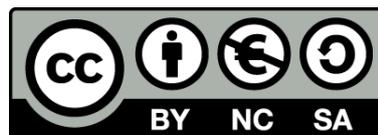




Evolució geoquímica de cuencas evaporítics terciàries: implicacions en la composició isotòpica disolt en l'oceà durant el terciari

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

4. FOSA RENANA, EOCENO-OLIGOCENO

4.1. Cuenca de Mulhouse, introducción geológica

La cuenca de Mulhouse, situada en la región de Alsacia (Francia), forma parte de la llamada fosa Renana o *graben* del Rin, dicha fosa es un segmento del rift intracontinental de Europa occidental que se extiende desde el mar del Norte al Mediterráneo. La fosa Renana, se sitúa en la cuenca alta-media del Rin, a lo largo de unos 300 km desde Basilea (Suiza) al sur hasta Frankfurt al norte, con una anchura entre 30-40 km (figura 4-1).

Desde un punto de vista tectónico, la fosa Renana forma parte de una gran estructura que recorta la placa europea frente a la cadena alpina, como resultado de la colisión durante el Terciario entre la placa europea y africana (Bergerat y Geysant, 1980). La fosa Renana constituye la estructura de mayor importancia, si bien se extiende diferenciándose en otras estructuras de menor importancia: hacia el NO (fosa holandesa), el NE (cuenca de Hesse) y el S fosas asociadas al Ródano: Bresse, Valence, Alès, Camargue, etc.

El sector occidental de la fosa se encuentra limitado por un conjunto de fallas (fallas de los Vosgos y Renana) que en la zona sur sirven de límite entre el macizo hercínico de los Vosgos, los materiales triásicos y el relleno terciario de la fosa. En dirección norte estas fallas ponen en contacto la fosa con los materiales triásicos, jurásicos y pérmicos. En el sector oriental un sistema de fallas semejante (falla de la Selva Negra y Renana oriental) pone en contacto, en la zona meridional, el macizo hercínico de la Selva Negra con la fosa y en dirección norte con materiales triásicos principalmente. En el sector más meridional, y en sentido transversal, los materiales de la fosa están en contacto con el Jura plegado que cabalga ligeramente sobre los materiales de relleno de la fosa (Blanc-Valleron, 1991).

Blanc-Valleron (1991), en su extenso trabajo sobre las formaciones paléogenas evaporíticas alsacianas, ofrece una detallada información sobre el encuadre tectónico, sedimentario, paleogeográfico y paleontológico de la fosa Renana, así como de las diferentes unidades geológicas relacionadas. Dicho trabajo es de consulta obligada si se requiere de una información más detallada. En esta memoria seguiremos las divisiones litoestratigráficas de Blanc-Valleron y Gannat (1985), basadas a su vez en las divisiones realizadas por Courtot et al. (1972). Dentro del ciclo evaporítico Sal IV en el cual se centra este trabajo se seguirá también la división y nomenclatura detallada por Blanc-Valleron (1991), basada principalmente en criterios mineros.

La subcuenca de Mulhouse está situada en la zona más meridional de la mitad sur de la fosa Renana, seguida en dirección norte de las subcuencas de Selestat, Strasburgo y Pechelbronn (figura 4-1). El relleno Paleógeno de la cuenca reposa directamente sobre el sustrato Jurásico con espesores máximos de 6000 m en el NO (Saar-Nahe-Trog) y valores medios entre 2000-4000 m en la zona meridional. Su disposición es aproximadamente simétrica en la zona S, mientras en la zona N es asimétrica con espesores de 1400 m en la parte O y unos 3500 m en la E (Le Carlier et al., 1994).

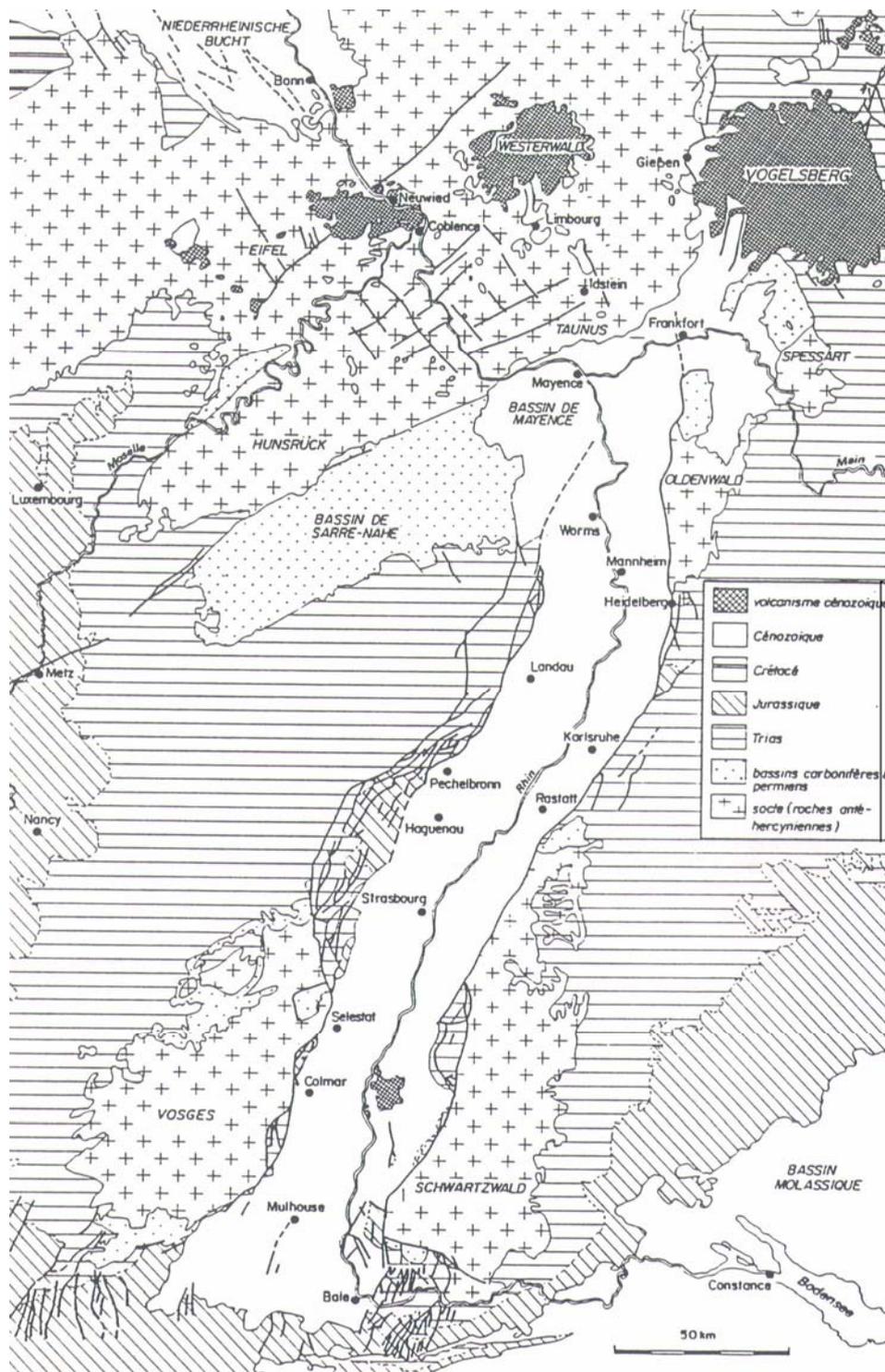
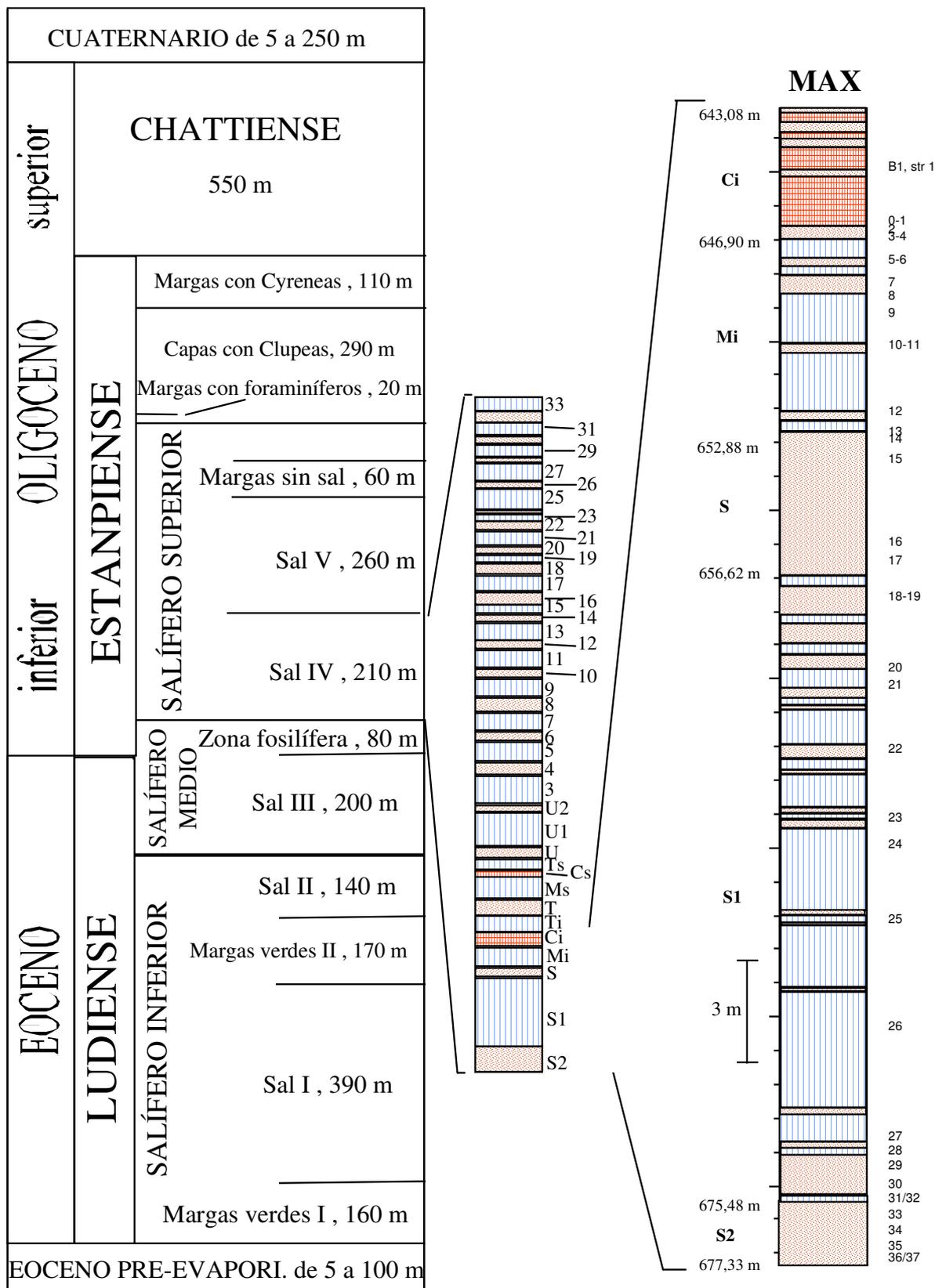


