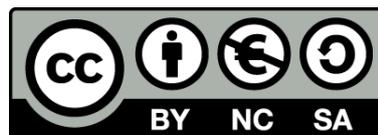




# **Evolució geoquímica de cuencas evaporítics terciàries: implicacions en la composició isotòpica dissolt en l'oceà durant el terciari**

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

## 7. EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA DEL SULFATO DISUELTO EN EL OCÉANO

### 7.1. El problema del $\text{SO}_4$ en las cuencas evaporíticas y el origen de la silvita

A partir de la evolución de solutos mayoritarios determinada durante la precipitación de muchas secuencias evaporíticas, se ha observado una deficiencia en la concentración real de  $\text{SO}_4$ , en relación con las concentraciones calculadas a partir de la evaporación de agua de mar de composición actual. La observación de este comportamiento no es nueva y ya había sido puesta de manifiesto por numerosos autores tanto clásicos como recientes en diferentes cuencas y edades (Braitsch, 1971; Hite, 1983; Das et al., 1990; Bein et al., 1991; García-Veigas, 1993; Holland et al., 1996; Horita et al., 1996; Fanlo y Ayora, 1998, entre otros).

Si se proyecta sobre un gráfico (figura 7-1) la concentración de sulfato frente a la de Mg presente en las inclusiones fluidas para las diferentes cuencas y edades, junto con la evolución calculada del sulfato esperada en la evaporación de agua de mar, se observan los siguientes hechos:

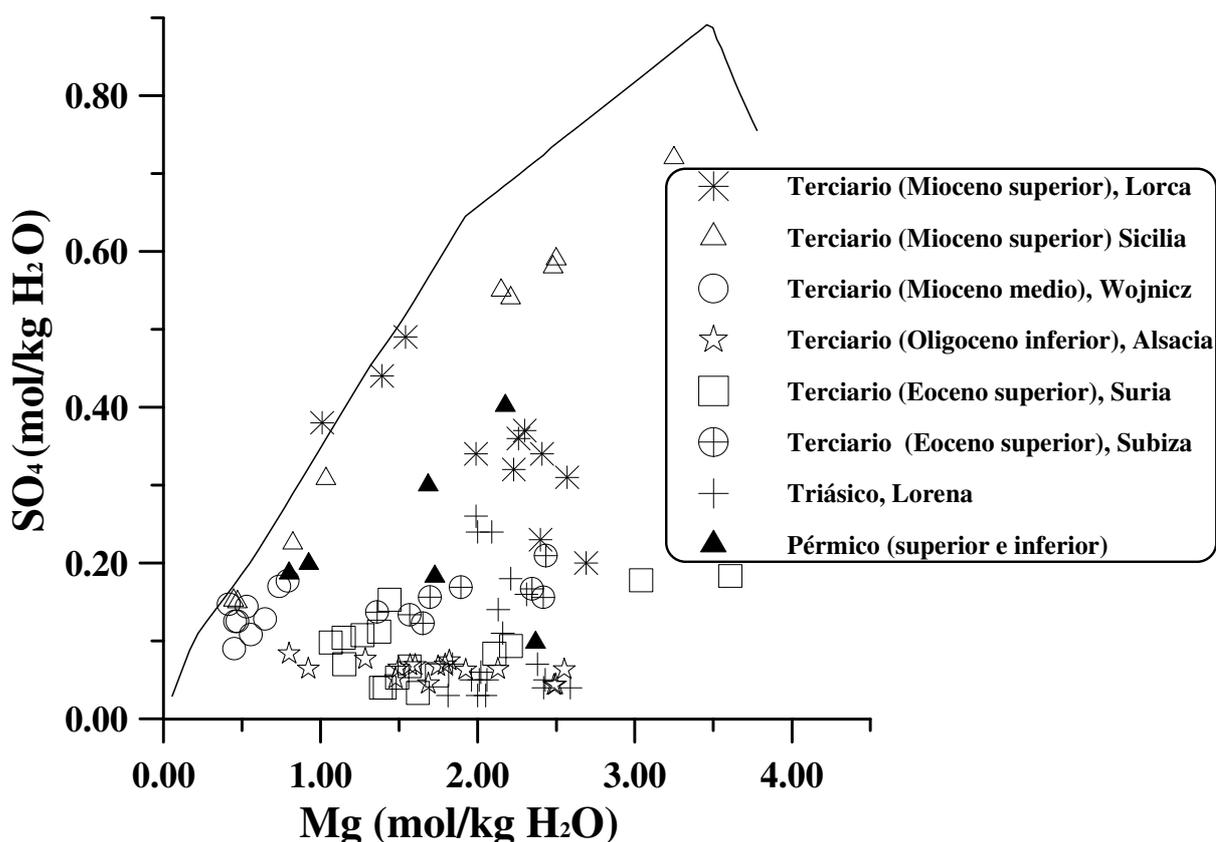


Figura 7-1. Los símbolos representan la concentración experimental (I.F.) de sulfato frente al magnesio en diferentes cuencas. La línea continua representa la evolución de sulfato frente a magnesio calculada para la evaporación de agua marina de composición actual. Los datos de Súrria, Alsacia y Wojnicz corresponden a la presente memoria. Lorca, Subiza y Sicilia a García-Veigas (1993); García-Veigas et al. (1995) y diferentes análisis de esta memoria. Los análisis de Lorena pertenecen a Fanlo y Ayora (1998) y los análisis del Pérmico (Formación Salado, Nuevo Méjico y Tejas, y Formación Wellington, Kansas) a Horita et al (1991).

1) Las cuencas con mayor deficiencia de  $\text{SO}_4$  son las que tienen series de silvita y carnalita (Subiza, Súría, Alsacia). La cuenca de Lorena, que también presenta una fuerte deficiencia en sulfato, podría haber alcanzado la precipitación de potasa si no se hubiese interrumpido la concentración de la salmuera.

2) Las cuencas con mayor concentración relativa de sulfato en las salmueras desarrollaron series ricas en sulfatos magnésicos para estados de evaporación avanzados (Sicilia). A este tipo pertenecen la cuenca Precarpática en su sector polaco y Lorca que detuvieron su evolución en estadios de evaporación muy poco avanzados.

3) En general sólo en los estados iniciales de la precipitación de halita de las cuencas estudiadas, se encuentran concentraciones de sulfato semejantes a las esperadas a partir de la evaporación de agua de mar.

4) En general, en todas las cuencas existe algún mecanismo que reduce la concentración de  $\text{SO}_4$  en algún momento de su evolución y, generalmente, dicha reducción se hace más evidente en estadios avanzados de evaporación (Lorca, Sicilia).

5) Subcuencas de la misma cuenca pueden mostrar deficiencias de  $\text{SO}_4$  diferentes (Súría-Subiza).

Establecido el origen predominantemente marino de algunas de las secuencias (para detalles consultar los diferentes capítulos) la pregunta que surge es, ¿por qué la concentración de  $\text{SO}_4$  puede llegar a ser tan baja respecto a la predicha por los modelos de evaporación?. Para abordar esta pregunta se plantean dos hipótesis principales que se discuten a continuación, ambas relacionadas con el quimismo del agua.

### 7.1.1. Cambios globales en la composición del océano a lo largo del tiempo

Hoy en día existe la aceptación, no unánime, de que la composición de solutos mayoritarios en el océano no ha variado substancialmente durante el Fanerozoico. Los principales trabajos que defienden la estabilidad en la composición oceánica son los de Kramer (1965); Braitsch (1971); Holland (1972 y 1973); Holland et al. (1986 y 1996). Diferentes autores también han apoyado esta teoría al demostrar que las concentraciones encontradas en inclusiones fluidas en halita, pueden explicarse a partir de un agua marina de composición actual para muestras procedentes de diferentes épocas: Pérmico (Bein et al., 1991; Horita et al., 1991), Devónico (Horita et al., 1996), Silúrico (Das et al., 1990), Triásico (Fanlo y Ayora, 1998), Eoceno (Ayora et al., 1994a y 1995) y Mioceno (García-Veigas, 1993; García-Veigas et al., 1995).

Otros autores, sin embargo, proponen la existencia de cambios en la concentración de los solutos mayoritarios de los océanos durante el Fanerozoico (Kovalevich, 1990; Spencer y Hardie, 1990; Hardie, 1996). Para dichos autores los cambios del quimismo oceánico se deben a fluctuaciones en el flujo hidrotermal convectivo del agua en las dorsales oceánicas. La interacción del agua marina con rocas ígneas básicas consumiría Mg y Na proporcionando Ca y K al océano. El incremento de Ca favorecería a su vez la precipitación de yeso/anhidrita y el consecuente descenso en la concentración de sulfato a nivel oceánico. Durante períodos

menos activos de las dorsales, el comportamiento tendería a una menor producción de Ca y K y un aumento de la concentración global de SO<sub>4</sub>.

Hardie (1996) establece una relación durante los últimos 600 m.a entre lo que el denomina “mares aragoníticos”, que darían lugar a evaporitas ricas en sulfatos de magnesio y “mares calcíticos” que producirían evaporitas con sales potásicas. La alternancia entre estos “mares”, sería ocasionada por cambios cíclicos, cada 100-200 m.a, en el flujo hidrotermal de las dorsales oceánicas.

Sin embargo esta teoría plantea ciertos problemas. En primer lugar resulta difícil controlar la composición de las aguas y flujo de las mismas a través de las dorsales y su efecto puede ser mucho menor que el propuesto por Hardie (Holland et al., 1996). En segundo lugar se encuentran las evidencias obtenidas en el estudio de las cuencas evaporíticas, que presentan variaciones importantes en la concentración de SO<sub>4</sub>, sin relación aparente entre la edad y el tipo de sal potásica precipitada (Horita et al., 1996). Como ejemplos se puede citar la cuenca pérmica del Zechstein centro Europeo, que contiene ambos tipos de evaporitas en diferentes ciclos (Braitsch, 1971). Si tenemos en cuenta los estudios de Kramm y Wedepohl (1991) estas evaporitas pudieron formarse en un intervalo de tiempo entre 5-10 m.a lo que *a priori* parece un intervalo de tiempo demasiado corto para dos cambios sucesivos en la composición oceánica. Otro ejemplo es la potasa de Danakil (Etiopía) que presenta también ambos tipos de evaporitas en tres capas principales, kainita en la base, un nivel intermedio con mezcla de kainita, carnalita y silvita, y un nivel superior formado principalmente por silvita. Esta secuencia, sin embargo, no está suficientemente estudiada. (Korenevskii, 1989) defiende el posible origen primario de las silvitas, las cuales aparecen estratificadas, pero para Holwerda y Hutchinson (1968) estas podrían tener un origen diagenético.

