, C, D). Las dos cuencas evolucionan de forma contemporánea pero se individualizan en sus últimos estadios de evolución.

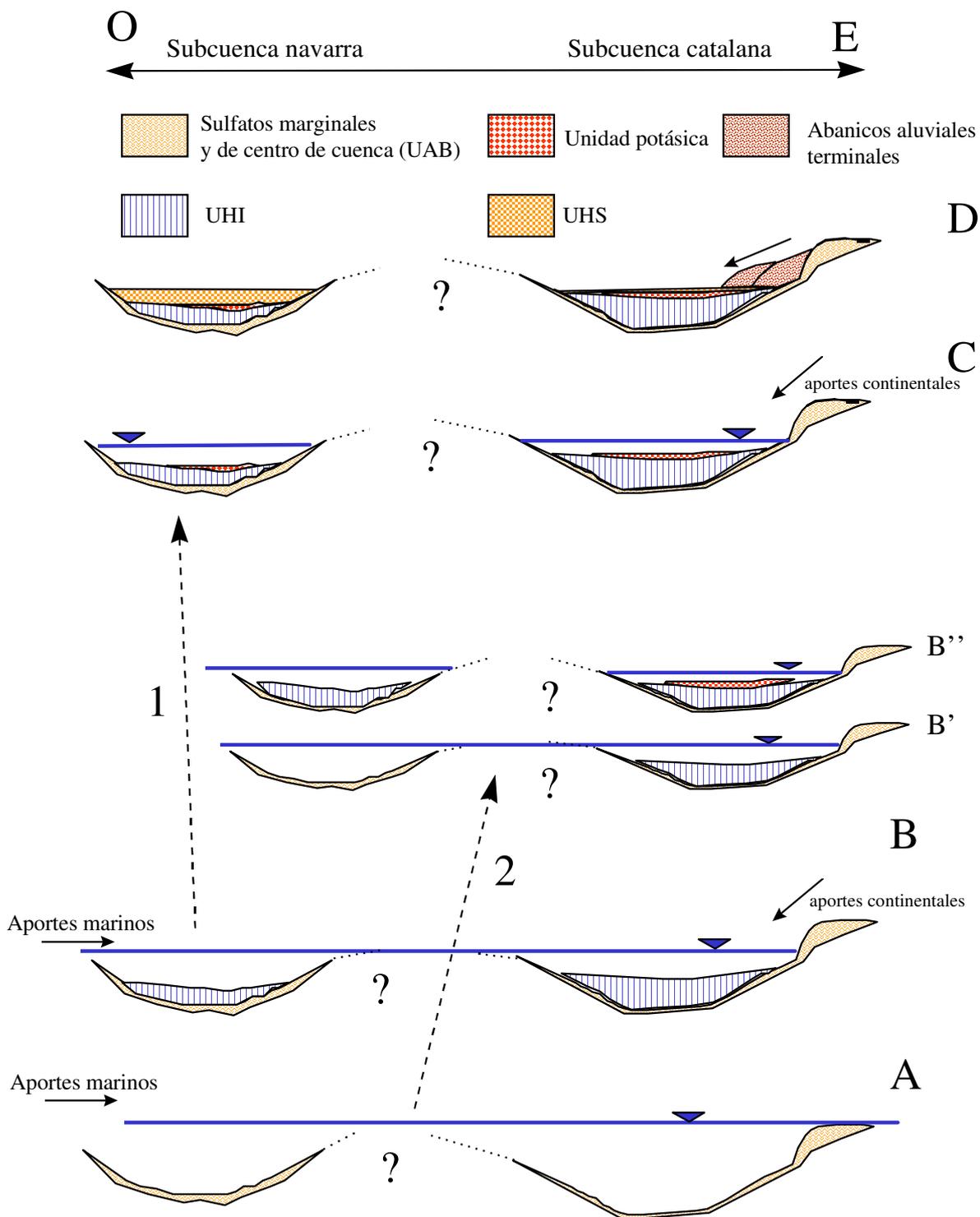


Figura 3-4. Esquema representado dos posibilidades de evolución de la cuenca Surpirenaica compatibles con los datos geoquímicos obtenidos en esta memoria. 1) evolución general suponiendo que ambas subcuencas son completamente contemporáneas, 2) suponiendo que la subcuenca catalana es ligeramente anterior a la subcuenca navarra.

3.4. Conclusiones

- Las zonas estériles descritas en la mina de Subiza son cuerpos de orden métrico y forma lenticular en las que las capas de silvita desaparecen. Generalmente se encuentran en la base de la unidad potásica y en las zonas marginales del depósito, en donde las capas de potasa muestran potencia reducida respecto a la zona central y el descenso en el contenido en bromo de la halita.
- Según la interpretación realizada, las zonas estériles se formaron por procesos sinsedimentarios. La actividad tectónica provocó inestabilidades y deslizamientos gravitacionales en los materiales de la UHI formando montículos. Los montículos y el grosor de la salmuera de la que precipitó la silvita debieron tener un espesor del mismo orden por lo que la silvita no precipitó sobre los montículos. Esta interpretación está apoyada por: a) la morfología de las capas de silvita sobreponiéndose a las zonas estériles, b) la continuidad de las características petrográficas y mineralógicas de la UHI, unidad silvítica y zonas estériles. c) la composición rica en Mg-K-Cl de las inclusiones fluidas de las zonas estériles opuesta a las concentraciones ricas en Na-Cl esperadas en salmueras formadas a partir de procesos postdeposicionales.
- La falta de silvita en las zonas estériles se interpreta que fue el resultado de la presencia de dos salmueras estratificadas y separadas por densidad. La silvita se formó a partir de la salmuera inferior que debió tener espesor del orden de un metro como se deduce del tamaño de los montículos. Halita y sulfatos precipitaron de la salmuera superior formando capas continuas que cubrieron los montículos.
- La hipótesis de la desecación de una cuenca cerrada única con una salmuera de hasta 60 m de profundidad queda descartada y se sugiere la existencia de una subcuenca abierta a cuencas en las que precipita halita. Un régimen abierto en el que la evaporación en las zonas menos profundas genera salmueras densas que al descender a zonas más profundas se enfrían precipitando silvita.
- La subcuenca catalana ha sido estudiada en el sondeo Súria-19. Presenta unas litofacies, mineralogía y petrografía muy semejantes a las de la subcuenca navarra, siendo la diferencia más notable a nivel mineralógico la presencia abundante de anhidrita en toda la secuencia halítica del sondeo catalán y la presencia local de celestina en la parte basal de la UHI.
- La evolución en la concentración de bromo en halita para el sondeo Súria-19 es ascendente desde valores en la base del orden de 15-20 ppm a 220 ppm antes de la primera capa de silvita. Los bajos contenidos en la base se explican por fenómenos de disolución-precipitación parcial.
- La concentración de las salmueras analizadas presentan una evolución de Na, Mg y Cl muy constante durante la mayor parte de la UHI. El SO_4 y el Ca muestran evoluciones contrarias. Hay que destacar la abundancia de calcio en los primeros 40 m de la UHI detectándose mediante Cryo-SEM-EDS. El K muestra un incremento en su concentración a lo largo de toda la UHI.

- De los modelos numéricos y datos experimentales de las inclusiones fluidas se concluye que la UHI precipitó en una cuenca cuyos aportes fueron del orden de $Q_{SW} = 0.80-0.50$ y $Q_{RW} = 0.20-0.50$ con un aporte en calcio producido por procesos de dolomitización en la propia cuenca y aportes de salmueras ricas en Ca cuya entrada en la cuenca pudo ser causadas por la actividad tectónica.
- Los valores isotópicos ($\delta^{34}S$ y $\delta^{18}O$) analizados en el sondeo Súrria-19 presentan valores entorno a +1.5‰ más pesados que en el sondeo de Biurrun. La mayor influencia del reciclaje de los yesos marginales pone de manifiesto que la influencia continental deducida de las I.F. puede refinarse mejor teniendo en cuenta los datos isotópicos, obteniéndose proporciones de recarga del orden de $Q_{SW} = 0.50$ y $Q_{RW} = 0.50$.
- A partir de los datos isotópicos en la subcuenca catalana, se deduce la misma composición isotópica del océano Eoceno superior, que la deducida a partir del sondeo de Biurrun de $\delta^{34}S_{SW} = 20.0 (\pm 0.4)$ $\delta^{18}O_{SW} = 8.7 (\pm 0.6)$.
- La diferencia en la evolución de las concentraciones de las salmueras entre el sondeo de Biurrun y el de Súrria-19 pone de manifiesto ciertas diferencias, confirmadas por la evolución isotópica. La mayor influencia continental en Súrria respecto a Biurrun queda probada.