Figura 4-1. Mapa geológico general de la fosa Renana y sus alrededores. Figura original de Blanc-Valleron (1991).

De forma resumida, y a partir de los datos de Blanc-Valleron (1991), en el relleno de la fosa se pueden distinguir las siguientes series y grupos (figura 4-2):



A) Serie preevaporítica

Los sedimentos paleógenos preevaporíticos de Alsacia son característicos de un medio estrictamente continental. La fosa no estaba todavía diferenciada respecto al dominio de sedimentación continental meridional (Jura), y hay un dominio de las facies de alteración superficial con calizas lacustres o palustres ocasionales. El clima, según se deduce de los datos taxonómicos de esporas y pólenes, debió ser de tipo cálido y húmedo con predominio de la vegetación de medio húmedo (figura 4-2).

B) Grupo salino inferior (Salífero inferior)

La base del grupo inferior marca la verdadera estructuración de la región situada al S de la fosa Renana, con la individualización de un eje de subsidencia de orientación SSW-NNE.

- **Margas verdes I con Limneas.** Indican un medio homogéneo y profundo con condiciones reductoras, y el desarrollo local de algunas capas halíticas. No se encuentran restos fósiles de organismos marinos. Tan sólo algunos de origen lacustre.

- **Sal I.** Situada en las zonas más profundas de la cuenca, no se han encontrado en los sondeos estructuras petrográficas primarias tipo *chevron* o *hopper*. Los valores de Br son bajos 30-40 ppm en comparación con los esperados de la evaporación de agua marina. Los fósiles hallados, poco abundantes y escasamente diversificados, indican la persistencia de condiciones lacustres. En general, los datos disponibles parecen indicar un medio poco profundo, en el que existen rápidas variaciones laterales de facies, y abundancia de estructuras diagenéticas tempranas. La presencia de halita hace pensar en un aporte importante y mantenido de aguas salobres. Los estudios palinológicos indican una oscilación de clima húmedo a seco.

- **Margas verdes II.** Existe una mayor diversidad fosilífera pero siempre características de aguas dulces con episodios hipersalinos. Los relieves de la cuenca parecen incrementarse coincidiendo con una progradación de cuerpos detríticos hacia el centro de la misma.

- **Sal II.** Muy semejante a la Sal I y con una distribución local semejante. Los contenidos en Br son algo más elevados, si bien con bruscas oscilaciones.

En general la halita que forma parte del Salífero inferior se encuentra interestratificada con otros sedimentos que evidencian un origen lacustre (figura 4-2). La fauna es de carácter salino (oligohalina) pero no marina.

C) Grupo salino medio (Salífero medio)

- **Sal III.** Dentro de la cuenca de Mulhouse, la Sal III, al igual que la Sal II, está formada por una alternancia de capas de sal y marga. En ella parecen diferenciarse dos subcuencas separadas por una zona de plataforma. Durante la precipitación de las capas superiores de la Sal III, aparecen organismos característicos de salmueras, o euryhalinos, así como algunos organismos marinos (nanoplancton, quistes de dinoflagelados), lo que podría implicar una comunicación, quizás esporádica, con el mar.

En algunos de los pocos sondeos que cortan esta sal se han encontrado texturas tipo *chevron* en las halitas (Blanc-Valleron, 1991, pág. 143). El análisis mediante Cryo-SEM-EDS de las salmueras contenidas en las inclusiones fluidas de estas muestras, sería de gran importancia para establecer la posible influencia continental-marina de la zona superior a la Sal III, previa al nivel Sal IV. Por otra parte, los contenidos en Br de la halita son más elevados que los encontrados en el grupo inferior (≈ 50 ppm) pasando a valores de 90 a 150 ppm en la sal media si bien con fuertes variaciones. Esta halita, es interpretada como formada por evaporación en una cuenca muy poco profunda, en la que cualquier aporte continental o marino tiene una repercusión inmediata en el medio (Blanc-Valleron, 1991, pág 144).

- **Zona fosilífera.** Se extiende de forma bastante regular por toda la cuenca de Mulhouse, con espesores promedio de 80 m, y representa un episodio donde el medio de sedimentación parece menos evaporítico. Las asociaciones faunísticas (quistes de dinoflagelados, cocolitos, foraminíferos) sugieren la posibilidad de comunicación con un mar cercano. Fontes et al. (1991), sin embargo, descartan la conexión marina, debido a la distribución de los conglomerados marginales alrededor de gran parte de la cuenca y otras asociaciones faunísticas encontradas, especialmente peces.