También, la cuenca de Lorena presenta variaciones de SO<sub>4</sub> muy fuertes en sólo pocos metros de secuencia y para un mismo grado de evolución de la salmuera (Fanlo y Ayora, 1998). Dos subcuencas de la misma cuenca y edad presentan concentraciones de SO<sub>4</sub> diferentes, siendo el déficit de SO<sub>4</sub> más acusado en Súría que en Subiza. El mismo tipo de conclusión se obtiene de las secuencias de Lorca y Sicilia donde también hay variaciones según evoluciona la cuenca. Estos cambios tan rápidos en pocos metros dentro de una misma secuencia se producirían en periodos de pocos centenares de años. Si tenemos en cuenta que el tiempo necesario para homogeneizar el SO<sub>4</sub> oceánico es de  $\approx 2 \cdot 10^3$  años (Claypool et al., 1980), no se puede justificar la variación en la concentración de SO<sub>4</sub> mediante cambios globales en la composición oceánica.

Por tanto, no parece posible que cambios bruscos en la composición global del océano sean responsables de la deficiencia de sulfato y como consecuencia de las paragénesis encontradas en las secuencias evaporíticas.

### **7.1.2. Cambios locales del quimismo de una salmuera dentro de una cuenca restringida**

Hay que tener presente que una cuenca en la que precipitan cloruros y otras sales más solubles está lo suficientemente restringida respecto a de medios más diluidos como para poder plantear procesos internos independientes de una supuesta evolución global del quimismo oceánico. Dentro de esta posibilidad se plantean diferentes posibilidades que

pueden explicar la reducción en la concentración de sulfato, y que pueden actuar de forma conjunta o con predominio de una sobre otra.

### 7.1.2.1. Mezclas con aguas continentales

La efectividad de estas mezclas depende de la naturaleza de las aguas llegadas a la cuenca y de la restricción de la cuenca respecto al influjo marino. Por lo general, si se considera un agua continental con la concentración de la media mundial (Meybeck, 1979), dicha agua es varios órdenes de magnitud más diluida que el agua de mar. Esto supone que la evaporación de mezclas de aguas continentales de esa composición y agua de mar, no producen cambios significativos en la evolución de solutos ni en la secuencia mineral precipitada incluso para mezclas de  $Q_{RW} = 0.90$  y  $Q_{SW} = 0.10$  (ver cap. 3). El único efecto inmediato de las aguas continentales es el retraso en la formación de la secuencia mineral según aumenta la influencia continental y la no precipitación de glauberita para proporciones de agua de río superiores a  $Q_{RW} = 0.10$ .

Las mezclas con aguas continentales de composiciones más concentradas sí pueden influir en la evolución de solutos, especialmente una vez alcanzados estadios de evolución avanzados (precipitación de halita). Sin embargo, es necesario justificar geológicamente su presencia para cada cuenca estudiada. Por ejemplo la erosión de un cinturón de yesos marginales (Cuenca Surpirenaica, Cuenca Precarpática) puede aportar salmueras concentradas cuyo origen puede ser demostrado mediante estudios isotópicos o de concentración de los fluidos atrapados en las I.F. Estas aguas suelen aportar  $SO_4$  al mismo tiempo que Ca, por lo que difícilmente pueden explicar las deficiencias en sulfato de las secuencias evaporíticas.

### 7.1.2.2. Procesos de sulfato-reducción bacteriana

Existen tres aspectos principales a considerar en estos procesos:

a) ¿Dónde se desarrolla la sulfato reducción?. En medios naturales la mayor parte de la actividad bacteriana tiene lugar en los primeros centímetros de sedimento y en la interfase sedimento salmuera (Neev y Emery, 1967; Nissenbaum, 1975; Sweeney y Kaplan, 1980; Pierre, 1985). Es decir, los procesos bacterianos no dependen del volumen total de salmuera disponible.

b) ¿Cuál es la máxima cantidad de reducción bacteriana posible?. El propio metabolismo de estas bacterias limita la efectividad del proceso, un exceso de  $H_2S$  terminaría con la vida de la colonia. Según Hite (1983), y por comparación con medios actuales, una producción de  $H_2S$  de 10 mg/l día es una producción alta.

c) ¿De dónde se obtiene la materia orgánica necesaria para el metabolismo de las bacterias? . La materia orgánica proporciona la energía necesaria y el carbono para el crecimiento celular. Es decir, la actividad bacteriana está limitada por la cantidad de nutrientes. Cada mol de  $SO_4$  reducido requiere la oxidación de 2 mol de carbono orgánico. La mayor producción de materia orgánica conocida, en medios actuales, es del orden de 300 g  $C/m^2/año$ . Se puede asumir que la producción en una cuenca evaporítica no excede 1000 g  $C/m^2/año$ .

Hite (1983), a partir de estos tres puntos, establece dos sencillos balances de masas para el SO<sub>4</sub> total y la materia orgánica total requerida en una cuenca evaporítica hipotética. Los resultados son claros: incluso con una sulfato-reducción elevada, se produciría un incremento importante de la concentración total de SO<sub>4</sub> durante la evaporación de salmueras. Por otro lado, deficiencias en la cantidad de materia orgánica condicionaría rangos de sulfato-reducción inferiores a las previsiones más optimistas.

Otras evidencias en contra de la sulfato reducción masiva es la no precipitación de cantidades significativas de carbonatos y la estabilidad de las composiciones isotópicas δ<sup>34</sup>S y δ<sup>18</sup>O de los sulfatos. Los cálculos numéricos de Ayora et al. (1994a) indican que la evaporación de una salmuera con una sulfato-reducción importante podría producir enriquecimientos de hasta +15‰ y +35‰ para el δ<sup>34</sup>S y δ<sup>18</sup>O, respectivamente, en los sulfatos precipitados, hecho que no ha sido observado en ninguna de las secuencias estudiadas. Los sulfatos intercalados entre las halitas, en secuencias evaporíticas de espesores considerables, como en la cuenca Surpirenaica o en la cuenca Precarpática, no presentan indicios de sulfato-reducción como presencia de piritita dispersa en cantidades significativas. Sólo localmente en las anhidritas basales de la subcuenca Surpirenaica existen evidencias de sulfato-reducción, generalmente localizadas al principio de la precipitación de los yesos y anhidritas, y asociada a la presencia de piritita bien en láminas milimétricas o dispersa.

#### **7.1.2.3. Procesos de dolomitización de carbonatos**

La posibilidad de una dolomitización generalizada, como posible fuente del aporte de Ca, ha sido utilizada por numerosos autores con el fin de poder explicar la secuencia mineral encontrada en diferentes cuencas evaporíticas (Shearman, 1966; Hite, 1983). Das et al. (1990) utilizan la dolomitización de plataformas carbonatadas, entre las que se encuentran las secuencias evaporíticas del grupo Salina de la cuenca de Michigan, EE.UU (Silúrico superior), como proceso para explicar los bajos contenidos en SO<sub>4</sub>. Kendall (1989) y Horita et al. (1996) también justifican los bajos contenidos en SO<sub>4</sub> mediante una dolomitización para explicar la paragénesis obtenida en la cuenca de Elk Point, Canada (Devónico medio). Williams-Stroud (1994) hace un detallado estudio de la dolomitización y sus consecuencias en las evaporitas del grupo Hermosa de la cuenca de Paradox, U.S.A. (Carbonífero). Bein et al. (1991) para la cuenca de Palo Duro, Tejas U.S.A (Pérmico). En Europa también hay secuencias evaporíticas en las que se plantea la posible influencia de procesos de dolomitización. Por ejemplo, Fanlo y Ayora (1998) en la cuenca de Lorena, Francia (Triásico) y Ayora et al. (1997 y 1998), en la cuenca Surpirenaica.

#### **7.1.2.4. Entrada de salmueras ricas en CaCl<sub>2</sub>**

Conjuntamente con la dolomitización es uno de los mecanismos que mejor explica el déficit de SO<sub>4</sub> en muchas cuencas evaporíticas. Está demostrado que en cuencas tipo rift o *strike slip*, tanto en ambientes continentales como oceánicos, existe en el subsuelo circulación convectiva de salmueras hidrotermales. Hardie (1990) hace un resumen con numerosos ejemplos actuales o recientes entre los que se pueden citar: mar Rojo (Atlantis II) (Hackett et al., 1973), el Mar Muerto (Bentor, 1961 y 1969), la depresión de Afar-Danakil (Etiopia) (Holwerda y Hutchinson, 1968; Gizaw, 1996), Great Salt Lake, Utah (EEUU), Salton Sea,

California (EEUU), Cerro Prieto (Méjico), Bristol Dry Lake y Cádiz Lake California, (EEUU), Lago Assal (Djibouti). etc. En el caso del sistema geotérmico del mar Rojo, la zona profunda Atlantis II, ha permanecido activa durante los últimos 13.000 años (Hackett et al., 1973) dando lugar a una importante mineralización de sulfuros de metales base. Los depósitos minerales formados durante el Mioceno medio a lo largo de los márgenes del Mar Rojo atestiguan que este tipo de salmueras ya circulaban hace 10 millones de años. Según Ross (1972), si no existiera el reciclaje convectivo, el volumen total de salmueras liberadas habría sido capaz de llenar dos veces el actual mar Rojo.

Como ejemplos de cuencas evaporíticas antiguas se puede citar la fosa renana (Alsacia) donde todavía existe una anomalía geotérmica con circulación de salmueras ricas en  $\text{CaCl}_2$  (Friedrichsen, 1981; Fritz, 1981; Pauwels et al., 1993). Existen otros ejemplos en los que se puede deducir la importancia de este tipo de salmueras en la paragénesis resultante como en las evaporitas cretácicas de la costa brasileña (Sergipe-Alagoas) y africana (Gabón) situadas sobre una antigua cuenca tipo *rift*. Ambas presentan una paragénesis particular con presencia de espesores de hasta 100 m de taquihidrita ( $\text{CaMg}_2 \text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), mineral muy soluble propio de un estado de evaporación más avanzado que la silvita y que requiere de la presencia de salmueras ricas en Ca para su formación (Wardlaw, 1972). Otro ejemplo con una paragénesis semejante es el Khorat Plateau (Tailandia-Laos) (Hite y Japakasetr, 1979).