Lámina 3-1:

Facies del sondeo de Biurrun y muestras de galería (Subiza)

3-1, A.- Fragmento de anhidrita basal (UAB) en contacto con la UHI (sal de muro) en el sondeo de Biurrun (BI-437.5). La anhidrita presenta una litofacies bandeada, correspondiendo la parte más clara a intercalaciones carbonatadas. Fotografía original de García-Veigas [, 1993 #99].

3-1, B.- Fragmento de la UHI en el sondeo de Biurrun (BI-425.5). Se puede observar el bandeado característico que presenta intercalaciones de niveles más claros de halita con otros más oscuros que contienen una mayor proporción de sulfatos, carbonatos y arcillas. También pueden verse los núcleos de los cristales de halita generalmente con un color lechoso (*cloudy halite*) y que corresponden a cristales con texturas tipo *hopper* ricos en inclusiones fluidas. Fotografía original de García-Veigas [, 1993 #99].

3-1, C.- Fragmento de la UHS (sal de techo) en el sondeo de Biurrun (BI-389.5). En la fotografía se aprecian las dos litofacies principales de esta unidad, muy semejantes a las encontradas en la UHI, con bandas de halita clara (*clear halite*) sin inclusiones, en el centro de la fotografía, y halita con inclusiones (*cloudy halite*) hacia ambos extremos de la fotografía. Fotografía original de García-Veigas [, 1993 #99].

3-1, D.- Fragmento de una capa de halita en el límite con una zona estéril, muestra de galería (EN-103-A) procedente del sector SO de la mina de Subiza (Navarra). La fotografía muestra el típico aspecto lechoso de la halita rica en inclusiones fluidas (*cloudy halite*). En este caso esta halita se encuentra en el lugar que correspondería a una capa de silvita. En la base de la fotografía y en color rojo puede apreciarse una pequeña cantidad de silvita dispersa. Para ver la posición de la muestra respecto a la zona estéril ver Fig. 3-5.

3-1, E.- Fragmento de una muestra de galería (EN-102) procedente del sector SO de la mina de Subiza (Navarra). Esta fotografía muestra la litofacies bandeada en el área donde las capas de silvita se acuñan y desaparecen al acercarse a una zona estéril.

3-1, F.- Fragmento de una muestra de galería (EN-301) procedente del sector SO de la mina de Subiza (Navarra). En la fotografía puede observarse la litofacies bandeada en la unidad silvínica con un nivel de arcillas en la base, halita sin inclusiones (*clear halite*) en color anaranjado, un nivel milimétrico de polihalita situado en techo de la halita y antes del siguiente nivel de arcillas, halita con inclusiones y la silvita cuya base irregular se adapta al relieve dejado por la halita con inclusiones.

Lámina 3-1:

Facies del sondeo de Biurrun y muestras de galería (Subiza)

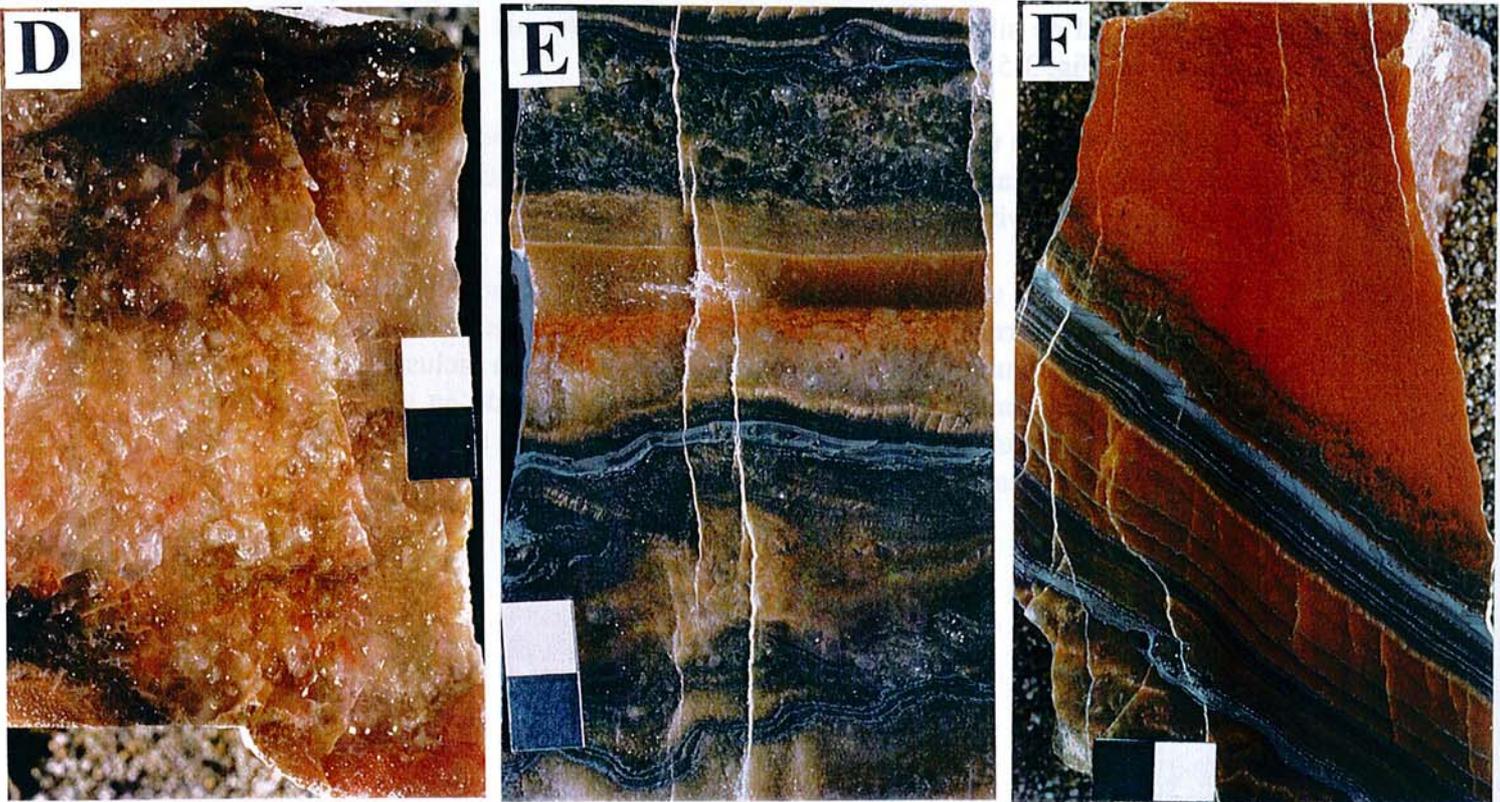
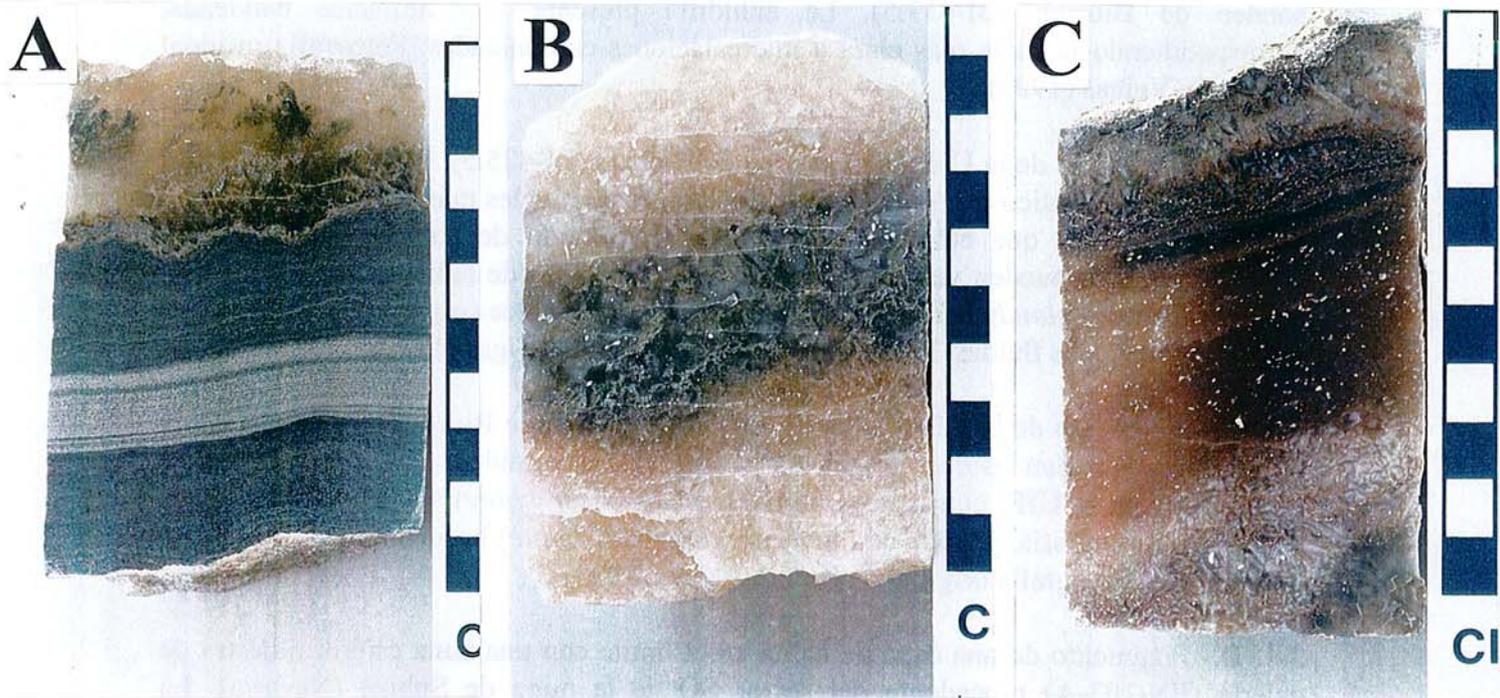