No existen datos concluyentes que permitan zanjar la polémica abierta en esta cuenca entre la existencia o no de influencia marina en la misma. Algunos de los organismos supuestamente marinos, por ejemplo los foraminíferos, podrían estar simplemente adaptados a condiciones de salinidad semejante pero ya en medio continental (Cann y De Deckker, 1981). Otros, supuestamente continentales, como algunos de los peces (*Prolebias rhenanus*), podrían aventurarse temporalmente en aguas saladas e incluso en el mar (Blanc-Valleron, 1991). En cuanto a la distribución de los conglomerados marginales, no está demostrada su relación con las evaporitas del centro de la cuenca. No hay que olvidar que en los alrededores de Basilea estos desaparecen, coincidiendo con la entrada de río Rin en la fosa.

De los datos expuestos se desprende la importante y generalizada influencia continental, sin descartar entradas de agua marina, ya sean esporádicas ya por filtración subterránea. En este caso el agua marina podría estar más o menos modificada por reacciones agua-roca.

D) Grupo salino superior (Salífero superior)

- **Sal IV.** Es en este nivel en el que centramos los estudios que se exponen en esta memoria (figura 4-2). Se eligió por la accesibilidad y calidad de las muestras. Además, los numerosos pozos y sondeos realizados en la búsqueda de potasas permiten un análisis más detallado de la Sal IV que de los otros niveles salinos. Tampoco hay que olvidar una de las motivaciones de este trabajo, según la cual se buscaban cuencas *a priori* de origen marino. Los indicios de posibles influencias marinas nos llevaron a elegir este nivel del Salífero superior.

La parte basal de la Sal IV, en contacto con la zona fosilífera, permite deducir la existencia de ambientes evaporíticos con alguna influencia marina. La presencia de nanopláncton y fitopláncton marino (si bien en poca cantidad) y foraminíferos puede tener su origen en el reabajamiento de la zona fosilífera en sus zonas más marginales (Blanc-Valleron 1998 com. pers.). Los indicadores geoquímicos también señalan la posible existencia de influencias marinas, como se discutirá más adelante, si bien discontinuas y de poca importancia.

Dentro de esta secuencia, precipitan potasas en las zonas más profundas de la subcuenca de Mulhouse, no encontrándose sales potásicas más al norte.

• **Sal V.** También está formada por alternancias de halita y marga, si bien el espesor de las capas de margas es mayor que el de las de sal. Las concentraciones de Br en los ciclos de halita decrecen hacia el techo y alcanzan valores de hasta 50 ppm, similares a los encontrados en los niveles de Sal I y II. En general, el medio sedimentario parece menos profundo, de modo que se encuentran evidencias de desecación en la parte central de la cuenca. La fauna es característica de ambientes lacustres.

E) Margas sin sal

Están formadas por una alternancia regular de margas marrones, grises-azules y grises-verdes con pequeñas láminas de yeso o anhidrita. Las condiciones continúan siendo lacustres hasta los últimos metros de estas margas en las que ya se hace patente de modo progresivo la influencia marina como resultado de una transgresión, al final del Estampiense, procedente del mar del Norte.

El sondeo estudiado en esta memoria es el MAX, que ha sido completado con muestras de los sondeos F1 y F2 y muestras de galería. La correlación entre dichos sondeos es perfecta incluso a escala de las capas más delgadas. El muestreo se realizó en el Museo de Ciencias Naturales de París, lugar donde se conservan estos sondeos, y bajo la supervisión de la Dra. Blanc-Valleron. Los sondeos MAX, F1 y F2 se sitúan a unos 3 km al NO de la población de Mulhouse.

4.1.1. Mineralogía y petrología de las unidades S2, S1, S, Mi y Ci

La evaporitas del intervalo Sal IV (ver figura 4-2), consisten en alternancias de niveles de hasta 5 m de margas y anhidrita con niveles dominados por halita con espesores de 5-20 m. Entre la Sal IV también se encuentran dos capas que contienen silvita, halita y pequeñas cantidades de carnalita. Estas capas son las llamadas Ci (capa inferior) y Cs (capa superior), y están situadas en ambos casos en la parte baja de la Sal IV. En este estudio nos centramos en los primeros 30 m de la secuencia, que abarcan desde la base de la Sal IV (S2) hasta la primera capa de silvita (Ci).

La unidad S2 está formada principalmente por margas de tipo bituminoso. La anhidrita constituye aproximadamente el 30% de la unidad, formando generalmente capas bien definidas. Entre las margas, y en especial en esta unidad, se encuentran pequeñas capas dolomíticas.

La unidad S1 está compuesta de capas métricas de halita rica en inclusiones (lámina 4-1, B y C), separadas por capas mucho más delgadas de margas y anhidrita. La unidad S está formada mayoritariamente por delgados niveles de margas y anhidritas entre las que la halita sólo aparece en unas pocas capas. Por encima, la capa Mi está formada principalmente por halita con una distribución y aspecto semejante a la de la capa S1, en la que capas métricas de halita se ven interrumpidas por niveles más delgados de margas y anhidrita. La capa Ci está formada por varias capas de silvita intercaladas con halita (lámina 4-1, A y F), margas

anhidritas. Las capas, predominantemente de silvita, aparecen alternando con otras en las que la halita es más importante.

En general, las margas muestran una laminación submilimétrica formada de capas de carbonato micrítico alternando con arcilla, cuarzo y capas ricas en materia orgánica (Hofmann et al., 1993a y 1993b). Para dichos autores estas alternancias de capas ricas en carbonatos y arcillas reflejan una variación climática estacional. Hay que destacar la buena preservación de la laminación, sin indicaciones de exposición subaérea ni evidencias de corriente. La preservación de la laminación también excluye la acción de organismos bioturbadores durante la sedimentación de las margas, quizás debido a la existencia de un ambiente anóxico y/o hipersalino en las aguas del fondo.

La anhidrita, en ocasiones, es pseudomórfica de yeso primario y muestra texturas tipo cola de golondrina (*swallowtail*), lo que parece demostrar que al menos parte de la anhidrita proceden de yeso precipitado en el fondo a partir de una salmuera saturada en dicho mineral (Hofmann et al., 1993a).

La halita en las capas S1 y Mi muestra cristales con texturas primarias tipo *hopper* (lámina 4-1, E) con abundantes inclusiones fluidas marcando las caras de crecimiento de los cristales. Generalmente, estos cristales crecen en la interfase aire-salmuera, donde se mantienen por tensión superficial. El crecimiento de estos cristales en superficie puede llegar a formar costras flotantes extensas, que colapsan sobre el fondo cuando su peso supera la tensión superficial o por efecto del oleaje. Una vez en el fondo, los huecos entre los cristales, e incluso las caras deprimidas de los cristales cúbicos, son rellenadas con halita clara sin inclusiones. La halita formada entre capas de silvita presenta abundancia de texturas primarias tipo *chevron* y *cornet*, en las que cristales caídos desde la superficie sirven de núcleo para el crecimiento competitivo en el fondo. Dicho tipo de texturas indicarían una precipitación a partir de una salmuera no muy profunda.

La silvita se presenta en capas bien definidas que pueden contener halita y anhidrita. Generalmente presenta cristales milimétricos y formas anhedrales. No presenta inclusiones fluidas y tiene color rojizo debido a los pequeños cristales de hematites incorporados como inclusiones sólidas (lámina 4-1, G). En general, la silvita se adapta al relieve dejado por los crecimientos de halita *chevron*, rellenando los huecos entre los mismos, y eliminando las irregularidades topográficas. Por esa razón, el límite inferior de las capas de silvita presenta aspecto irregular mientras que su techo es plano (lámina 4-1 D).