Sin embargo, la circulación de estas salmueras ricas en  $\text{CaCl}_2$  no está restringida a zonas de *rift*. Hay evidencia de circulación de gran cantidad de agua subterránea dinámicamente relacionada con los diferentes tipos de evolución tectónica (Garven, 1995). El origen de las salmueras ricas en  $\text{CaCl}_2$  puede ser complejo e incluir mezcla de aguas de diferentes orígenes como, aguas marinas atrapadas en los sedimentos, aguas meteóricas, hidrotermales etc, dependiendo la composición final de las mismas de cada caso concreto.

### 7.1.3. La presencia de silvita en las secuencias evaporíticas

La presencia de silvita en el registro mineral de muchas cuencas evaporíticas antiguas, ha suscitado una importante controversia. Siendo la silvita un mineral tan común en las paragénesis potásicas no se puede formar por evaporación de agua marina de composición actual, en el intervalo de temperaturas superiores a  $11^\circ\text{C}$  e inferiores a  $83^\circ\text{C}$  (Holwerda y Hutchinson, 1968; Eugster et al., 1980; Harvie et al., 1980). La evaporación del agua marina lleva a la precipitación de sulfatos de magnesio (kieserita, hexahidrita, leonita, langbeinita) y carnalita.

Es precisamente la creencia de que la mayoría de las cuencas con depósitos de silvita y carnalita tienen un origen estrictamente marino lo que ha motivado explicaciones más o menos acertadas para justificar la presencia de silvita a partir de la evaporación de agua marina. Lowenstein y Spencer (1990) presentan un resumen de las diferentes razones esgrimidas para explicar la precipitación de silvita:

- 1) Por modificaciones sindeposicionales del agua de mar:

- a) De origen biológico a través de sulfato-reducción bacteriana. Como se vio en el punto 7.1.2.2., la sulfato reducción bacteriana por si misma, no es un mecanismo eficaz para justificar la reducción de concentración de  $\text{SO}_4$  necesaria que lleve a la precipitación de silvita.
  - b) Por mezclas con aguas no marinas de origen diverso (diagenéticas, meteóricas, hidrotermales). Este mecanismo parece uno de los más razonable para justificar el cambio de composición química de las salmueras, especialmente en cuencas restringidas con marcos geológicos muy activos como cuencas tipo rift, ante-país o *strike slip*.
- 2) Debido al origen no marino de las salmueras. No puede rechazarse y, en algunos casos, como en los que se demuestra el reciclaje de evaporitas previamente formadas, se ha comprobado puede ser la causa principal en la precipitación de potasa.
- 3) Por condiciones de equilibrio metaestable o de no equilibrio que provoquen precipitación anómala en la secuencia evaporítica. Este caso es de difícil comprobación en cuencas evaporíticas antiguas.
- 4) Debido a procesos sin o postdeposicionales como metamorfismo térmico, alteración metasomática. Estos procesos pueden alterar la secuencia primaria mediante, recristalización, remplazamientos y formación de sales de alta temperatura. Pueden ser importantes una vez demostrado que el depósito no es de origen primario .

En los últimos años se ha demostrado el origen primario de varios depósitos de silvita antiguos como la Fosa Renana, cuenca de Mulhouse (Alsacia, Francia), la formación pérmica de Salado (Nuevo Méjico, EEUU), la formación devónica de Praire (Saskatchewan, Canada) y la subcuenca navarra ( Navarra) (Lowenstein y Spencer, 1990; Cendón et al., 1998a). La silvita no precipita de forma natural en ninguna de las cuencas conocidas en la actualidad mientras que la carnalita sí ha sido identificada en diferentes ambientes continentales como mineral primario (Lowenstein et al., 1989; Casas et al., 1992; Bryant et al., 1994). También tanto silvita como carnalita son precipitados en salinas artificiales, a partir de las salmueras intersticiales del Salar de Atacama (Chile) donde tanto la carnalita como la silvita crecen en el fondo de los cristalizadores (Pueyo com. pers.). Es precisamente a partir de los depósitos considerados como primarios, de los que se puede obtener información de como funcionaron los mecanismos de precipitación de silvita. Obviamente, lo dicho no excluye que otros depósitos puedan tener un origen diagenético o hayan sido generados por procesos sin o postdeposicionales. Dichos depósitos no ofrecen información sobre las condiciones originales de precipitación en la cuenca, por lo que no son tratados en esta memoria.

Para conseguir precipitación de silvita a partir de la evaporación de agua de origen principalmente marino, es necesario que gran parte del  $\text{SO}_4$  en solución sea eliminado de la salmuera. En el punto 7.1 se ha discutido la existencia de mecanismos que, dentro de la cuenca, son capaces de reducir la concentración de  $\text{SO}_4$  hasta extremos en los que la composición de la salmuera está lo suficientemente modificada como para precipitar silvita de forma natural.

Hoy en día existen suficientes datos que permiten certificar la presencia de silvita primaria, pero todavía persisten interrogantes sobre los mecanismos de precipitación de dicho mineral, y sobre la presencia simultánea más o menos abundante de halita.

## 7.2. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar

Según Claypool et al. (1980) el tiempo de residencia del sulfato en el agua oceánica ( $\approx 2 \times 10^7$  años) es varios órdenes de magnitud mayor que el tiempo estimado como necesario para alcanzar la mezcla total del sulfato en el océano ( $\approx 2 \times 10^3$ ). Así se puede comprobar que los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  del sulfato disuelto en los océanos actuales son homogéneos.

Desde los trabajos de Ault y Kulp (1959) y Thode et al. (1961), en sulfatos marinos actuales, es conocido que la composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ ) del sulfato disuelto en el mar se mantiene prácticamente uniforme independientemente de la latitud y profundidad. Ault y Kulp (1959), a partir de 25 muestras analizadas, obtienen un rango de  $+21.1 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +19.3$  con un valor medio de  $+20.7 \pm 0.5\text{‰}$ . Thode et al. (1961) mejoran estos resultados a partir de 40 muestras analizadas en los océanos Atlántico, Pacífico y Ártico obteniendo un rango de  $+20.6 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +19.3$  y un valor medio de  $+20.1 \pm 0.3\text{‰}$ . Estos valores son muy semejantes a los obtenidos posteriormente por Sasaki (1972) en 20 muestras, con rangos entre  $+20.32 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +19.62$  y una media de  $+20.0 \pm 0.05\text{‰}$ . Este último autor estima que la  $\delta^{34}\text{S}$  del sulfato oceánico varía entre  $\pm 0.5$  y  $\pm 1\text{‰}$ . Rees et al. (1978) utilizando el método analítico del  $\text{SF}_6$ , en lugar del clásico basado en la medición sobre  $\text{SO}_2$ , para un total de 25 muestras a diferentes profundidades, encuentra un rango de  $+21.12 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +20.74$  y un valor medio de  $+20.99\text{‰}$ . Longinelli (1989) aporta un gran número de datos a partir de análisis en los océanos Atlántico y Pacífico, y advierte pequeñas diferencias según la latitud, para lo que no encuentra ninguna explicación clara. Propone un valor medio de  $+20.0 \pm 0.25$  ( $2\sigma$ )

De esta forma, diferentes trabajos confirman la homogeneidad de la  $\delta^{34}\text{S}$  del sulfato actual disuelto en el mar para diferentes profundidades y latitudes. En este trabajo para representar los rangos actuales de  $\delta^{34}\text{S}$  se utilizarán los de Ault y Kulp (1959) y Thode et al. (1961), que son representativos de las variaciones que se producen en dicha composición isotópica y comprenden el resto de valores analíticos (Sasaki, 1972; Rees et al., 1978; Longinelli, 1989).

En el caso de la  $\delta^{18}\text{O}$ , los datos disponibles no son tan numerosos y reflejan una mayor variabilidad. Longinelli (1989) hace un resumen de los diferentes datos disponibles, de los que se destacan los datos de Lloyd (1967) que en base a 7 muestras, la mayoría del Atlántico, propuso rangos de  $+10.1 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +9.3$  con un valor medio de  $+9.6 \pm 0.24\text{‰}$ . Longinelli y Craig (1967) obtienen rangos de  $+9.83 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +9.06$  con un valor medio de  $+9.50 \pm 0.23\text{‰}$ . Holser et al. (1979) propone valores más ligeros, de  $+8.6\text{‰}$ , sin aportar más detalles. Claypool et al. (1980) encuentra valores ligeramente inferiores a  $+8.1\text{‰}$ , que normaliza para el valor de  $+8.6\text{‰}$ . Según Longinelli (1989) estas diferencias podrían estar relacionadas con el tipo de muestras analizadas. Nuevamente Longinelli (1989) analiza un extenso conjunto de valores en diferentes océanos y profundidades obteniendo un rango para todos los datos de  $+9.68 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +8.6$  con un valor medio de  $+9.45 \pm 0.15$  ( $2\sigma$ ). También en el oxígeno se encuentran diferencias entre latitudes altas y bajas siendo más ligero en latitudes altas, donde se producen variaciones más elevadas que los errores experimentales.

Para este trabajo asumiremos los rangos de Longinelli (1989) como los que mejor explican la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  del sulfato disuelto en el océano.

Teniendo en cuenta los datos anteriores, no existe razón para pensar que el comportamiento haya sido diferente en el pasado. Sin embargo, Holser y Kaplan (1966); Nielsen y Rieke (1964) y Claypool et al. (1980), entre otros autores, han establecido que los sulfatos de diferentes partes del mundo pero de la misma edad muestran valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  significativamente diferentes. Incluso sulfatos de la misma edad y de la misma cuenca muestran variaciones muy importantes de hasta el 10‰ (Claypool et al., 1980). Estas variaciones también han sido determinadas, especialmente para la  $\delta^{18}\text{O}$ , en sulfatos precipitados en diferentes salinas actuales en el Mediterráneo (Pierre, 1982; Pierre, 1985; Utrilla, 1985). Si *a priori* no existe razón para pensar que la composición isotópica del sulfato en los océanos antiguos no era homogénea, entonces ¿cómo es posible que a partir de valores homogéneos de composición isotópica existan tantas variaciones en los sulfatos precipitados en una época determinada?