Lámina 3-2:

Petrografía de las litofacies relacionadas con las zonas estériles (Subiza)

3-2, A.- Aspecto microscópico de la halita clara correspondiente a la muestra EN-103 (1) de la mina de Subiza en una zona estéril (ver situación de las muestras Fig. 3-5). Pueden observarse restos de bandeados de inclusiones fluidas primarias en el centro de los cristales en una capa de halita clara. La barra de la escala representa 0.5 mm.

3-2, B.- Aspecto microscópico de la halita con polihalita relleno de los huecos de la porosidad, correspondiente a la muestra EN-204, situada en el centro de una zona estéril. La barra de la escala representa 3 mm.

3-2, C.- Aspecto microscópico de las bandas de arcilla en la muestra EN-403 situada entre las halitas de la unidad silvínica. La barra de la escala representa 3 mm.

3-2, D y E.- Aspecto microscópico de las capas de silvita en la muestra EN-302. Puede observarse como la silvita se encuentra a modo de cemento entre los cristales ehedrales/subehedrales de halita. La barra en la fotografía D representa 1 mm, en la fotografía E, 0.5 mm.

3-2, F.- Aspecto microscópico de la relación silvita-halita en la capa de silvita cortada por la muestra EN-103, situada en el extremo más delgado de una capa de silvita en contacto con la zona estéril. La barra de la escala representa 0.5 mm.

Lámina 3-2:

Petrografía de las litofacies relacionadas con las zonas estériles (Subiza)