Las capas de silvita de la fosa Renana fueron interpretadas por Lowenstein y Spencer (1990) como depósitos primarios, basándose en las texturas observadas. Dichos autores interpretan que la silvita creció en la interfase aire-salmuera. Sin embargo, recientes observaciones en otros yacimientos, sugieren que la precipitación de silvita ocurrió posiblemente en el fondo y sobre las texturas primarias preexistentes (*chevrons*) de forma semejante a como precipitan en la actualidad silvita y carnalita en las balsas de evaporación artificial construidas en el salar de Atacama para el beneficio de Li (com. pers., Pueyo 1998). Este mismo comportamiento de precipitación en el fondo ha sido descrito para la formación primaria de silvita en el yacimiento de Subiza (Navarra) (Cendón et al., 1998a).

El estudio mineralógico del sondeo MAX mediante DRX, fué realizado por Blanc-Valleron (1991, anexo pág. 64). En todas las muestras analizadas se encuentran los mismos

minerales en cantidades variables: anhidrita, arcilla, calcita, celestina, cuarzo, dolomita, feldespatos potásicos, halita, silvita, pirita y yeso. En general, los análisis mineralógicos de roca total no muestran variaciones significativas.

A continuación se detalla, de forma semicuantitativa y para cada una de las capas, la proporción de cada una de las fases minerales. En los 34 m que corta el sondeo MAX desde la base de la capa S2 hasta el techo de la capa potásica Ci, se pueden distinguir las siguientes fases minerales en orden de importancia:

Capa S2. Predominio de la anhidrita detectándose también yeso en alguna de las muestras. Entre los carbonatos, domina la calcita y la dolomita es normalmente férrica (ankerita). El cuarzo también está presente en todas las muestras. La halita está presente en menor cantidad seguida de minerales accesorios como arcillas, celestina y pirita.

Capa S1 y S. Predominio de las fases carbonatadas seguidas de cuarzo, halita y anhidrita. La anhidrita es mineral mayoritario en algunas de las muestras correspondientes a niveles de anhidrita intercaladas en la capa S1. Como minerales accesorios están presentes arcillas, pirita y, ocasionalmente, celestina.

Capa Mi. Los carbonatos constituyen la fase mayoritaria junto con cuarzo, halita y anhidrita. Arcillas, yesos y pirita aparecen como minerales accesorios. Tanto en la capa S1 como en la Mi se detecta silvita en una muestra (Blanc-Valleron, 1991) aunque como mineral accesorio, quizás relacionado con la evolución de salmueras intersticiales.

Capa Ci. La silvita es la fase mayoritaria junto con calcita-dolomita, halita y anhidrita que llega a mayoritaria en alguno de los niveles anhidríticos intercalados.

4.1.2. Composición de las inclusiones fluidas en las unidades S1, Mi y Ci

Existen en la bibliografía análisis de I.F. en muestras de halita de la misma cuenca para las unidades Mi, Ci y Ti (ver figura 4-2) concretamente del sondeo F2 (Canals, 1992). Dichos análisis presentan deficiencias en sus balances de carga y en el índice de saturación respecto a la halita estando todas las muestras fuertemente subsaturadas respecto a halita. Problemas analíticos en la detección de varios elementos mayoritarios (Canals, com. pers. 1998) hacen que no puedan ser comparados con los nuevos análisis presentados en esta memoria.

Se han analizado mediante Cryo-SEM-EDS un total de 14 muestras que representan las unidades S1, Mi y la parte inferior de la Ci. La evolución de solutos se muestra en la figura 4-3 y las medias de los valores analíticos obtenidos en la tabla 4-1. La totalidad de los análisis puede consultarse en el anexo 1.

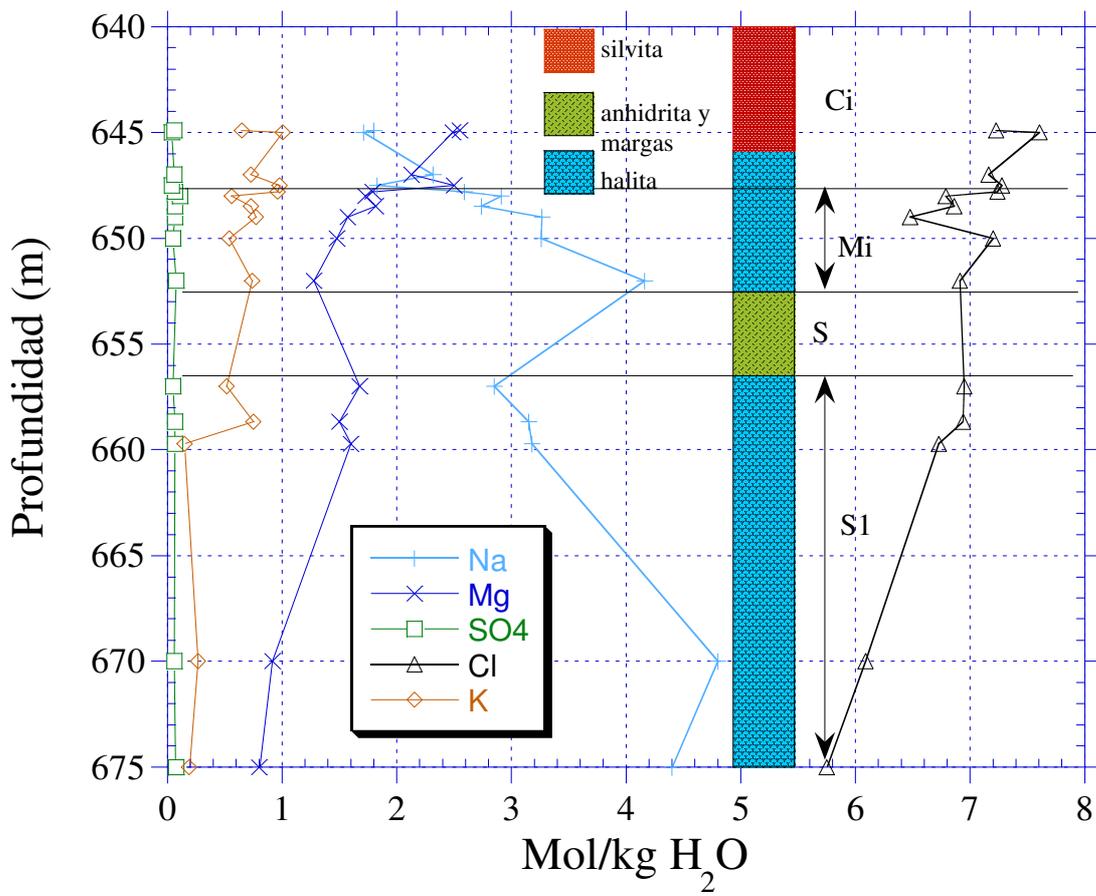


Figura 4-3. Evolución de solutos registrada en los análisis de I.F. en la Sal IV, unidades S1, Mi y Ci.

Tabla 4-1. Promedio de las concentraciones (mol/kg H₂O) de los diferentes solutos analizados en las inclusiones fluidas de las unidades S1, Mi y Ci. También se presenta el balance de cargas (B.C.) e índices de saturación (I.S.) para silvita (sil), carnalita (car) y polihalita (pol). Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar de la media de todas las inclusiones analizadas. Para información detallada de todos los análisis etc consultar el anexo 1.