Durante los últimos años se ha considerado la existencia de diversos procesos internos a las propias cuencas como los responsables de las variaciones isotópicas: a) fraccionamiento debido a la precipitación de los sulfatos, b) reducción bacteriana del sulfato, c) mezclas con sulfatos de diferentes edades. Así, Thode y Monster (1965) asumen que la sulfato-reducción bacteriana es la mayor causa de variación en las composiciones isotópicas y seleccionan la composición analítica más baja como la mejor estimación de la composición isotópica del océano para una determinada edad. Holser y Kaplan (1966) y Claypool et al. (1980) no observan desviaciones representativas en los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  y no identifican ningún proceso que influya dentro en una cuenca evaporítica o en diferentes cuencas al mismo tiempo. Como consecuencia, estos últimos autores proponen una media “compensada” de los valores  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , como la mejor estimación de la composición isotópica del sulfato marino para un tiempo determinado. El proceso detallado de obtención de esta “media compensada” y que criterios se utilizan para dar más peso a unas medidas u otras no está explicado.

La identificación de los procesos principales en la historia de las cuencas evaporíticas, la composición de sus salmueras originales y la aplicación de modelos numéricos, permite establecer de forma cuidadosa la idoneidad de las muestras utilizadas en la deducción de la composición isotópica del sulfato marino. Como se vio en el capítulo 2, la variación en la composición isotópica debida a cambios del índice de restricción de una cuenca (factor  $\Psi$ ) es mucho mayor durante la precipitación de los yesos y anhidritas iniciales que durante la precipitación de la halita subsiguiente. Además, el análisis de las inclusiones fluidas en halitas primarias permite reconstruir la historia evolutiva de las salmueras en evaporación, y conocer las proporciones de recarga de la cuenca, con lo que se conoce el origen de las aguas de las que precipitó parte de la secuencia evaporítica. Conocida la evolución de las salmueras se puede despejar la duda sobre el origen marino/continental y obtener, en aquellos casos en los que se demuestra su origen predominantemente marino, la composición isotópica del mar original.

Los resultados obtenidos para la subcuenca navarra (Ayora et al., 1994c y 1995) llevaron a intentar abordar un objetivo más ambicioso como establecer la composición isotópica  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{SO}_4$  disuelto en el océano durante el Terciario de una forma más precisa a la realizada por anteriores autores (Thode y Monster, 1965; Claypool et al., 1980). Sin embargo se partió de una suposición que en algunas cuencas resultó no válida. Se asumió que las

muestras utilizadas eran de origen marino a partir de criterios generalmente estratigráficos y sedimentológicos. El estudio detallado de las secuencias evaporíticas, utilizando la metodología descrita en este trabajo, demuestra la importancia de los diferentes procesos en cada una de las cuencas y permite discriminar qué cuencas y qué litologías son las más apropiadas para la reconstrucción de la composición isotópica del mar en el pasado pudiendo identificar e incluso cuantificar las influencias ajenas al mar como el reciclaje de evaporitas previamente formadas.

Las curvas de variación en la composición isotópica del sulfato a lo largo del tiempo geológico (Claypool et al., 1980) aceptadas actualmente, están construidas en base al intenso trabajo realizado en diferentes cuencas, edades y continentes. Sin embargo, en muchas de las secuencias estudiadas no se pueden descartar influencias debidas a los procesos de evaporación o del reciclaje de evaporitas previas. En el primer caso, la metodología propuesta en este trabajo (ver capítulo 2) para cuencas marinas, es capaz de cuantificar la influencia sobre la composición isotópica del grado de restricción de la cuenca. En el caso del reciclaje, éste es detectado y puede cuantificarse la proporción aproximada que se ha producido en la cuenca. La cuantificación puede realizarse suponiendo que se conoce la composición isotópica de mar mediante otros criterios (yesos marginales) o mediante el cálculo de las composiciones isotópicas del sulfato marino a partir de escenarios de evaporación calculados que reproduzcan los datos analíticos. Es decir, la metodología propuesta en esta memoria reduce el grado de dispersión propuesto por (Claypool et al., 1980), y determina exactamente que cuencas evaporíticas pueden utilizarse en la reconstrucción isotópica del sulfato oceánico.

### 7.2.1. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar eoceno

Claypool et al. (1980) propone un rango de composiciones isotópicas para la  $\delta^{34}\text{S}$  del sulfato precipitado durante el Eoceno entre +17.5 - +20.5‰, para el Eoceno inferior, y +19.9 - +22‰, para el Eoceno superior. (figura 7-2). Estos valores fueron obtenidos a partir de la media “ponderada” de valores tan dispersos como los encontrados en el Eoceno medio de Jamaica, con valores de hasta +10.9‰ y +19.9‰. Thode y Monster (1965) por su parte proponen valores para la  $\delta^{34}\text{S}$  entre +18.4 y +22.1‰. Utrilla et al. (1992) proponen a partir de muestras de la cuenca Surpirenaica, valores medios de  $\delta^{34}\text{S} = +21.4 \pm 0.4\%$  para el Eoceno medio y de  $21.5 \pm 1.2\%$  para el Eoceno superior.

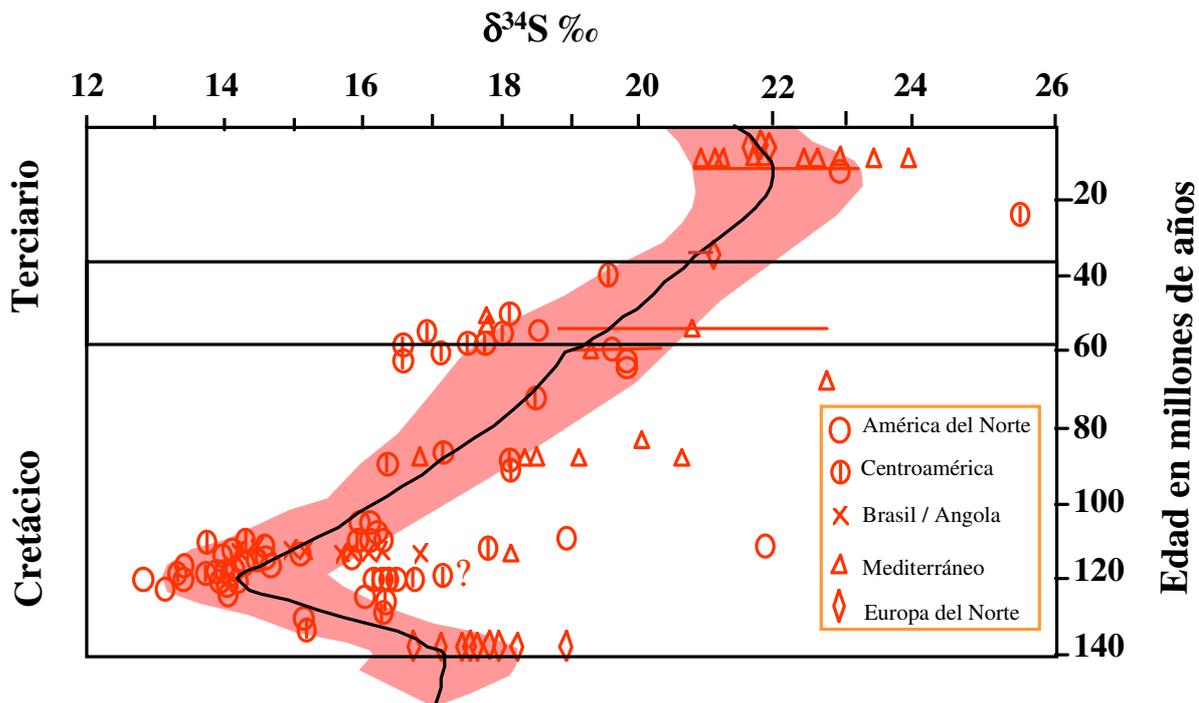


Figura 7-2. Evolución isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ ) durante el Cretácico y Terciario, original de Claypool et al. (1980). La curva en color oscuro representa la mejor estimación de la composición isotópica del azufre del sulfato en equilibrio con agua de mar. El área sombreada en color rosado representa la precisión estimada de la curva.