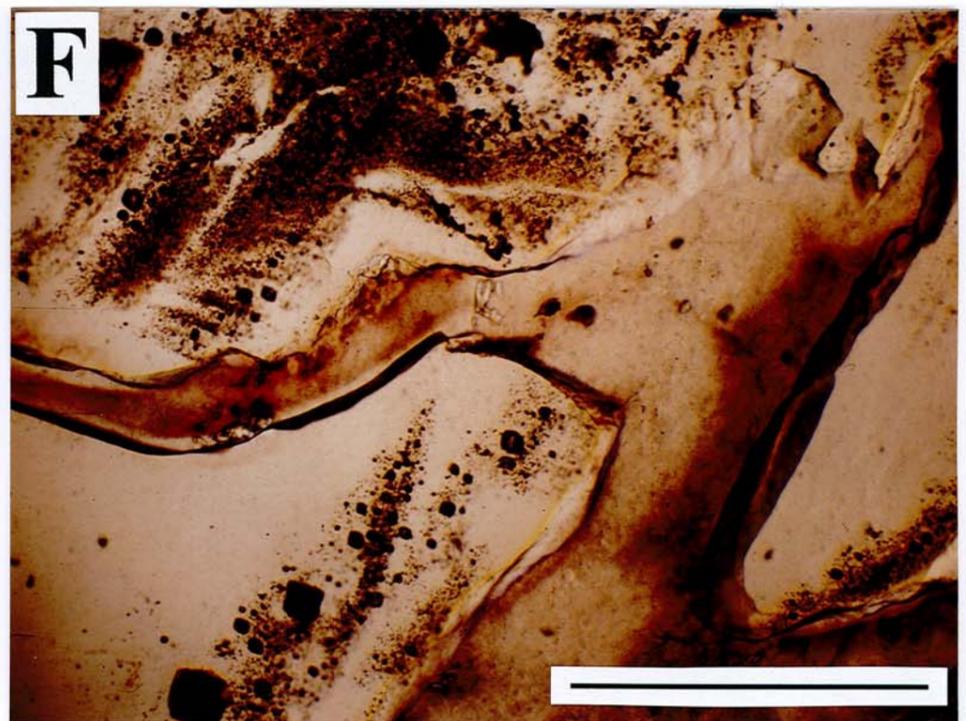
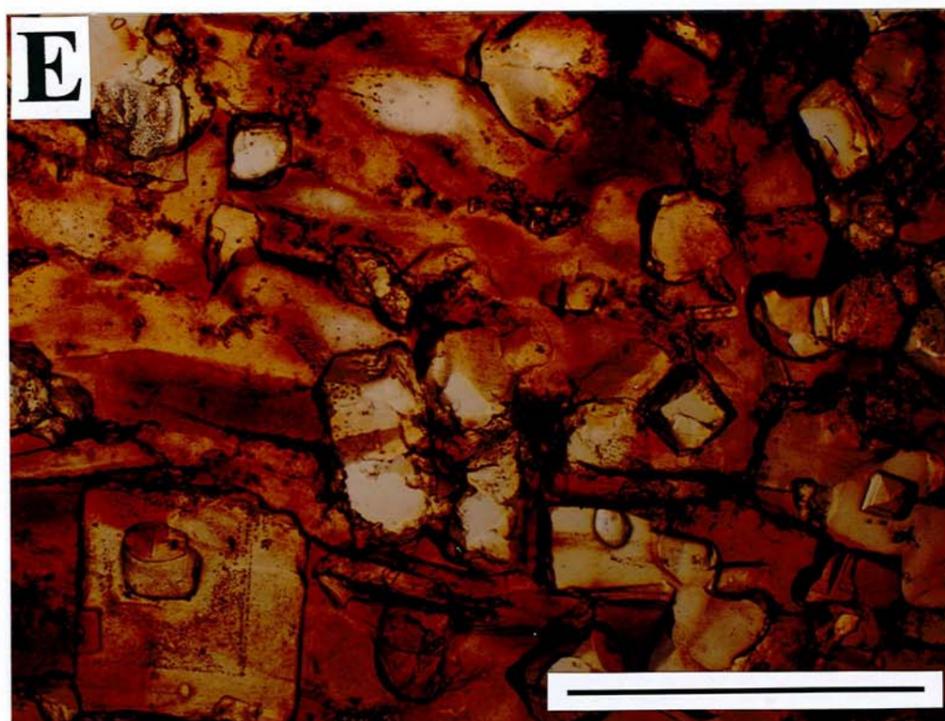
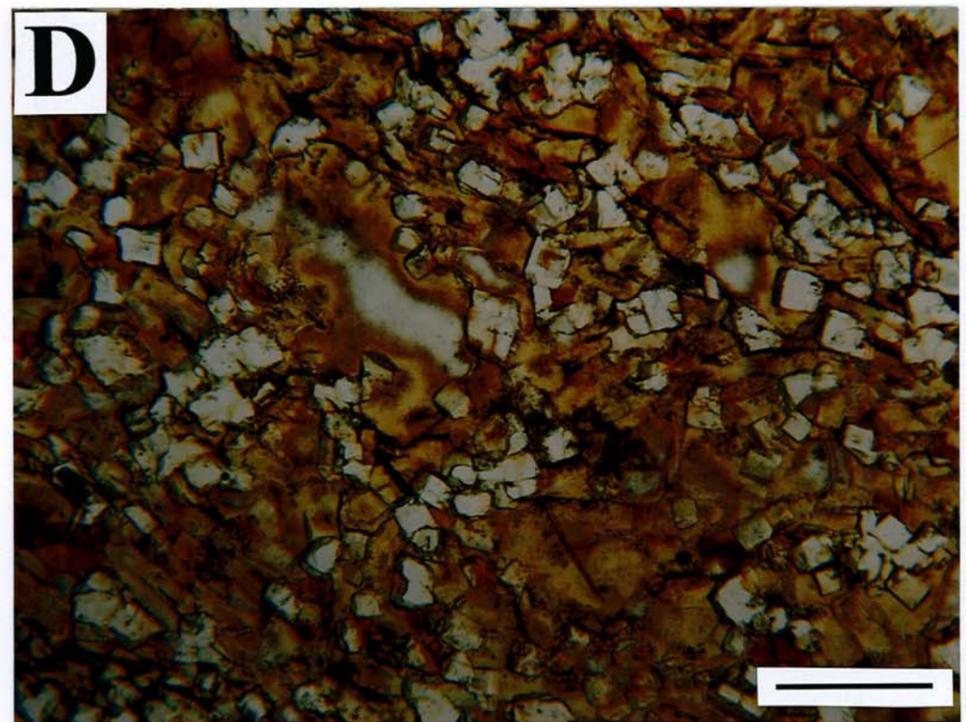
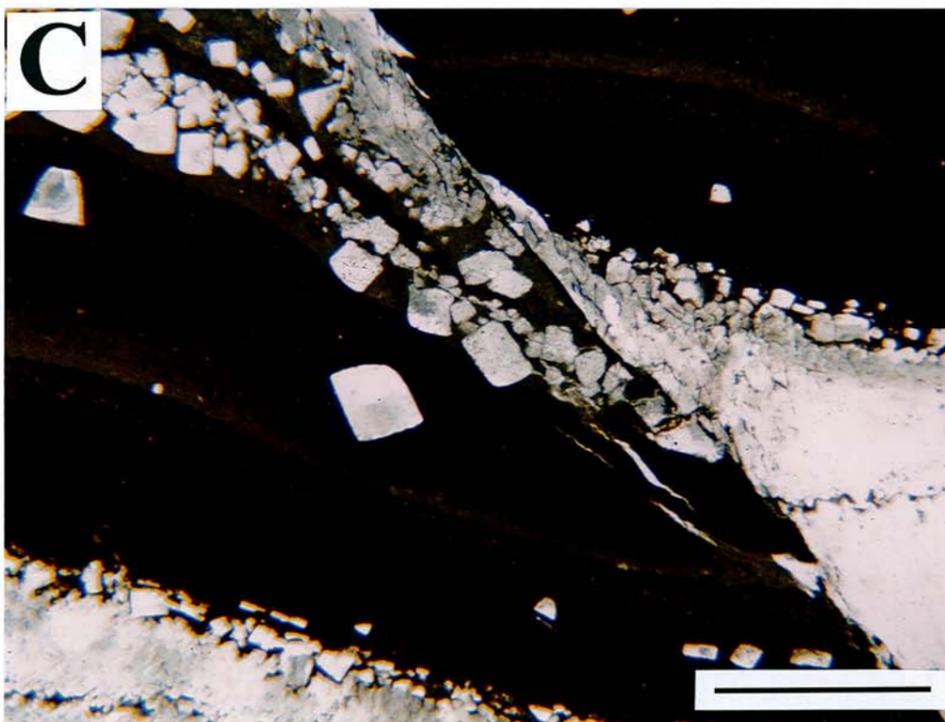
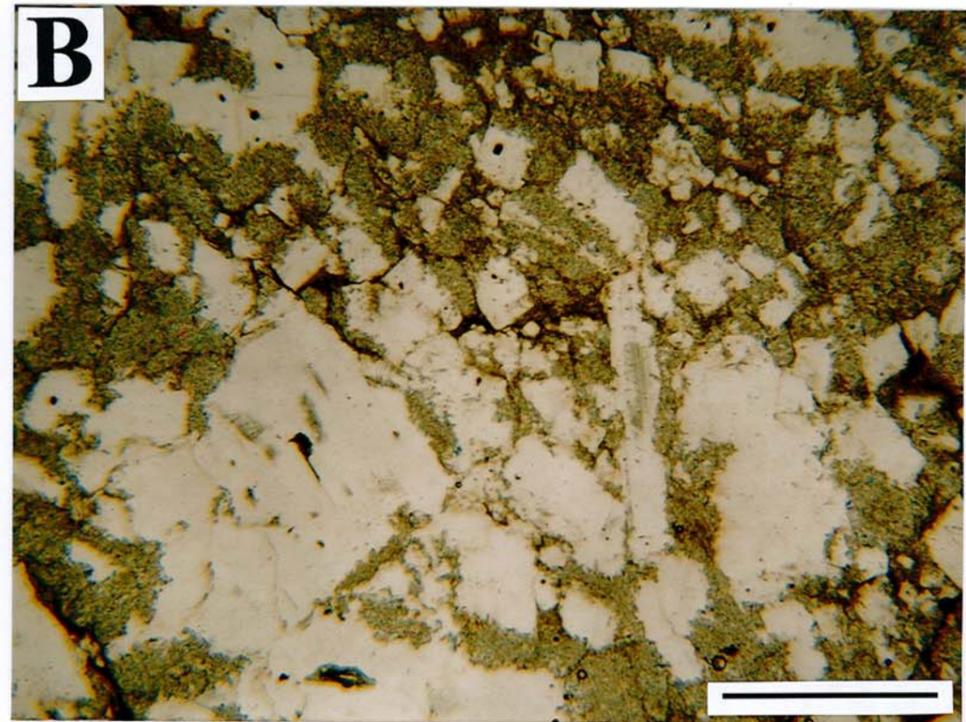
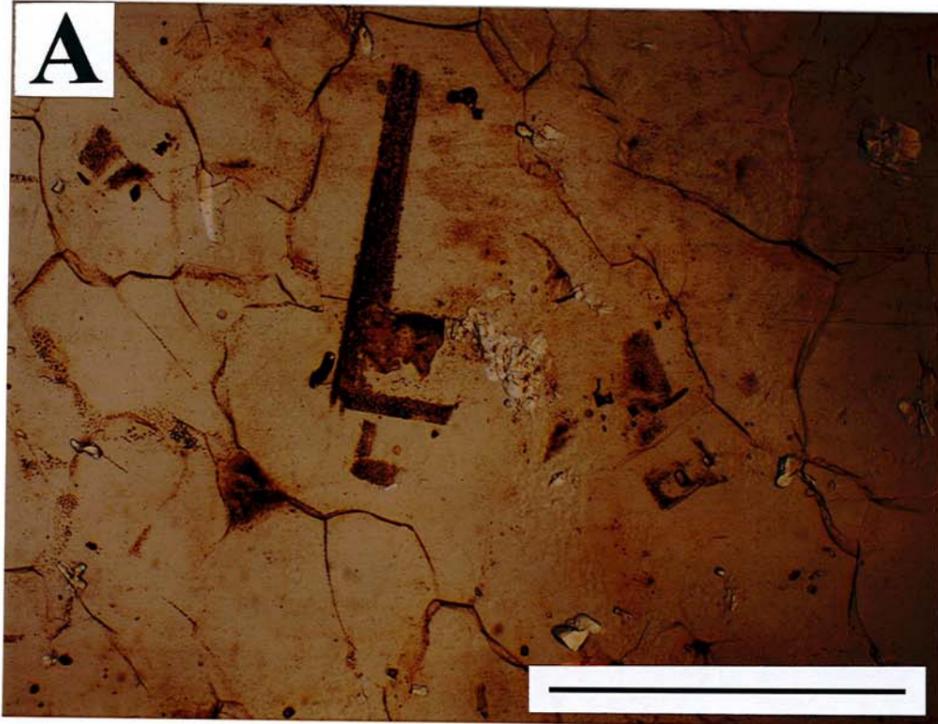