Mue.	Prof. (m)	Capa	Nº I	Na	Mg	SO ₄	Cl	K	Ca	B.C.	I.S. (sil)	I.S. (car)	I.S. (pol)
244	644.9	Ci	8	1.80 (0.22)	2.55 (0.11)	0.06 (0.01)	7.23 (0.48)	0.65 (0.11)	0.02 (0.01)	0.03 (0.07)	-0.27 (0.10)	-1.33 (0.24)	-1.36 (0.09)
VT141		Ci	5	1.71 (0.05)	2.49 (0.07)	0.04 (0.01)	7.61 (0.12)	1.01 (0.02)	0.03 (0.01)	0.01 (0.03)	-0.07 (0.01)	-1.09 (0.03)	-1.25 (0.15)
F1-31	647.0	Ci	5	2.32 (0.19)	2.13 (0.18)	0.06 (0.04)	7.16 (0.39)	0.73 (0.35)	0.02 (0.01)	0.01 (0.05)	-0.32 (0.25)	-1.59 (0.37)	-1.71 (0.40)
F1-30	647.5	Ci	5	1.83 (0.34)	2.50 (0.25)	0.04 (0.00)	7.28 (0.44)	0.98 (0.25)	0.03 (0.01)	0.07 (0.08)	-0.10 (0.07)	-1.21 (0.19)	-1.32 (0.09)
F2-53	647.8	Mi6	5	2.59 (0.22)	1.79 (0.23)	0.07 (0.01)	7.24 (0.50)	0.96 (0.14)	0.02 (0.00)	-0.03 (0.10)	-0.20 (0.08)	-1.63 (0.17)	-1.10 (0.17)
TB-52	648.0	Mi5-6	7	2.81 (0.24)	1.75 (0.10)	0.07 (0.01)	6.91 (0.50)	0.56 (0.09)	0.02 (0.01)	-0.02 (0.09)	-0.46 (0.07)	-1.95 (0.19)	-1.63 (0.48)
F1-54	648.5	Mi2	8	2.74 (0.15)	1.82 (0.05)	0.07 (0.01)	6.86 (0.36)	0.73 (0.13)	0.02 (0.00)	0.02 (0.07)	-0.34 (0.10)	-1.84 (0.17)	-1.30 (0.22)
F1-55	649.0	Mi2	10	3.27 (0.18)	1.57 (0.06)	0.07 (0.01)	6.48 (0.40)	0.77 (0.03)	0.03 (0.01)	0.09 (0.10)	-0.36 (0.02)	-2.09 (0.11)	-1.46 (0.19)
TB-51	650	Mi1-2	5	3.26 (0.50)	1.48 (0.14)	0.05 (0.01)	7.20 (0.38)	0.54 (0.05)	0.02 (0.01)	-0.07 (0.07)	-0.48 (0.06)	-2.01 (0.20)	-2.37 (0.43)
F1-56	652	Mi0	2	4.16 (0.53)	1.28 (0.02)	0.08 (0.00)	6.91 (0.10)	0.74 (0.05)	0.01 (0.01)	0.06 (0.08)	-0.35 (0.01)	-2.11 (0.02)	-2.08 (0.03)
M3	657	S1	10	2.85 (0.14)	1.68 (0.09)	0.05 (0.02)	6.95 (0.27)	0.52 (0.18)	0.03 (0.01)	-0.03 (0.07)	-0.52 (0.17)	-2.02 (0.18)	-2.23 (0.49)
M5	658.7	S1	7	3.15 (0.54)	1.50 (0.31)	0.07 (0.01)	6.94 (0.41)	0.75 (0.13)	0.03 (0.01)	-0.02 (0.09)	-0.36 (0.07)	-2.00 (0.27)	-1.56 (0.31)
M6	659.7	S1	2	2.91 (0.08)	1.92 (0.08)	0.06 (0.00)	6.26 (0.35)	0.01 (0.00)	0.03 (0.00)	0.06 (0.09)	-2.50 (0.14)	-4.03 (0.21)	-5.69 (0.30)
M6	659.7	S1	6	3.18 (0.10)	1.60 (0.11)	0.07 (0.01)	6.73 (0.23)	0.15 (0.04)	0.02 (0.01)	-0.04 (0.05)	-1.07 (0.14)	-2.63 (0.20)	-2.91 (0.32)
M12	670	S1	7	4.80 (0.47)	0.92 (0.28)	0.06 (0.01)	6.09 (0.59)	0.27 (0.08)	0.03 (0.02)	0.12 (0.09)	-0.92 (0.15)	-3.11 (0.38)	-2.92 (0.14)
M17	675	S1	7	4.40 (0.33)	0.80 (0.09)	0.08 (0.02)	5.75 (0.53)	0.19 (0.03)	0.01 (0.00)	0.05 (0.06)	-1.09 (0.08)	-3.45 (0.24)	-3.00 (0.39)

A la vista de los resultados se pueden constatar importantes variaciones en la cuenca, ligadas, generalmente, a cambios litológicos. Dichos cambios son reflejo de variaciones en las proporciones de recarga de las diferentes aguas que llegan a la cuenca. La unidad S1 está formada principalmente por halita con numerosos niveles centimétricos de marga y anhidrita. Puede verse (figura 4-3) que en su evolución las salmueras se van concentrando según se acercan a la capa S. Esta representa una dilución importante de la cuenca, como refleja el primer análisis realizado en la capa Mi, que presenta concentraciones similares a las observadas en la base de la capa S1. La falta de muestras analizables en los pequeños niveles de halita en la capa S, no permite el registro de la evolución de solutos. Sin embargo, las diferencias observadas entre techo de S1 y base de Mi son suficientes para comprobar la dilución de la salmuera. Durante la capa Mi la salmuera se concentra rápidamente, sin interrupciones, hasta llegar a la capa Ci con la que muestra una continuidad en la evolución. En la capa Ci aparece la primera capa de silvita.

Las salmueras analizadas son del tipo $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4 > \text{Na-K-Mg-Ca-Cl}$, en las que la concentración de sulfato es muy pequeña y el Ca, en algunas muestras, llega a ser detectable. El K presenta valores entre 0.15-0.27 molal en la mayor parte de S1, para subir bruscamente a valores de 0.52-0.75 molal en la parte superior de la capa S1. Este comportamiento no parece que pueda ser explicado mediante evaporación de agua marina y, posiblemente, implica un aporte importante de una fuente no identificada hasta el momento.

La concentración de Br en halita en las diferentes unidades (figura 4-4) ha sido extensamente estudiada por diversos autores, y son muchos los sondeos de esta cuenca que han podido ser analizados (Baar y Kühn, 1962; Lutz, 1975; Blanc-Valleron, 1991).