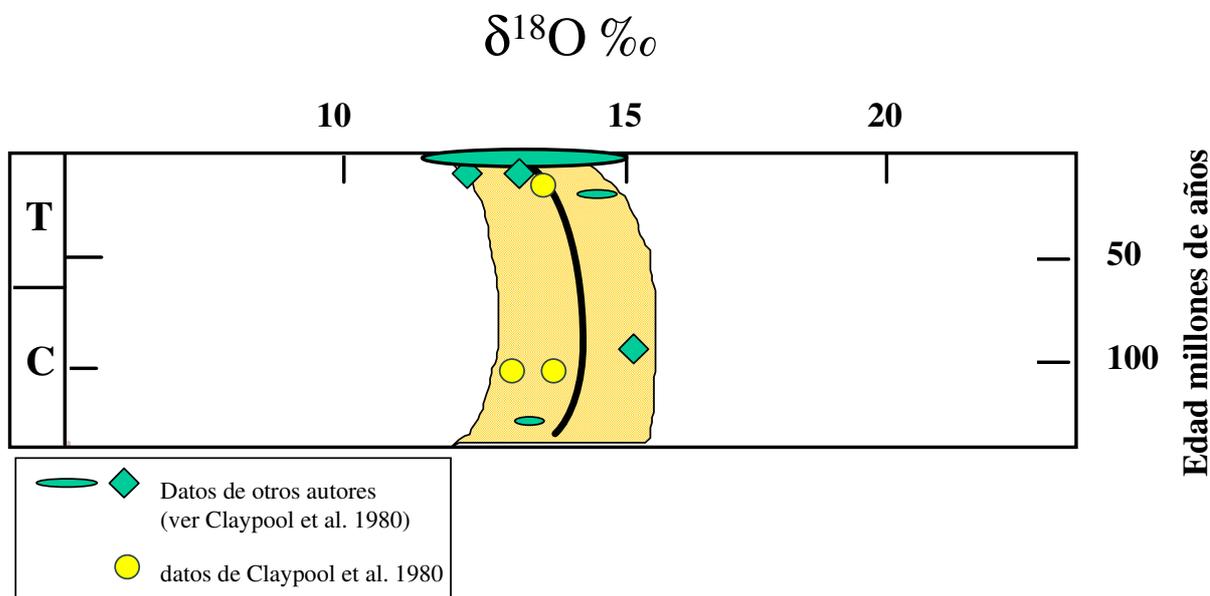


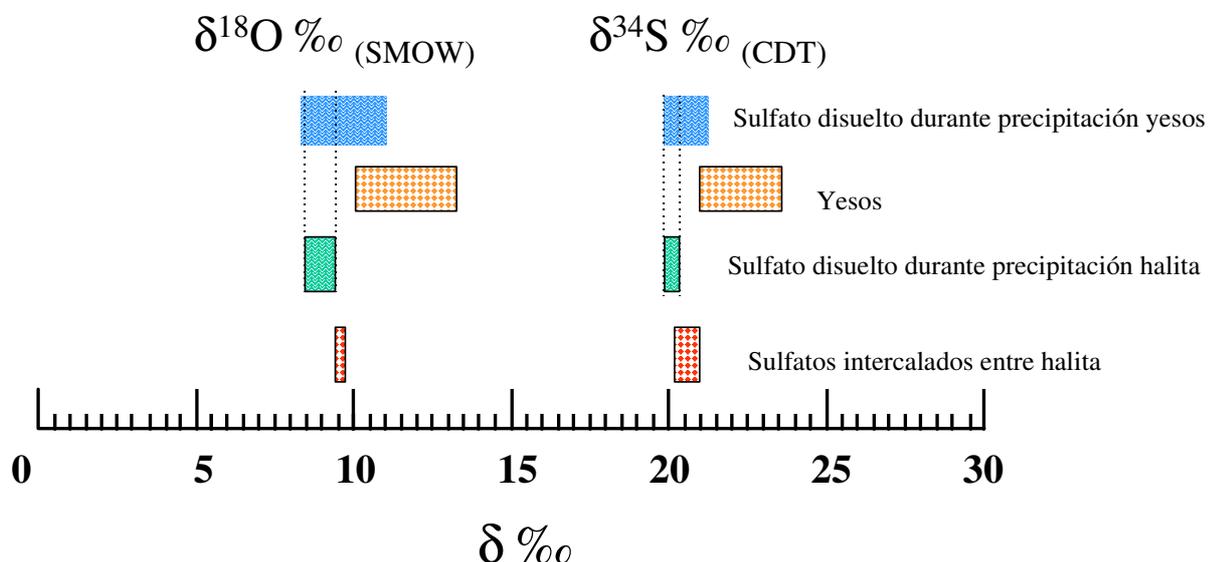
Figura 7-3. Evolución isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ) durante Cretácico y Terciario, original de (Claypool et al., 1980). La curva en color oscuro representa la mejor estimación de la composición isotópica del oxígeno del sulfato en equilibrio con agua de mar. El área sombreada en color amarillo representa la precisión estimada de la curva.

Los valores analizados en los yesos selenitas de la serie del Torrent de Calaf, Eoceno superior de la cuenca Surpirenaica (Ayora et al., 1995)(figura 7.4), presentan un valor medio de  $\delta^{34}\text{S} = +21.6 \pm 0.4\text{‰}$  ( $\pm 1\sigma$ ). En general los valores medios en los trabajos de Claypool et

al. (1980) y Thode y Monster (1965) son más ligeros que los encontrados por Utrilla et al. (1992) y Ayora et al. (1995) en la cuenca Surpirenaica.

En cuanto al oxígeno los valores de la sección del Torrent de Calaf, son más ligeros que la mejor estimación presentada por Claypool en sus curvas de edad que es de +14‰ (figura 7-3). Utrilla et al. (1992) presentan valores para el oxígeno del Eoceno medio de  $\delta^{18}\text{O} = +12.6 \pm 0.9\text{‰}$ , y  $\delta^{18}\text{O} = +11.7 \pm 1.0\text{‰}$  para el Eoceno superior, ambos valores en consonancia con los obtenidos para la sección del Torrent del Calaf, con  $\delta^{18}\text{O} = +12.2 \pm 0.6\text{‰}$ .

De las dos subcuencas estudiadas (ver capítulo 3) es la subcuenca navarra la que presenta una mayor influencia marina durante la precipitación de la UHI. Ayora et al. (1995) deducen a partir de la UHI un valor para la composición isotópica del océano Eoceno, corrigiendo con el factor  $\psi$  el error provocado por el índice de restricción de la cuenca. Los valores propuestos son de  $\delta^{34}\text{S} = +20.0 \pm 0.4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +8.7 \pm 0.6\text{‰}$ .

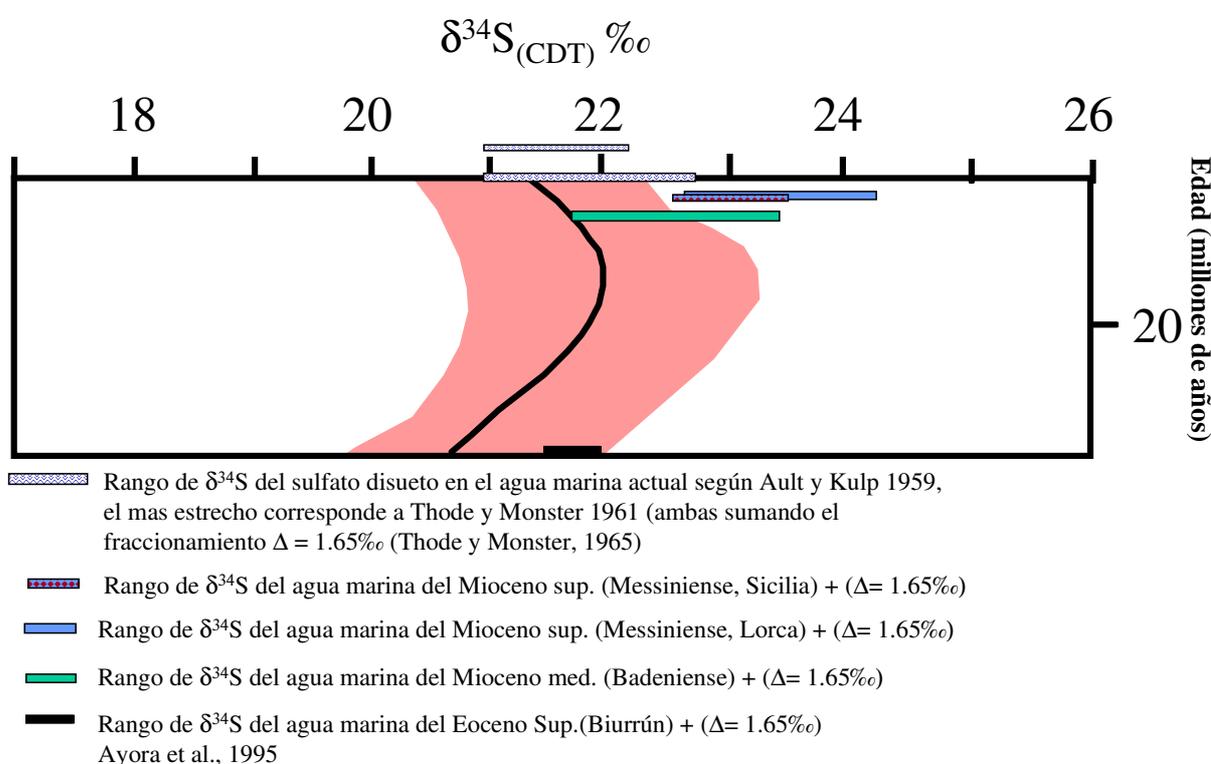


**Figura 7-4. Rangos de composiciones isotópicas encontradas en la subcuenca navarra. Por una parte se presentan con una trama yesos, que corresponde a los valores analíticos encontrados para los sulfatos marginales. La misma trama con diferente tono de gris indica los valores encontrados en los sulfatos intercalados entre la halita de la UHI del sondeo de Biurrun. La tramas onduladas representan los rangos de composiciones isotópicas del mar deducidas a partir de yesos y sulfatos intercalados entre halitas.**

Los valores deducidos a partir de la subcuenca navarra para la composición isotópica de sulfato marino durante el Eoceno superior (figura 7-5) quedan apoyados por los deducidos a partir de la subcuenca catalana en la que existe una mayor influencia continental. A pesar de que las composiciones isotópicas encontradas en la subcuenca catalana son más pesadas estas se explican perfectamente a partir de la evaporación de agua de mar, con la composición isotópica deducida en la subcuenca navarra, mezclada con aguas de origen continental. Dentro de las aguas continentales existió un aporte importante de solutos procedentes del reciclaje de yesos de la misma cuenca, dicho fenómeno es el responsable de los valores más altos en la subcuenca catalana. En este caso la corrección de  $\psi$  no puede aplicarse ya que se detecta una importante componente de reciclaje que influye en las composiciones isotópicas encontradas en los sulfatos de la subcuenca catalana.

La curva propuesta por Claypool et al. (1980) para el azufre da valores más ligeros, que los obtenidos en esta memoria. Los datos de esta memoria se encuentran dentro del rango de precisión propuesto por los anteriores autores. Los valores obtenidos coinciden con los encontrados en las aguas oceánicas actuales. Para el oxígeno Claypool et al. (1980) da valores más pesados que los obtenidos para el del Eoceno superior. Parte del rango de composiciones isotópicas obtenido, en este trabajo, sale fuera de los rangos propuestos por Claypool et al. (1980), coincidiendo al igual que en el azufre con los encontrados en las aguas oceánicas actuales.

Como se ha podido observar, la composición isotópica experimental para el Eoceno superior contrastada con los modelos numéricos proporciona valores en rangos coincidentes a los de la composición isotópica del sulfato disuelto en el mar actual.



**Figura 7-5. Evolución isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ ) del sulfato precipitado durante el Terciario. Las barras representan los rangos obtenidos en esta memoria para las diferentes cuencas estudiadas. A los rangos obtenidos para el sulfato disuelto se les ha sumado el fraccionamiento ( $\Delta$ ) entre el sulfato disuelto y los sulfatos precipitados (+1.65 ‰), para poder comparar con los datos de (Claypool et al., 1980). Figura modificada de Claypool et al. (1980).**

### 7.2.2. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar oligoceno

La cuenca utilizada para deducir valores oligocénicos no ha resultado ser el tipo de cuenca idónea debido a su carácter principalmente continental y a la compleja evolución isotópica con mezclas variables en el tiempo. Tan solo para los valores inferiores de la unidad Sal IV por encima de la llamada zona fosilífera se han registrado valores para la  $\delta^{34}\text{S}$  que podrían ser de origen marino, pero la incertidumbre de dichos valores y los procesos

implicados, impide la obtención de valores para la composición isotópica del sulfato marino durante el Oligoceno.