Lámina 3-3:

Petrografía del sondeo Suria 19 (Unidad anhidrítica basal)

3-3, A.- Aspecto microscópico con nícoles paralelos de la anhidrita en la capa 1 (UAB) del sondeo Suria 19 (SU-19-2(5)). Los cristales son pseudomorfos de yeso selenítico y se encuentran dispersos entre una matriz margosa con abundancia de carbonatos. En la esquina superior derecha de la fotografía puede apreciarse un nivel más oscuro en el que predominan los materiales arcillosos. La barra de la escala representa 3mm.

3-3, B.- Aspecto microscópico con nícoles paralelos de la anhidrita en la capa 1 (UAB) del sondeo Suria 19 (SU-19-2 (4)). En la parte basal de la UAB (capa 1) las capas de anhidrita llegan a presentar un aspecto bandeado con una alternancia de anhidrita y materiales arcillosos. En ocasiones las capas anhidríticas parecen cortadas por lo que pueden ser superficies de disolución. Entre las capas de anhidrita abundan los materiales arcillosos y cristales de anhidrita en los que puede observarse mejor la morfología original de los cristales de yeso. La barra de la escala representa 3mm.

3-3, C.- Aspecto microscópico con nícoles cruzados de la anhidrita en la capa 2 (UAB) del sondeo Suria 19 (SU-19-5 (9)). En el techo de algunas capas de anhidrita puede observarse los cristales de anhidrita pseudomorfos de yeso selenítico esto parece indicar el crecimiento del yeso desde el fondo hacia la superficie. La barra de la escala representa 1 mm.

3-3, D y E.- Aspecto microscópico con nícoles cruzados de la anhidrita en la capa 1 (UAB) del sondeo Suria 19 (SU-19-4 (7)). Puede verse la morfología radial de los cristales de anhidrítica. El color negro en ambas fotografías pertenece a la pirita que muestra un crecimiento de tipo framboidal. Las barras de escala en ambas fotografías representan 1mm.

3-3, F.- Aspecto microscópico con nícoles cruzados de un cristal de pirita pseudomorfo de yeso selenítico en la capa 1 (UAB) del sondeo Suria 19 (SU-19-4 (6)). El yeso debió ser el sulfato precipitado originalmente, importantes procesos de sulfato-reducción bacteriana provocaron la precipitación de pirita a costa del yeso original. Posteriores procesos diagenéticos transformaron los restos de yeso del centro del cristal en anhidrita. La barra de escala representa 1mm.

Lámina 3-3:

Petrografía del sondeo Suria 19 (Unidad anhidrítica basal)