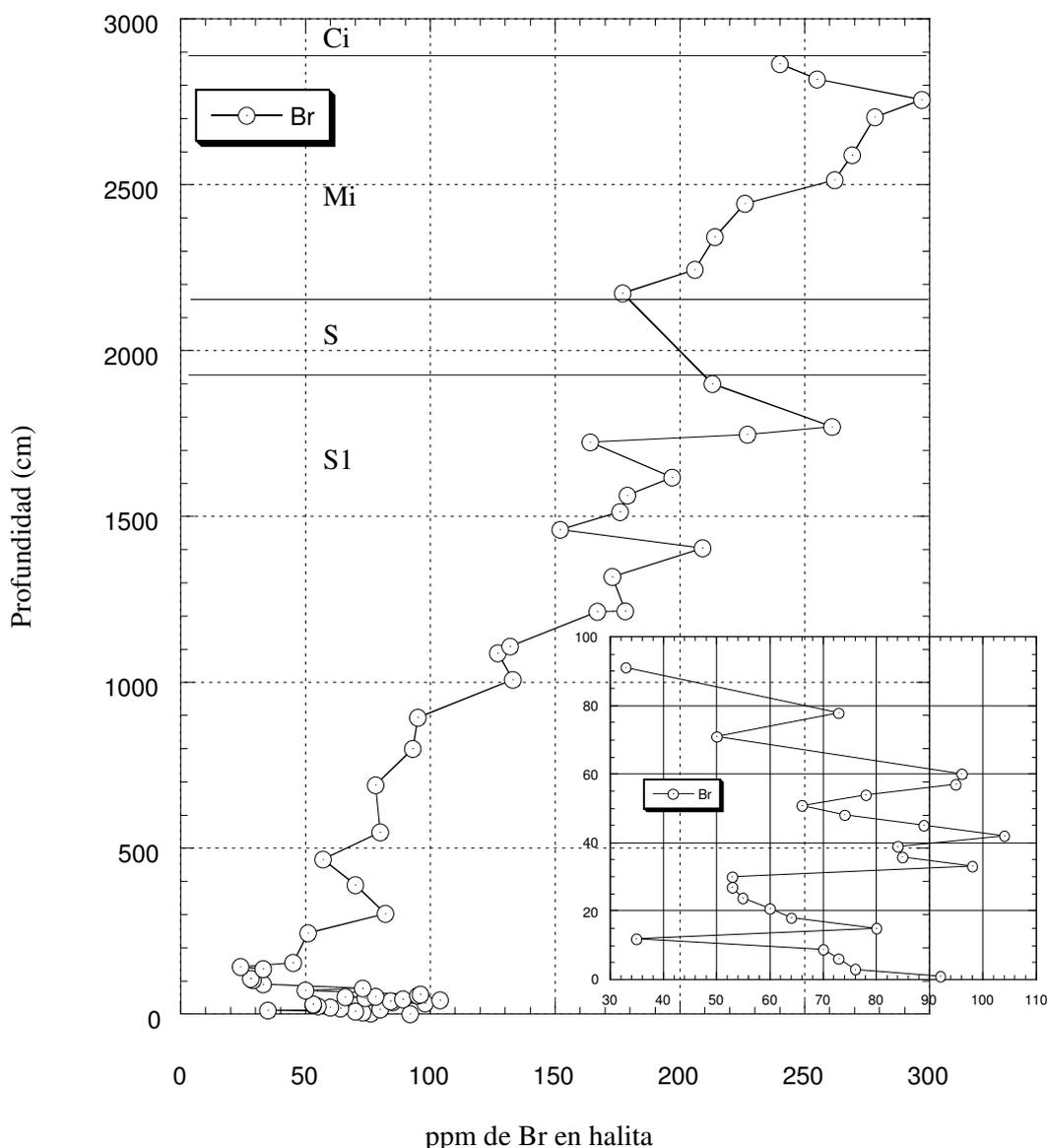


Figura 4-4. Evolución en la concentración de Br en halita para las unidades S1 y Mi. Datos originales de Lutz (1975).

En general se trata de valores semejantes a los esperados para la precipitación de halita de origen marino aunque, con numerosas variaciones especialmente en la parte más baja de la

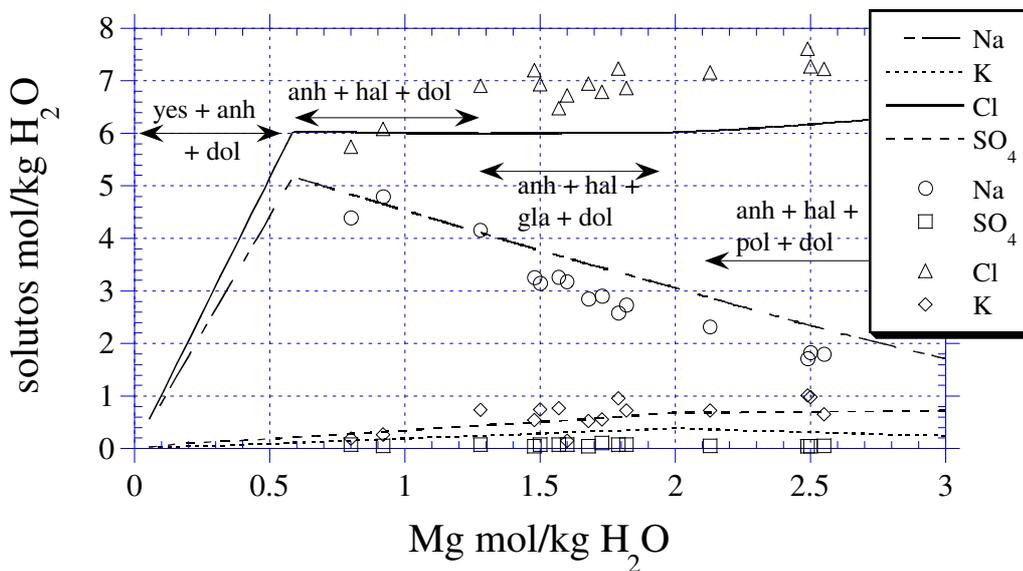
unidad S1 donde la tendencia general parece evolucionar hacia valores inferiores a las 60 ppm. Por encima de este primer tramo los valores se estabilizan y sufren un ascenso gradual de concentración, interrumpido sólomente por la capa S. Los valores inmediatamente anteriores y posteriores a la capa S muestran variaciones de 40 ppm de Br, siendo en la parte superior de S1 de 218 ppm y de 178 ppm en la capa Mi. El Br también registra la dilución experimentada en el cambio de litología entre S1 y S.

4.1.3. Modelización de la evolución química de las salmueras

Se procede igual que en el capítulo anterior, planteando diferentes escenarios de evaporación, que van ajustándose progresivamente a los datos experimentales.

4.1.3.1. El caso de un medio con aportes totalmente marinos

Se parte de un volumen de agua de mar con composición igual a la del mar actual y se evapora con la única recarga de agua marina de la misma composición para mantener el volumen constante. Los índices de restricción aplicados son de $Q_I/Q_I = 0.08-0.001$, para intentar ajustar lo más posible los datos experimentales y calculados. En dicho escenario la evolución de solutos calculada (figura 4-5) con la evaporación de agua de mar como única fuente de solutos, no reproduce las concentraciones analizadas.



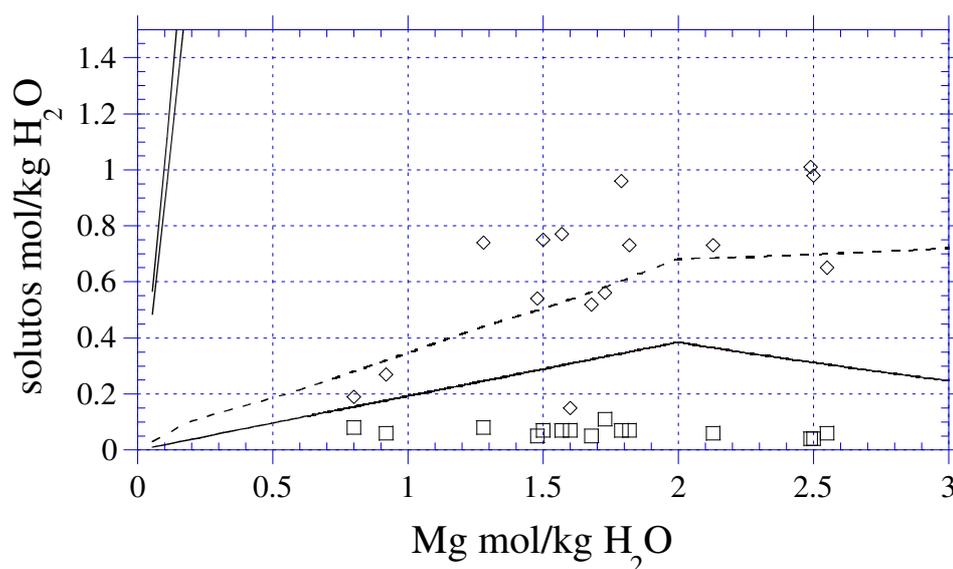


Figura 4-5. Evolución de solutos a partir de la evaporación de agua de mar. La figura inferior es una ampliación de la parte baja de la figura superior, en la que se muestra la evolución y datos de K y SO₄.

Las concentraciones de Na y Cl observadas presentan valores más bajos y altos que las calculadas, respectivamente. Sólo los valores de Na y Cl para un estado de precipitación inicial de la halita parecen concordar, lo que podría indicar una influencia marina al principio de la precipitación de la Sal IV. El SO₄ experimental está muy por debajo de las predicciones calculadas (figura 4-5). El K por el contrario presenta concentraciones por encima de las predichas por el modelo para evaporación de agua de mar, salvo para las dos primeras muestras, en las que tiene un comportamiento semejante al del Na y Cl. Sólo una muestra para concentraciones de Mg ≈ 1.6 molal presenta concentraciones por debajo de las esperadas para agua de mar.