### 7.2.3. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar mioceno

Para el Mioceno, en general, la curva de  $\delta^{34}\text{S}$  de Claypool et al. (1980) aporta , cuatro datos del Mioceno indiferenciado en el Golfo de Suez y tres muestras de la mina de sal de Wieliczka que atribuye al Tortonense inferior (Mioceno superior) si bien corresponden al Badeniense (Mioceno medio) y se trata de sulfatos entre la halita. Para este conjunto de muestras el rango obtenido es de  $+22.9 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +21.6$  (figura 7-2). También se menciona un dato de Field y Lombardi (1972) en las cercanías de los depósitos de Alunita de Tolfa (Italia) correspondiente al mioceno-plioceno con un valor de  $+25.1\text{‰}$  para arcillas yesíferas. Sin embargo este análisis posiblemente refleja fenómenos de sulfato-reducción importantes como se deduce de la importante presencia de pirita. Para la curva oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) Claypool et al. (1980) sólo presentan los tres valores polacos con un rango de  $+12.9 > \delta^{18}\text{O} > +10.8$ . Desde la publicación de dichas curvas se han realizado gran cantidad de análisis a partir de sulfatos miocénicos, (Longinelli, 1980; Pierre, 1982; Utrilla, 1989; Kasprzyk, 1997; Peryt et al., 1997a, Playà, 1998, entre otros).

En esta memoria se han utilizado inicialmente tres cuencas diferentes para deducir la composición isotópica durante el Mioceno medio y superior:

- Cuenca Pre-Carpática Polaca (Badeniense) Mioceno medio.
- Cuenca Mediterránea marginal de Lorca (Messiniense) Mioceno superior.
- Cuenca Mediterránea central de Caltanissetta (Messiniese) Mioceno superior.

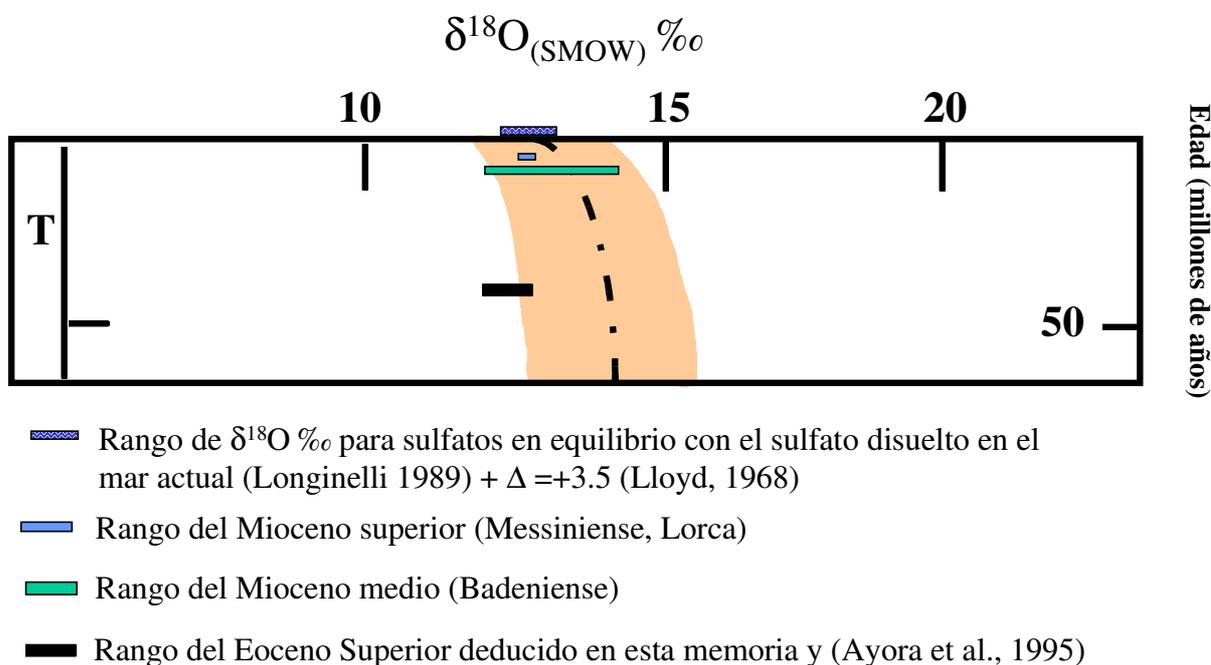
#### 7.2.3.1. Cuenca Precarpática Polaca (Badeniense)

En la cuenca Precarpática (capítulo 5) a partir de los datos estudiados se ha obtenido un rango para el sulfato disuelto en mar badeniense de  $+21.71 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +20.09$  y  $+10.06 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +8.44$  con un valor medio de  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SW})} \text{‰} = +20.9$  y  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SW})} \text{‰} = +9.25$ . Estos valores se han deducido a partir de un amplio grupo de análisis de sulfatos intercalados entre las secuencias halíticas y se han visto ratificados por los rangos obtenidos a partir de los sulfatos marginales.

El estudio de las inclusiones fluidas pone de manifiesto que proporciones de recarga  $Q_{\text{SW}} = 0.4-0.2$ ,  $Q_{\text{RW}} = 0.5-0.7$  y  $Q_{\text{HW}} = 0.1$  explican la evolución de solutos durante la precipitación de la halita. Esta situación implica una pérdida de la influencia marina al evolucionar la evaporación, siendo al final más importante el aporte de  $\text{SO}_4$  procedente del reciclaje y de aguas continentales que el de origen marino.

Los fenómenos de reciclaje en esta cuenca son muy intensos de forma que incluso los sulfatos intercalados entre halita presentan la misma composición isotópica que los sulfatos marginales. Debido a la importante influencia del reciclaje en esta cuenca no puede aplicarse el factor de corrección  $\psi$ . Sin embargo, se ha podido determinar aproximadamente la influencia del reciclaje y obtener un rango de composiciones isotópicas para el océano

badeniense más preciso que el disponible hasta la fecha deducido a partir de los yesos marginales.



**Figura 7-6. Evolución isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ) durante el Terciario. Igual que el la figura 7-5 salvo el fraccionamiento aplicado que para el caso de oxígeno es de  $\Delta = +3.5$ . Figura modificada de Claypool et al. (1980).**

#### 7.2.3.2. Cuenca Mediterránea marginal de Lorca (Messiniense)

Para explicar las composiciones isotópicas encontradas en diferentes datos de los yesos marginales en la cuenca de Lorca, la composición isotópica del sulfato disuelto en el agua marina tendría que encontrarse en un rango de  $+22.6 > \delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} \text{‰} > +17.8$  y  $+12 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SW}} \text{‰} > +8.9$ , el cual es mayor que el rango deducido a partir de los valores isotópicos de los sulfatos intercalados entre halitas, que son de  $+22.7 > \delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} \text{‰} > +21.0$  y  $+9.4 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SW}} \text{‰} > +7.3$ . De la intersección de ambos rangos (figura 7-7) se encuentra el rango más probable para la composición isotópica del agua de mar, entre  $+22.6 > \delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} \text{‰} > +21.0$  y  $+9.4 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SW}} \text{‰} > +8.9 \text{‰}$ , ya que es la misma agua marina la que ha generado ambas litologías por evaporación.

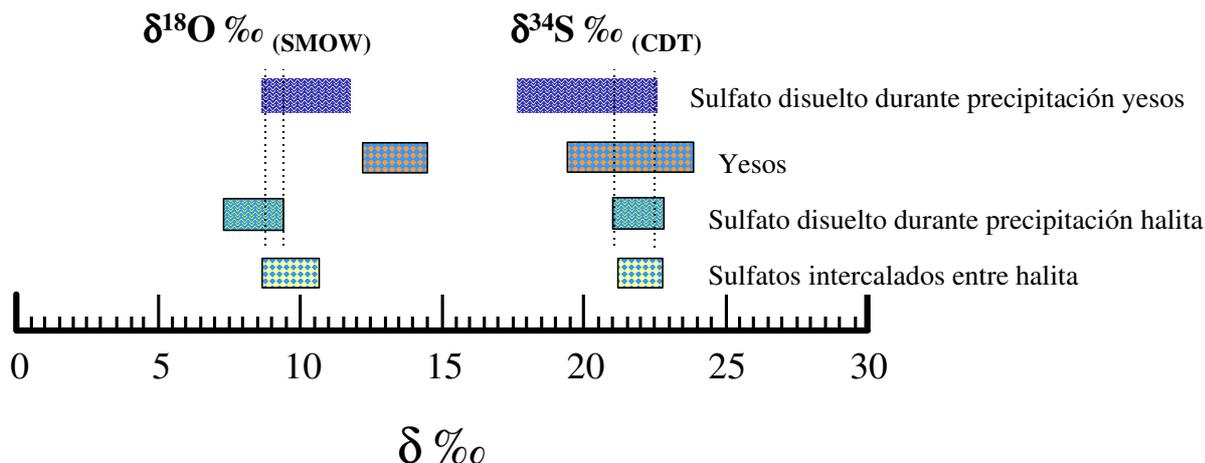


Figura 7-7. Rangos de composiciones isotópicas encontradas en la cuenca de Lorca. Por una parte se presentan con una trama yesos, que corresponde a los valores analíticos encontrados para los sulfatos marginales de la cuenca de Lorca y otras cuencas messinienses cercanas (ver tabla 6-6). La misma trama, con diferente tono, representa los valores encontrados en los sulfatos intercalados entre la halita de la UHTI en el sondeo Lorca-4. La trama diferente representa los rangos de la composición isotópica del sulfato disuelto en el mar deducidos a partir de yesos y sulfatos entre halitas.

A partir de estos rangos, y para el tramo de la USTI en el que se alcanza un estado estacionario, se puede aplicar el factor de corrección  $\psi$  y alcanzar un valor, más refinado que la media del rango, y que tiene en cuenta los efectos del grado de restricción de la cuenca sobre la composición isotópica. Dicho valor es de  $\delta^{34}\text{S}_{(\text{sw})} \text{ ‰} = +21.9$  y  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{sw})} \text{ ‰} = +8.5$ .