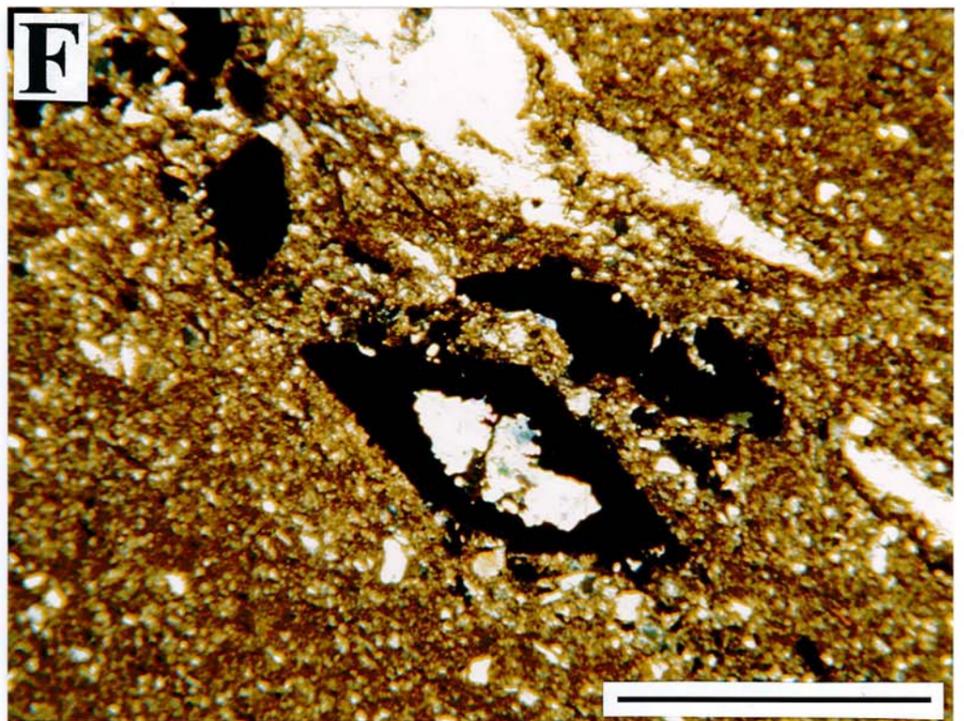
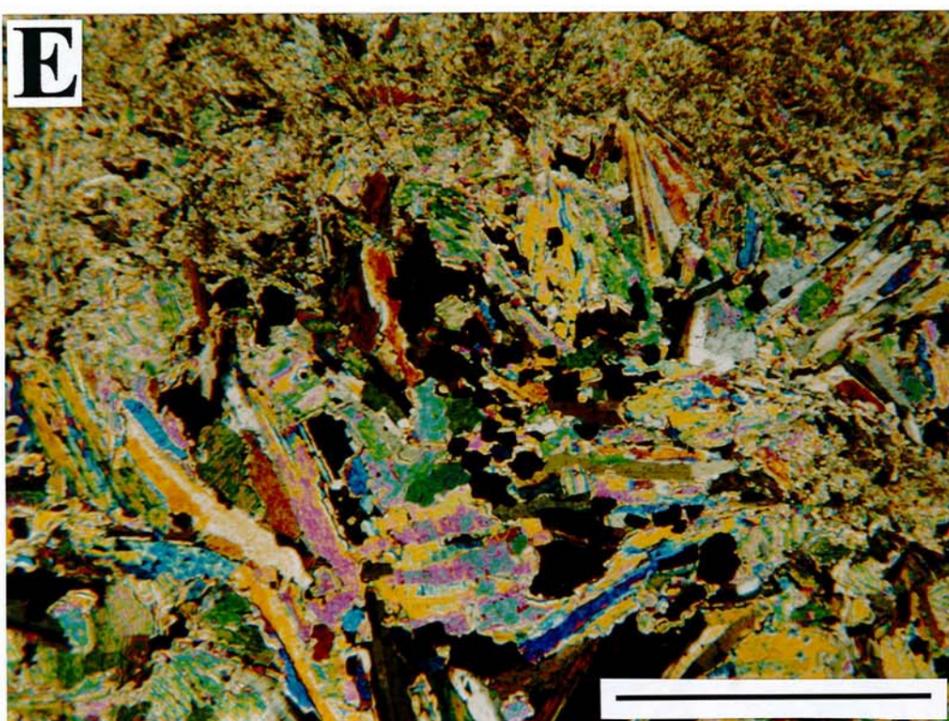
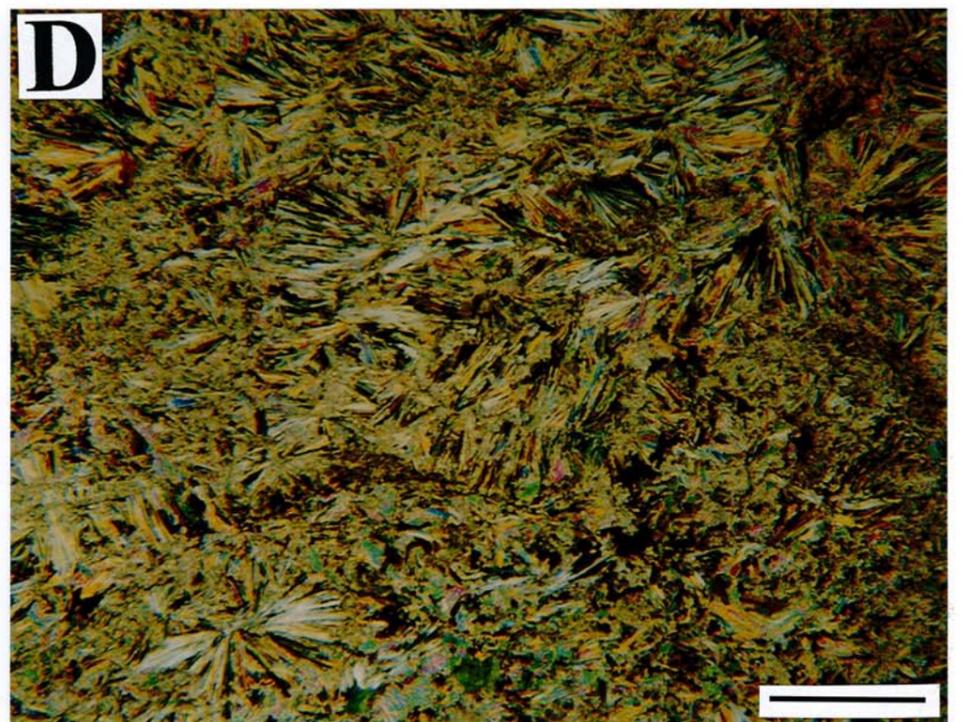
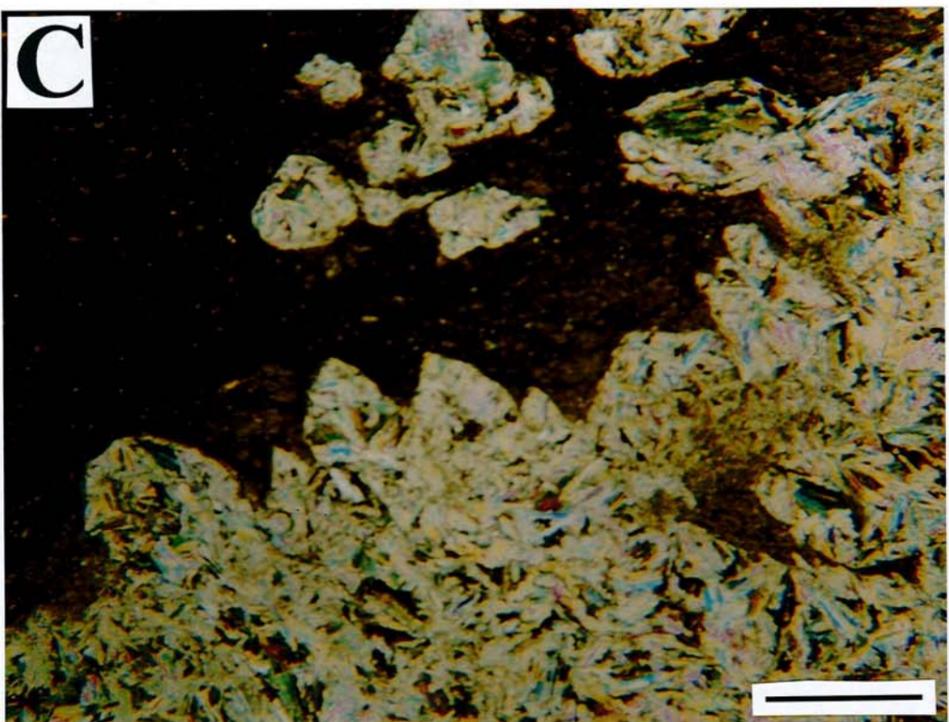
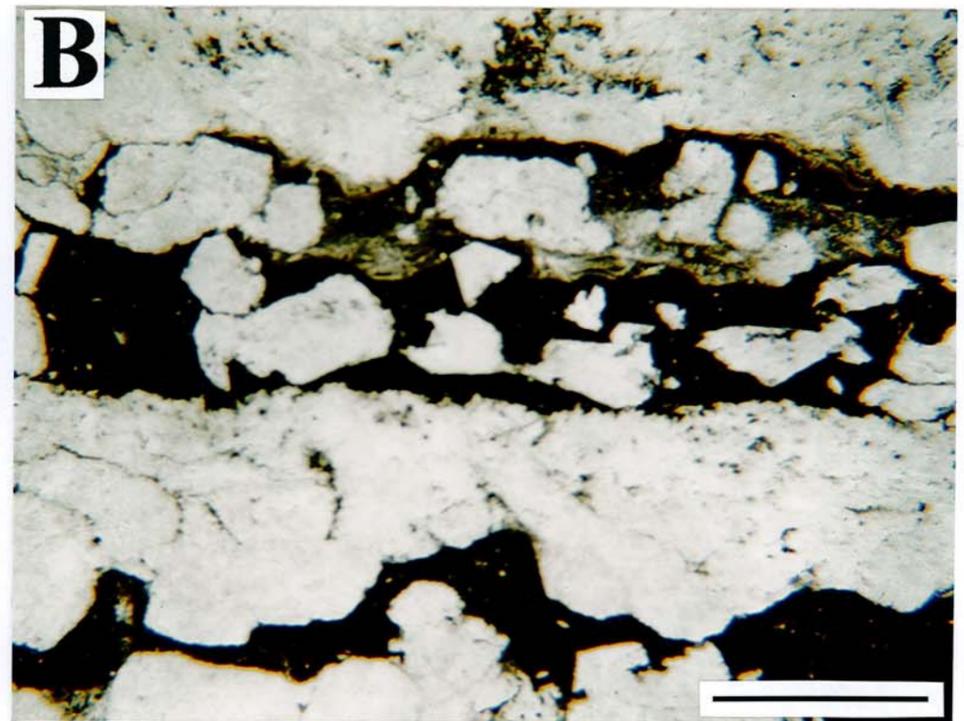
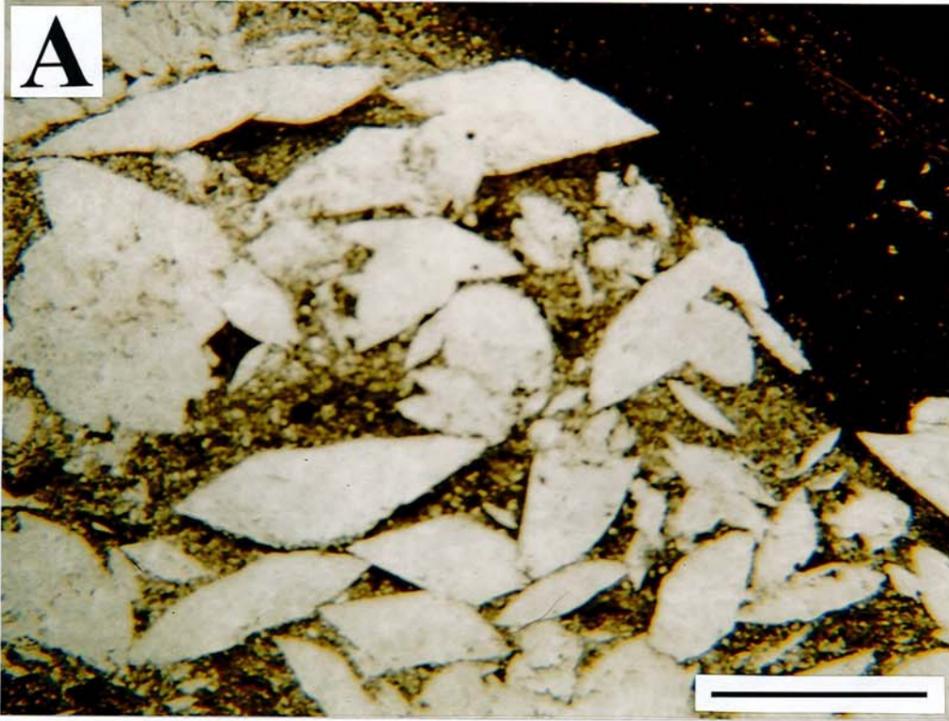