Es interesante resaltar que, con la excepción del SO₄, las dos primeras muestras parecen adaptarse a una evaporación de agua marina. Este comportamiento parece coherente con la asunción de una influencia marina desde la formación de la zona fosilífera deducida por Blanc-Valleron (1991) en base a la fauna. Sin embargo, la baja concentración del SO₄ indica que, si bien pudo existir una comunicación con el océano, esta fue lo suficientemente restringida como para que la concentración de sulfato quedase rápidamente menguada por la influencia de procesos internos a la cuenca (salmueras hidrotermales, aportes continentales, etc.)

No se ha observado esta evolución de las I.F. con concentraciones de SO₄ menores a las de K en el resto de las cuencas estudiadas. Además, se aparta, salvo para las dos primeras muestras, de la evolución esperada a partir de la evaporación de agua marina. Es necesario algún mecanismo que consuma SO₄ y que de forma paralela, aporte una importante cantidad de K. El aporte de salmueras de origen hidrotermal así, como el reciclaje de formaciones evaporíticas previamente formadas se discutirá posteriormente. Hay una muestra que tiene concentración de K muy inferior a la esperada aunque, el resto de los solutos analizados presenta valores semejantes a los de otras muestras. Este descenso en la concentración de K posiblemente se deba a reacciones sinsedimentarias de transformación de anhidrita en polihalita (Pierre, 1983; Fanlo y Ayora, 1998; Peryt et al., 1998b).

Otro punto a considerar en lo que se refiere a la evolución de solutos a partir de salmueras marinas es la evolución de Br calculada respecto a la concentración de Mg. Ésta alcanza concentraciones de 350 ppm de Br para una concentración de 3 molal de Mg. Sin embargo, las concentraciones máximas obtenidas para Mg, en los análisis de I.F. antes de la precipitación de potasa, son de 1.79 molal, y las concentraciones de Br calculado correspondientes, de 200 ppm mientras que el Br analizado antes de la precipitación de potasas alcanza 350 ppm. Por tanto, el Br en la zona estudiada presenta valores superiores a los esperados a partir de la evaporación de un agua marina. Este dato también parece apuntar a la existencia de una fuente extra de Br, que provocaría el comportamiento observado.

La paragénesis obtenida mediante el escenario propuesto predice la aparición de glauberita, hexahidrita y kieserita según avanza la evaporación, fases que no se encuentran en la cuenca de Mulhouse. La precipitación masiva de sulfatos de Mg no llegó a producirse, siendo silvita y carnalita los minerales precipitados en estados más avanzados de evaporación.

4.1.3.2. El caso de un medio con aportes totalmente continentales

Partiendo del caso más sencillo, se evapora un volumen de agua marina con la única recarga de agua continental con la composición del río Guadalentín. Este río es representativo de un clima semiárido y aporta elevada cantidad de solutos como consecuencia del reciclaje de materiales evaporíticos existentes en su cuenca. Se parte de una composición marina ya que existen indicios de cierta influencia marina al principio de la precipitación de la Sal IV. Se utiliza como recarga continental la composición del río Guadalentín, porque existen indicios del posible reciclaje de evaporitas previas, como fuente de solutos, en la cuenca de Mulhouse. En la figura 4-6 se puede ver la evolución de los solutos en este escenario de evaporación.

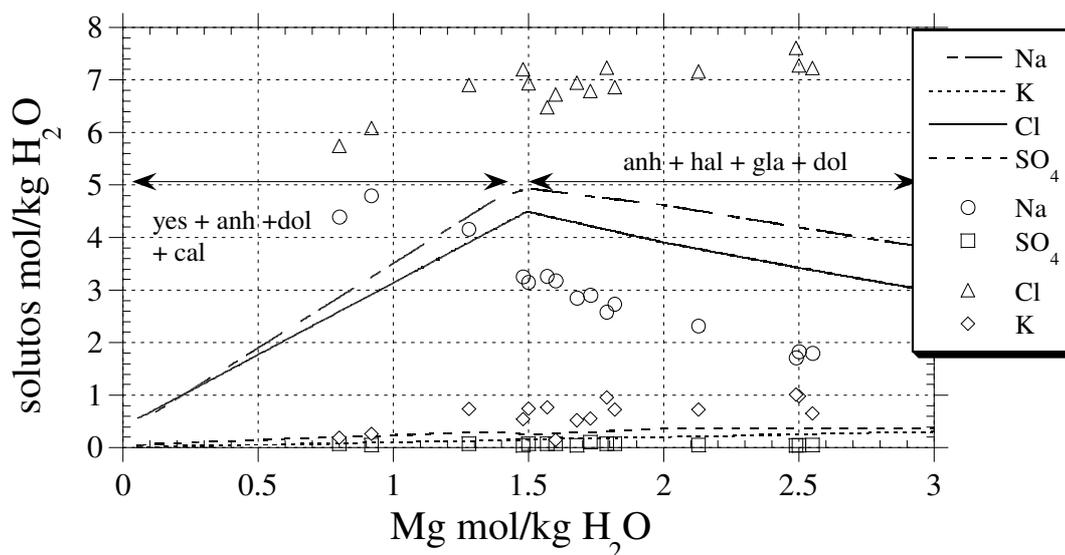


Figura 4-6. Evaporación de un agua de composición marina con la única recarga del río Guadalentín para compensar la pérdida de volumen por evaporación.

Todos los solutos muestran evoluciones marcadamente diferentes a las experimentales (I.F.) (figura 4-6). La paragénesis obtenida tampoco se ajusta a la observada en los sondeos,

en la que no se encuentra glauberita. Este escenario puede, pues, descartarse ya que el medio obtenido es demasiado diluido y nunca se alcanzan las concentraciones analizadas.

4.1.3.3. El caso de un medio con otros aportes

La elevada concentración de K y la baja concentración de SO₄ sugiere la existencia de aportes de origen no marino a la cuenca. *A priori*, y sin intentar escenarios de evaporación con proporciones de recarga variables, son dos las posibilidades más importantes que pueden plantearse:

A) Aporte de una salmuera del tipo CaCl₂. Estas salmueras de origen hidrotermal, son comunes en cuencas de tipo *rift*, como la que se estudia, y han sido observadas en diferentes cuencas actuales o recientes como en el mar Muerto (Shatkay y Magaritz, 1987) y el *rift* Africano (Holwerda y Hutchinson, 1968; Jones et al., 1977; Gizaw, 1996). Sondeos profundos en la fosa Renana, han demostrado una importante anomalía geotérmica y una importante circulación de salmueras (Friedrichsen, 1981; Fritz, 1981; García, 1986; Pauwels et al., 1993; Le Carlier et al., 1994). Cabe esperar que esta anomalía, y la consecuente circulación de salmueras fue más intensa en el pasado. En general, todos los análisis de aguas disponibles en zonas de *rift* muestran una relación K/Ca < 1 (figura 4-7), por lo que suponiendo una entrada masiva de este tipo de aguas en la cuenca evaporítica, no podrían explicar los contenidos de sulfato presentes en las inclusiones fluidas. El exceso de calcio provocaría la precipitación de yeso/anhidrita y un enriquecimiento en calcio de las salmueras que permitiría su detección mediante Cryo-SEM-EDS. Además, los contenidos en potasio de estas aguas (como se mostrará a continuación) tampoco son suficientes como para explicar la alta concentración de este soluto en las salmueras analizadas.