En la deducción de estos rangos para la composición isotópica del sulfato marino, se han descartado todos los valores de la USTS de Lorca la cual, se ha demostrado, se formó en condiciones continentales a pesar de su aspecto homogéneo y continuo (Ayora et al., 1994b; García-Veigas et al., 1994; García-Veigas et al., 1995; Cendón et al., 1997c). Los resultados de la USTS ponen de manifiesto, una vez más, la importancia de tener un buen conocimiento de las formaciones evaporíticas antes de utilizarlas en la obtención de conclusiones generales sobre la composición de los océanos.

### 7.2.3.3. Cuenca Mediterránea central de Caltanissetta (Messiniense)

El estudio de las inclusiones fluidas muestran un origen marino para la unidad halítica situada por debajo de los primeros sulfatos de potasio y magnesio (UHI-2). Por otra parte los datos isotópicos en esta unidad muestran valores constantes con rangos para el sondeo Siculiana de  $+22.73 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{ ‰} > +22.01$  y  $+16.55 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{ ‰} > +14.95$  con medias de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{ ‰} = 22.35 (\pm 0.24)$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{ ‰} = 15.44 (\pm 0.48)$ . En el caso del sondeo de Cattolica los resultados son muy semejantes con rangos entre  $+22.92 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{ ‰} > +22.00$  y  $+16.43 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{ ‰} > +15.06$  con medias de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{ ‰} = 22.44 (\pm 0.26)$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{ ‰} = 15.53 (\pm 0.43)$ . A partir de estos datos, como se vio en el apartado 6.2.5, se ha deducido un rango de composiciones isotópicas para el sulfato disuelto en el mar de  $+21.9 > \delta^{34}\text{S}_{\text{sw (CDT)}} \text{ ‰} > +21.0$ , resultados que coinciden con el rango obtenido para la cuenca de Lorca. En esta cuenca, sin embargo, la falta de análisis de inclusiones fluidas de forma continua y la dificultad en la correlación de los análisis realizados entre los diferentes sondeos, no permiten definir con

exactitud en que momentos de la evolución de la cuenca se alcanzó un estado estacionario. El factor  $\psi$  se puede aplicar de forma aproximada suponiendo que la composición de la salmuera se mantuvo constante durante gran parte de la precipitación y, en especial, en la parte media de la UHI-2. Así se obtiene una composición para el azufre del sulfato marino messiniense de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} = +21.53$

Los datos de oxígeno por otra parte son más pesados de lo esperado incluso comparándolos con los datos obtenidos en la cuenca de Lorca. Suponer que el mar del que precipitaron las evaporitas de la cuenca de Caltanissetta tenía composiciones isotópicas más pesadas, no es compatible con los datos obtenidos en la cuenca de Lorca ni con la probada homogeneidad isotópica del océano actual a escala mundial. Así ¿cuál de las dos cuencas proporciona los datos más fiables?. En el apartado 6.2.5 se ofrecen diversas consideraciones sin embargo, la existencia de enriquecimientos en la composición isotópica del oxígeno de medios marinos actuales como las salinas del Mediterráneo, hace pensar que procesos de este tipo pudieron jugar un papel importante en algunas cuencas. Por esta razón no son utilizados para deducir la composición isotópica del oxígeno del sulfato marino.

#### **7.2.4. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar terciario**

Proyectando los rangos deducidos en este trabajo para el sulfato disuelto en el océano Terciario (figura 7-5) se observa que la  $\delta^{34}\text{S}$  durante el Eoceno debió ser del mismo rango que la actual. Durante el Mioceno medio (Badeniense) se observa un rango más amplio de valores y ligeramente más pesados respecto a los del Eoceno y actuales. Durante el Messiniense y a partir de los datos de la cuenca de Caltanissetta se obtienen valores semejantes a los del Badeniense. Sin embargo, en la cuenca de Lorca se obtienen valores ligeramente más pesados, debido a la mayor dispersión de los valores analíticos para dicha cuenca. A falta de otros valores durante el Oligoceno y Mioceno inferior no puede precisarse más, pero se observa que en general los valores obtenidos son más pesados que la media ponderada propuesta por Claypool et al (1980) y en algunos casos incluso más pesados que la franja de valores propuesta por estos autores. La razón de los valores más pesados se explica por diferentes razones:

- La dispersión de los valores analíticos utilizados por Claypool et al. (1980) no es explicada por ningún proceso en particular. Por ello la media y rango de precisión que obtienen puede verse desplazada hacia valores más ligeros o pesados, según los procesos ocurridos en las cuencas de donde se obtienen las muestras utilizadas y el peso relativo de estos análisis en la curva. Por ejemplo, utilizando valores de cuencas en las que se hubiesen producido procesos de reciclaje, estos podrían desplazar la media hacia valores más pesados o más ligeros según la composición isotópica del sulfato reciclado.
- Los rangos obtenidos en esta memoria representan la composición isotópica del primer sulfato precipitado a partir del agua marina (el más pesado posible para un agua dada) y corregidos del efecto de la restricción de la cuenca. Los rangos de Claypool et al. (1980), sin embargo, comprenden muestras que precipitan en momentos no precisados del proceso de evaporación y de los que no se conoce el grado de restricción de las cuencas originales, por ello son más ligeros y las medias quedan desplazadas a valores más ligeros.

Como puede verse en las figuras 7-2 y 7-5 el máximo que alcanza la curva de Claypool et al (1980) en el Terciario, corresponde con muestras del Mediterráneo (Messiniense ?) situándose en la escala de edad entre los 10 y 18 m.a.. Los rangos deducidos en esta memoria se han situado en la escala de edad de Claypool et al. (1980) pero con las edades que se les atribuye a las unidades estudiadas hoy en día. Una correlación precisa entre los datos anteriores y los de esta memoria posiblemente ocasionaría una mejor coincidencia entre los datos pero siempre con valores más pesados.

En el caso del oxígeno (figura 7-6) y para aquellas cuencas de las que se ha podido obtener información, se observa que los valores obtenidos son, menos para el badeniense, más ligeros que la media de Claypool et al. (1980) pero se encuentran dentro de la franja de precisión propuesta por los citados autores. Para el caso de Eoceno, sin embargo los valores en propuestos en este trabajo son más ligeros y llegan a salirse de la franja de valores propuesta por Claypool et al. (1980). Además no se observa una variación apreciable de la  $\delta^{18}\text{O}$  durante el Terciario. En este caso la razón de las desviaciones de los datos de esta memoria respecto a los de Claypool et al (1980) se explica por la falta de datos aportados por dichos autores entre el Terciario superior y el Cretácico superior. Los dos valores que presentan para el Cretácico (más pesados) hace desplazarse la media del Terciario hacia valores más pesados. También, posiblemente, Claypool et al (1980) consideraron valores de cuencas en las que existieron procesos importantes de tipo redox con incrementos notables de las composiciones isotópicas del oxígeno (por ejemplo la cuenca de Caltanissetta).

Los resultados obtenidos muestran una evolución claramente diferenciada para el azufre y el oxígeno del sulfato. Mientras el azufre presenta un fuerte incremento en el Mioceno, el oxígeno muestra valores prácticamente constantes para todo el Terciario. Este comportamiento también se pone de manifiesto en otras edades, por ejemplo los bruscos cambios registrados para la  $\delta^{34}\text{S}$  en el Triásico no están asociados a variaciones en la  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato (según las curvas de Claypool et al. (1980)). El comportamiento de la  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato disuelto en los océanos se ha intentado explicar mediante diversos modelos (Ault y Kulp, 1959; Holser y Kaplan, 1966; Holland, 1973; Rees et al., 1978; Holser et al., 1979; Claypool et al., 1980). Sin embargo no existen evidencias definitivas que expliquen la independencia en la evolución isotópica de ambos elementos. Desde el primer modelo de Ault y Kulp, (1959) se propusieron prácticamente todos los principales procesos que modifican la composición isotópica del azufre del sulfato marino, salvo la influencia de las dorsales oceánicas. A continuación se discuten dichos procesos:

- Reciclaje de evaporitas. El reciclaje de evaporitas, como se ha visto en esta memoria, es un proceso muy importante, al menos a escala local. La disolución de evaporitas se produce sin fraccionamiento, de modo que se conservan las composiciones isotópicas originales de las evaporitas disueltas. Sin embargo, es difícil conocer a escala global cual es la aportación isotópica media de las evaporitas erosionadas. Claypool et al., (1980) proponen una media para el azufre de  $\delta^{34}\text{S} = +16 \pm 2\%$ , pero esta media podría variar bastante. Por ejemplo si se consideran las cuencas Terciarias estudiadas en este trabajo en el ámbito Mediterráneo, además de los procesos de reciclaje interno de las propias cuencas, cabría esperar influencias de evaporitas generalmente Triásicas, que son las más abundantes en el continente del área geológica considerada. Un reciclaje generalizado de evaporitas triásicas pudo aportar al Mediterráneo sulfatos de composiciones aproximadas:  $\delta^{34}\text{S} \approx 15\%$  y  $\delta^{18}\text{O} \approx 13\%$ . Este reciclaje habría disminuido la composición isotópica de azufre y aumentado la del oxígeno. Sin embargo las únicas influencias Triásicas en estas cuencas, se detectan en

los últimos estadios de evolución de las mismas cuando las cuencas están desconectadas del mar. Además, según los datos experimentales que se han presentado, el azufre sufre un aumento de su composición isotópica mientras el oxígeno permanece constante sin verse afectado. Posiblemente la conexión del Mediterráneo con el resto de los océanos, y/o los aportes de otras evaporitas con composiciones más pesadas explican la no influencia del reciclaje triásico. Así, es difícil demostrar una relación entre las variaciones isotópicas del azufre y el reciclaje de evaporitas, sin encontrar al mismo tiempo una explicación para la evolución constante del oxígeno.