Lámina 3-4:

Facies del sondeo Suria 19

3-4, A.- Fragmento pulido de la UHI en el sondeo Suria-19 (SU-27, 712.3 m) mostrando una litofacies bandeada con ciclos poco definidos. Los tramos de colores más oscuros tienen una mayor abundancia de sulfatos, carbonatos y arcillas. La halita situada entre la banda oscura o en contacto con la misma muestra texturas primarias tipo *hopper* con abundancia de inclusiones fluidas.

3-4, B.- Fragmento pulido de la UHI en el sondeo Suria-19 (SU-28, 710.1 m) mostrando una litofacies bandeada con dos ciclos de halita clara y oscura.

3-4, C.- Fragmento pulido de la UHI en el sondeo Suria-19 (SU-101, 684.3 m) cerca del límite con la parte superior de la UHI marcado por un cambio de ciclicidad. El fragmento fotografiado muestra el aumento de material detrítico en las bandas oscuras. En el centro de la foto se puede ver un cristal de halita mostrando bandas de crecimiento con abundancia de inclusiones fluidas.

3-4, D.- Fragmento pulido de la parte superior de la UHI en el sondeo Suria-19 (SU-107, 672.2 m). El cambio de color y una ciclicidad más marcada con bandas menos potentes es evidente. Estas litofacies en el techo de la UHI indican la proximidad de la primera capa de silvita.

3-4, E.- Fragmento pulido de la parte superior de la UHI en el sondeo Suria-19 (SU-104, 678.6 m). En las bandas de halita anaranjada puede verse en ocasiones las primeras indicaciones de precipitación de silvita. La silvita de color rojo puede verse en la base y centro de la halita anaranjada.

Lámina 3-4:

Facies del sondeo Suria 19

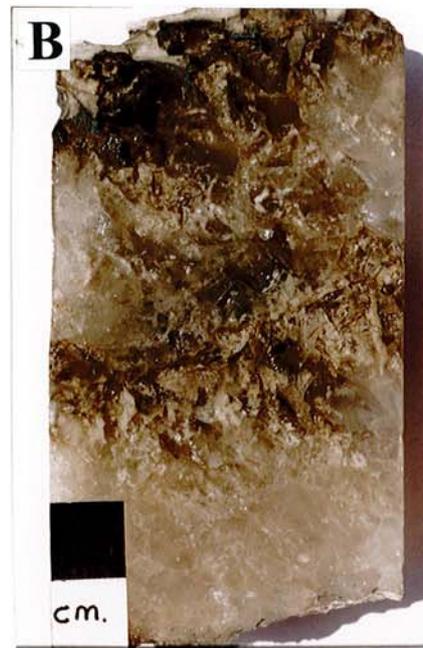


Lámina 3-5:

Petrografía del sondeo Suria-19 (UHI)

3.5, A.- Aspecto microscópico de la halita clara de la UHI correspondiente a la muestra SU-13 (754.2 m). Las bandas de color claro de halita descritas en la UHI muestran fenómenos de recristalización. En ocasiones los cristales o granos se pueden reconocer ya que se encuentran rodeados de inclusiones fluidas secundarias de borde de grano. La barra de escala representa 0.38 mm.

3.5, B.- Aspecto microscópico de la anhidrita, en este caso rodeando un cristal de halita que presenta bandeados primarios de inclusiones fluidas. La muestra corresponde a la UHI, muestra SU-103 (679.7 m), justo antes del cambio de ciclicidad que se produce en la parte superior de la UHI. Observación con nícoles cruzados y compensador de $\frac{1}{4}$ de λ . La barra de escala representa 0.38 mm.

3-5, C.- Aspecto microscópico del bandeado de inclusiones fluidas primarias con cristales de anhidrita atrapados como inclusiones sólidas bien en la halita o incluso dentro de inclusiones fluidas. La preparación corresponde a un fragmento de la UHI (SU-101, 684.3 m). Observación con nícoles cruzados y compensador de 530 nm. La barra de escala representa 0.07 mm.

3-5, D.- Aspecto microscópico de los cristales de halita en las bandas oscuras de la UHI (SU-103, 679.7 m). Pueden apreciarse cristales con texturas tipo *hopper* rodeados de sulfatos, arcillas y otros minerales accesorios (carbonatos, cuarzo). Observación con binocular y nícoles paralelos. La barra de escala representa 3 mm.

3-5, E.- Aspecto microscópico de la anhidrita con crecimiento radial, este tipo de crecimiento es indicativo de procesos diagenéticos de disolución-precipitación y reemplazamiento. Muestra procedente de la base de la UHI (SU-13, 754.2 m). Observación con binocular y nícoles cruzados. La barra de escala representa 1.5 mm.

3-5, F.- Aspecto de un nivel rico en arcilla con cristales de anhidrita pseudomorfos de halita. También con anhidrita que corta la capa arcillosa de forma oblicua a la estratificación. En los antiguos cristales de halita se observa el crecimiento de la anhidrita desde el borde hacia el centro de los cristales reemplazando por completo a la halita. Esta muestra corresponde a la base de la UHI (SU-13, 754.2). Observación con nícoles cruzados. La barra de escala representa 0.38 mm.

3-5, G.- Aspecto de los niveles ricos en arcilla y anhidrita en las bandas oscuras de la UHI (SU-101, 684.3 m). Los cristales de anhidrita presenta un hábito prismático y colores de interferencia de primer orden. Las bandas ricas en arcillas color oscuro con cristales dispersos de anhidrita. Observación con nícoles cruzados. La barra de escala representa 0.38 mm.

3-5, H.- Aspecto de los cristales de anhidrita relleno de la porosidad entre halita. Muestra procedente de una banda oscura de la UHI (SU-30, 702.2 m). Observación con nícoles cruzados. La barra de escala representa 0.38 mm.