- Oxidación de sulfuros. La oxidación en el continente y posterior transporte a los océanos, aportaría sulfatos con un azufre ligero entre -25 y -5 ‰ (Holser et al., 1979) y una composición para el oxígeno en la que participaría el oxígeno del agua (1/3) y el de la atmósfera (2/3) (Lloyd, 1968). Al igual que en los procesos de reciclaje de evaporitas, algunas variaciones en la evolución isotópica del azufre podrían explicarse mediante este mecanismo, sin embargo no existen datos que lo confirmen. Por otra parte no se ha detectado en ninguna de las cuencas estudiadas indicios de aportes con composiciones isotópicas para el azufre tan ligeras. El oxígeno aportado mediante este proceso dependería del oxígeno disuelto en las aguas continentales, generalmente ligero ( $\delta^{18}\text{O} \approx 5\text{‰}$ ) y del oxígeno atmosférico ( $\delta^{18}\text{O} \approx 23\text{‰}$ ). Esta mezcla, utilizando las participaciones en la oxidación propuestas por Lloyd, (1968) darían un oxígeno más elevado ( $\delta^{18}\text{O} \approx 17\text{‰}$ ), si bien no pueden descartarse valores más ligeros y próximos a la  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato marino obtenida en este trabajo. La no variación del azufre hacia valores ligeros durante el Terciario, así como la constancia del oxígeno hace nuevamente dudar de la influencia de este proceso en el ciclo global de ambos isótopos durante el Terciario.
- Precipitación de sulfatos. En el caso de la cristalización de sulfatos por concentración del agua marina, el fraccionamiento es mayor para el oxígeno (+3.5‰) que para el azufre (1.65‰), provocando en ambos casos un incremento hacia composiciones isotópicas más pesadas del sulfato disuelto. Este proceso no parece influir en las composiciones isotópicas del azufre marino para diferentes subcuencas mediterráneas messinieses, a pesar de la importante precipitación de sulfatos en toda la cuenca. Se deduce que el máximo en la evolución de la  $\delta^{34}\text{S}$  del sulfato marino, encontrado en el Mioceno, no corresponde a un máximo local (Mediterráneo) ya que para el Badenense también se han encontrado valores elevados, lo cual confirmaría el ascenso a escala global de la  $\delta^{34}\text{S}$ . Para el oxígeno sin embargo, si existen variaciones entre diferentes subcuencas mediterráneas, si bien se explican por mecanismos locales (ver punto 6.2.5). El valor deducido para el oxígeno a partir de los datos de Lorca, confirman la constancia de la  $\delta^{18}\text{O}$  para el Terciario y descarta la influencia de la cristalización de sulfatos en la composición isotópica del sulfato oceánico.
- Circulación en las dorsales oceánicas. Holser et al., (1979) no consideran este proceso como importante al interpretarlo como un proceso local. (Edmond et al., 1979) llama la atención sobre la importancia de este proceso y considera la circulación del sulfato en las dorsales como un sumidero de isótopos preferentemente ligeros debido a la reducción de sulfato e incorporación a sulfuros, de forma que dicha circulación enriquecería la composición isotópica del azufre oceánico. El oxígeno durante la circulación a través de las dorsales cabe esperar que se reequilibre con el oxígeno del agua marina. Recientemente Jean-Baptiste et al. (1997), encuentran para la  $\delta^{18}\text{O}$  del agua analizada en diferentes

dorsales rangos entre +0.53 y +2.3‰, quizás esta desviación con respecto al valor de 0‰ del oxígeno del agua oceánica represente, en parte, la influencia del oxígeno procedente del sulfato reducido en las dorsales. Así, este proceso cualitativamente enriquecería la  $\delta^{34}\text{S}$  y haría más ligera la  $\delta^{18}\text{O}$ . Si bien los flujos a través de estas dorsales no se conocen con exactitud (Holland et al., 1996) este proceso pudo afectar en el pasado. Para los datos de esta memoria, nuevamente la constancia del oxígeno no parece compatible con la influencia de este proceso.

Como se ha visto hasta el momento todos los procesos descritos predicen una variación de ambos isótopos en el sulfato pero esto no se ve apoyado por los datos obtenidos para el Terciario, en los que el azufre varía y el oxígeno permanece constante. No hay que olvidar que en el caso del azufre, el sulfato marino constituye el reservorio principal de azufre. En caso del oxígeno es el agua y no el sulfato el que representa el mayor reservorio de dicho elemento. Así, no pueden descartarse interacciones del oxígeno del sulfato con el oxígeno del agua bien mediante procesos orgánicos o inorgánicos que consigan mantener la composición del oxígeno constante a pesar de los procesos comentados, que sí afectarían la  $\delta^{34}\text{S}$ . A partir de esto pueden proponerse otros dos procesos para intentar explicar las evoluciones observadas:

- Sulfato-reducción bacteriana. Los diferentes experimentos de laboratorio descritos en la bibliografía (Lloyd, 1968; Mizutani y Rafter, 1973; Fritz et al., 1989) confirman los importantes fraccionamientos que pueden darse durante los procesos de sulfato-reducción tanto para el azufre como para el oxígeno. La sulfato-reducción conduce a valores más pesados en el sulfato residual de ambos isótopos y a  $\delta^{34}\text{S}$  más ligeras para el sulfhídrico obtenido. En este trabajo también se ha puesto de manifiesto la importancia de procesos sulfato-reductores de forma local en la modificación de la composición isotópica (subcuenca eocena catalana). Estos procesos sulfato-reductores pueden originar sulfuros, que quedan atrapados en los sedimentos generalmente en forma de pirita. Al mismo tiempo parte del  $\text{H}_2\text{S}$  pueden sufrir una difusión hacia la superficie (sedimento-agua) con una oxidación rápida debido a una mayor presencia de oxígeno. El proceso de reoxidación de parte del  $\text{H}_2\text{S}$  producido, provocaría una disminución de las composiciones isotópicas del azufre. En el caso del oxígeno depende de la participación del oxígeno disuelto en el agua ( $\delta^{18}\text{O} = +20 - +30\text{‰}$ ) y la del oxígeno del agua (0 ‰) en el proceso de oxidación. La composición isotópica del oxígeno disuelto en el agua está conectada con el reservorio de oxígeno atmosférico y es función de la profundidad (Kroopnick y Craig, 1976). Este proceso podría aportar oxígeno con composiciones isotópicas semejantes a la del sulfato disuelto o superiores. En general los procesos de reducción-oxidación ha sido utilizado por algunos autores para explicar valores elevados en la composición isotópica del oxígeno en cuencas evaporíticas (Pierre, 1982 y 1985; Utrilla, 1985 y 1989). De forma general, a partir de las cuencas estudiadas, la sulfato-reducción no parece uno de los procesos con mayor influencia en las etapas con predominio marino de dichas cuencas (ver capítulo 3 apartado 3.2.4.4.).
- Reequilibrio isotópico del oxígeno del sulfato con el oxígeno del agua. A pesar de constituir el mayor reservorio de oxígeno, el oxígeno del agua oceánica no está en equilibrio isotópico con el oxígeno del sulfato disuelto en el océano. Así, a la temperatura media de los océanos de 4 °C, la composición isotópica del oxígeno del sulfato debería ser de +38 ‰, según Lloyd, (1967 y 1968). Este autor calcula en base a diferentes experimentos el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio isotópico entre el sulfato

disuelto y el oxígeno del agua en unos 250.000 años y propone un mecanismo de sulfato-reducción oxidación como el responsable de mantener la composición isotópica del oxígeno alejada del equilibrio. Por otra parte Zak et al. (1980) mediante el estudio de aguas intersticiales de sedimentos marinos concluye que el tiempo necesario para el intercambio isotópico entre el agua y el sulfato en condiciones oceánicas es mucho mayor que el calculado por Lloyd, (1968) pudiendo llegar a  $5 \cdot 10^9$  años para intercambiar la mitad del oxígeno. Chiba et al. (1985) también llegan en sus cálculos a tiempos mayores a los propuestos por Lloyd. Así la falta de eficacia en el proceso de intercambio entre el oxígeno del agua y el del sulfato obliga a buscar otra causa que sea capaz de amortiguar cualquier variación que pueda producirse.

Ninguno de los procesos planteados a escala global en el océano explican con claridad las diferencias en la evolución isotópica entre ambos elementos. Posiblemente una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar en las dorsales oceánicas, así como de los procesos biológicos y sus implicaciones en el ciclo del azufre y oxígeno ayudarán a aclarar las diferencias planteadas.

### **7.3. Conclusiones**

- En las cuencas evaporíticas pueden existir diferentes procesos (dolomitización, sulfato-reducción, etc.) responsables de las desviaciones de la concentración de las salmueras con respecto a las concentraciones teóricas esperadas de la evaporación de agua de mar.
- Las variaciones, en especial de la concentración de sulfato, son las responsables de cambios importantes en la paragénesis mineral obtenida. La disminución en la concentración de sulfato es la responsable de que pueda precipitar silvita a partir de la evaporación de agua de mar.
- Los procesos de reducción en la concentración de sulfato son procesos internos de las cuencas y no están relacionados con cambios a escala global de todo el océano. La variabilidad en las concentraciones de sulfato se hace patente entre cuencas de la misma edad, entre subcuencas de la misma cuenca e incluso dentro de una misma unidad evaporítica.
- Los análisis de I.F. primarias, permiten conocer la composición de las salmueras en las que precipitaron los sulfatos intercalados entre halita. Los análisis isotópicos de dichos sulfatos y su comparación con las predicciones realizadas por un modelo teórico para diferentes escenarios de evaporación, permite establecer la naturaleza de las cuencas evaporíticas (continental, marina, mezclas etc.), el índice de restricción, las proporciones de recarga, y poner de manifiesto procesos internos como el reciclaje de evaporitas previamente formadas fuera o dentro de la misma cuenca.
- Esta metodología permite obtener un conjunto de datos isotópicos fiables para la reconstrucción de la composición isotópica del sulfato oceánico en el momento de formación de las diferentes cuencas. Los rangos presentados en esta memoria refinan los datos presentados por Claypool et al. (1980), porque están basados en una interpretación rigurosa de la dispersión de los valores analíticos.
- Las evoluciones de las composiciones isotópicas de azufre y oxígeno durante el Terciario son diferentes. La  $\delta^{34}\text{S}$  asciende desde el Eoceno superior hasta un máximo en el Mioceno superior para posteriormente iniciar una tendencia a valores más ligeros. El oxígeno por otra parte permanece prácticamente constante durante todo el Terciario siguiendo una

evolución independiente a la del azufre. La diferencia entre ambas evoluciones se intenta explicar mediante diferentes procesos: reciclaje de evaporitas, oxidación de sulfuros, precipitación de sulfatos, circulación en las dorsales oceánicas, sulfato-reducción bacteriana y reequilibrio isotópico del oxígeno del sulfato y el oxígeno del agua. Sin embargo, ninguno de los procesos mencionados explica de manera definitiva la evolución de las composiciones isotópicas a escala global.