Lámina 3-5:

Petrografía del sondeo Suria-19

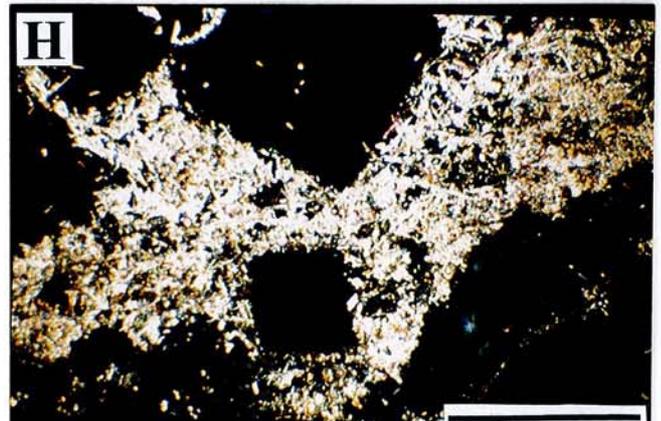
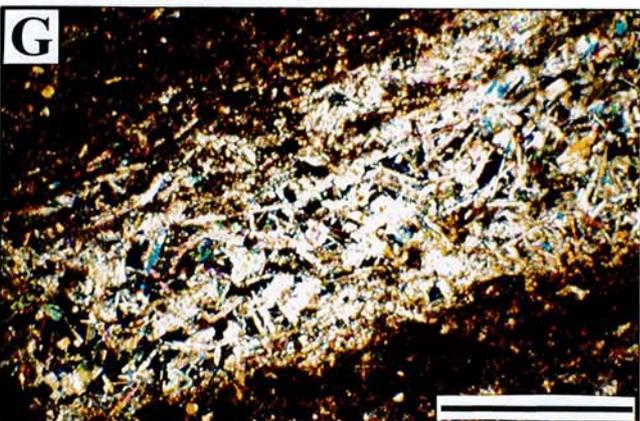
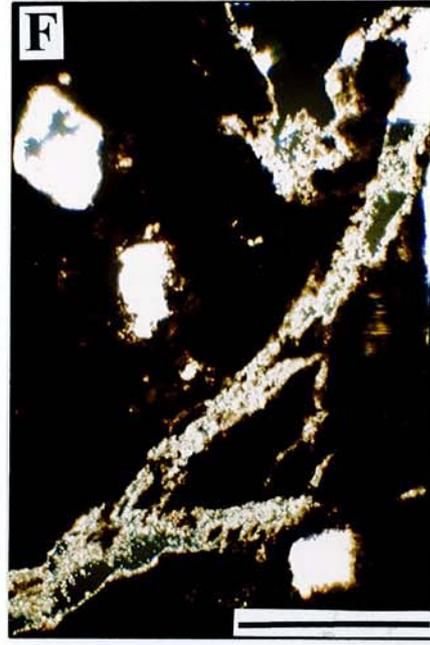
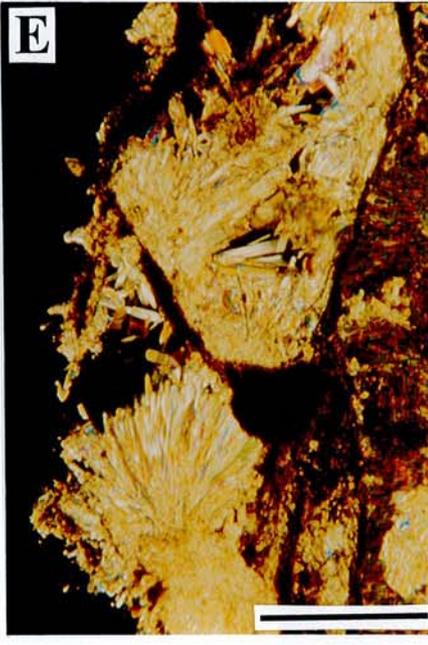
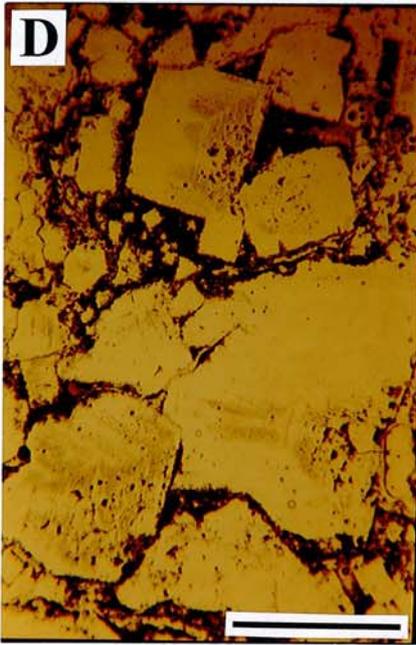
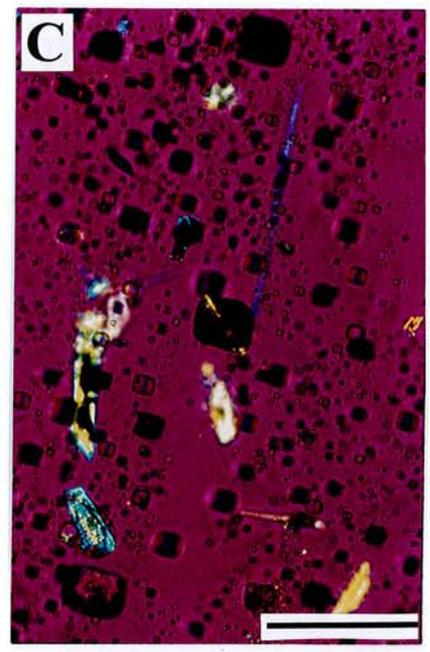
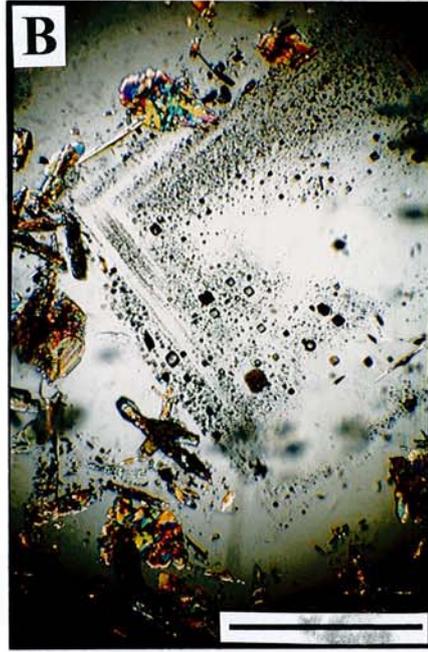
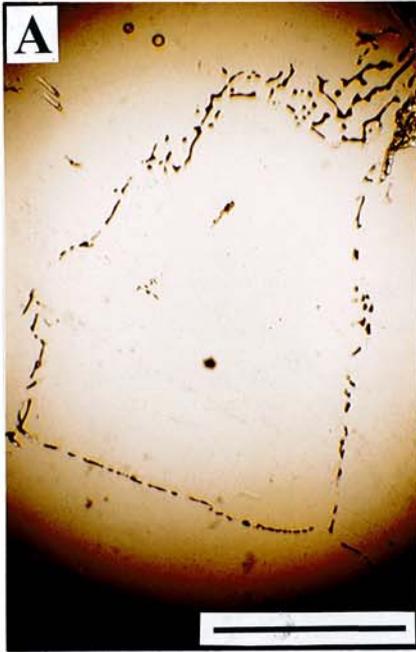


Lámina 3-6:

Petrografía del sondeo Suria-19 y facies y estructuras en los sulfatos marginales

3-6, A.- Observación mediante microscopio electrónico. La celestina presenta un color claro, la anhidrita en gris rodea a la celestina, la halita presenta un aspecto punteado. Ambas fotografías corresponden a una muestra cercana a la base de la UHI (SU-23, 723.1 m).

3-6, B.- Aspecto euhedral de un cristal de celestina en el centro de la fotografía. Dispersa en contacto con la celestina se observa anhidrita en color amarillento, la halita en negro. Muestra cercana a la base de la UHI (SU-24, 719.9 m). Observación con nícoles cruzados. La barra de escala representa 1 mm.

3-6, C.- Afloramiento de los yesos marginales. Aspecto detallado de la transformación de anhidrita a yeso cerca de la superficie. En color blanco y aspecto terroso la anhidrita, que puede observarse empieza a transformarse en yeso aprovechando planos de rotura. El color gris corresponde a un yeso alabastrino secundario originado a partir de la transformación anhidrita-yeso. El afloramiento fotografiado se sitúa en la zona profunda de la antigua cantera de yesos de Odena. La barra de escala representa 10 cm.

3-6, D.- Aspecto de un supercono, estructura formada por el crecimiento de yeso selenítico en los márgenes de la cuenca. En la actualidad se ha conservado la forma original de esta estructura si bien están formados por yesos secundarios de grano fino formado a su vez de anhidritas también secundarias de yesos seleníticos. Esta fotografía corresponde a la sección del Torrent del Llop.

Lámina 3-6:

Petrografía del sondeo Suria-19
Facies y estructuras en los yesos marginales