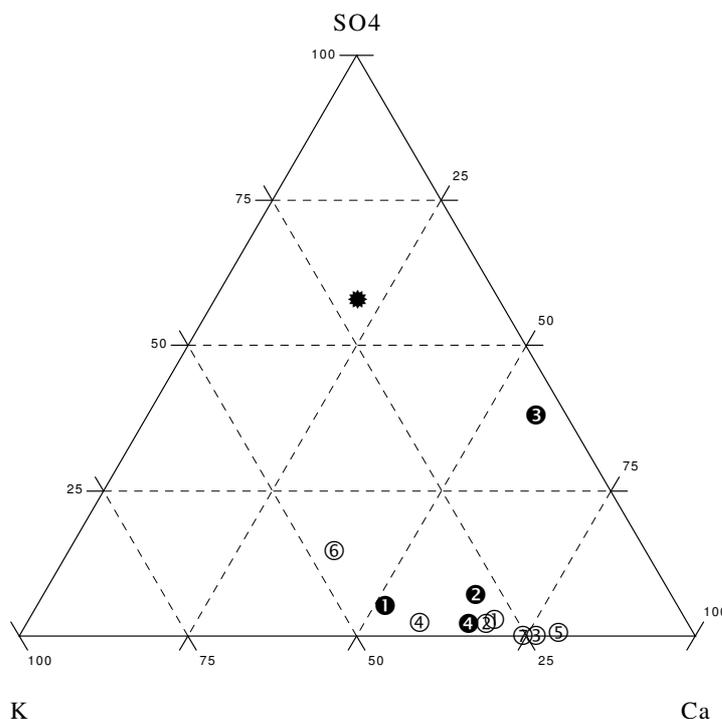


Figura 4-7. Relación entre K, Ca y SO₄ para diferentes aguas en zonas de *rift*. Con fondo negro: 1) y 4) Cronembourg, al sur de Strasbourg y Soultz-sous-Forêts al norte de Strasbourg ambos son análisis de fluidos profundos, datos de Pauwels et al. (1993), 2) y 3) Pechelbronn y

Ribeauvillé, norte de Colmar en el sistema de fallas que limita la fosa de los Vosgos, análisis de fuentes termales, datos de Fritz (1981) (ver mapa 4.1 para la situación de las principales ciudades). Con fondo claro: 1) composición media del Mar Muerto, 2) y 7) composición de fluidos profundos (Sdom I) datos de Bentor (1961) y Mazor (1962), 3) Mayan Ha Reiach (Bentor, 1961), 4) y 5) aguas en el área del *rift* Etíope, manantial de Dallol, datos de Gizaw (1996), 6) agua subterránea en el valle del *Rift* (Kenia), pozo de Ndopa, datos de Jones (1977). Estrella, relación en el agua de mar (Holland et al., 1986).

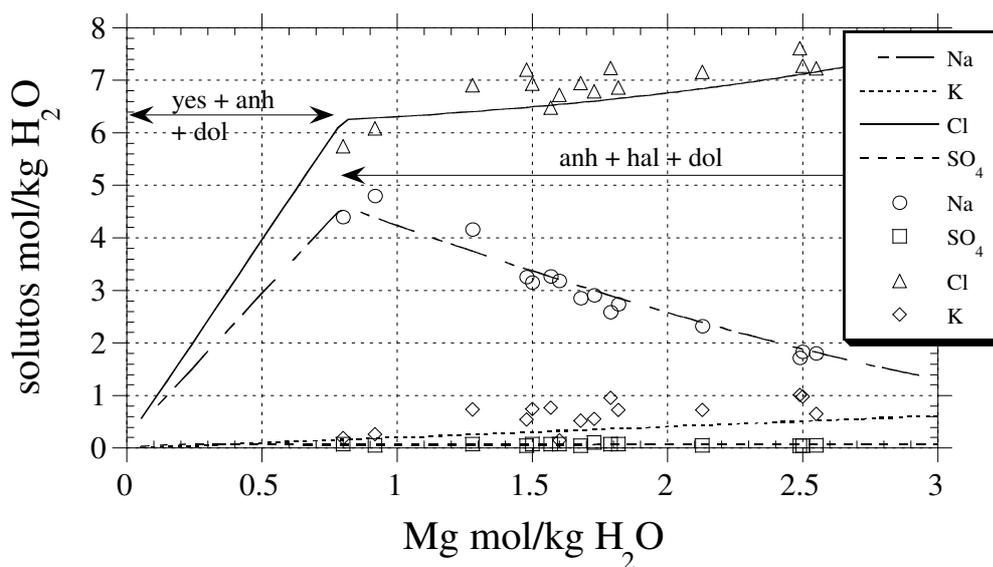
Como ejemplo se ha considerado en la modelización la entrada de salmueras de este tipo, con la composición de ejemplos actuales como los encontrados en la depresión de Afar-Danakil, Eritrea (Gizaw, 1996), o los del mar Muerto (Bentor, 1961)(Hardie, 1990).

Tabla 4-2. Composiciones químicas (mol/kg H₂O) de algunos ejemplos de aguas hidrotermales ricas en K y Ca en zonas de *rift*.

		Na	Mg	SO ₄	Cl	K	Ca	CO ₃	ρ
Fuente hidrotermal ND37/7/6 (Dallol)	(Gizaw, 1996),	3.240	4.279	0.003	5.111	0.133	0.536	0.013	1.308
Fuente hidrotermal ND37/7/5 (Dallol)	(Gizaw, 1996),	0.085	0.333	0.006	10.234	0.107	0.157	n.d.	1.191
Fuente hidrotermal Sdom (Bentor, 1961)		1.220	1.937	0.034	7.899	0.462	1.051	n.d.	n.d.

Se plantea un escenario de evaporación en el que $Q_{SW} = 0.50$, $Q_{RW} = 0.50$ y se introduce un aporte $Q_{CA} = 0.09$ de composición igual a la de la fuente hidrotermal de Sdom Spring (Bentor, 1969).

Los resultados obtenidos (figura 4-8) son muy semejantes a la evolución encontrada en las inclusiones fluidas salvo para el caso del K, en el que los datos analíticos son más altos que las predicciones numéricas.



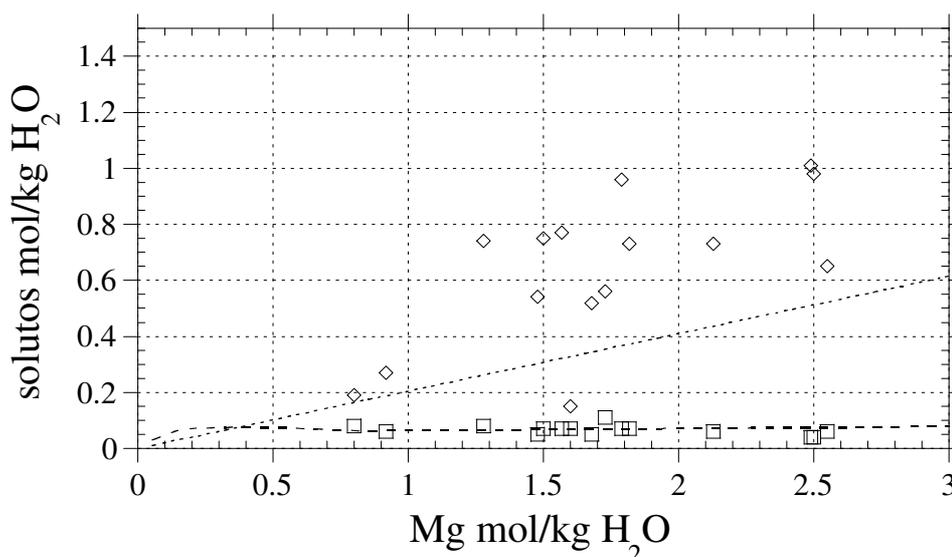


Figura 4-8. Evolución de solutos experimental y calculada obtenida para un escenario con entrada de aguas de origen hidrotermal. $Q_{SW} = 0.50$, $Q_{RW} = 0.50$ y $Q_{CA} = 0.09$ con la composición de Sdom Spring (Bentor, 1969). El segundo dibujo es un detalle del primero para observar la evolución de K calculada y experimental.

Sería necesario hacer participar aguas con mayor concentración de K e igual concentración de Ca. A modo de prueba, se propone un escenario de evaporación suponiendo un agua de composición igual a la de Sdom en todos los solutos, pero con mayor cantidad de K (= 1.0 molal). La evolución del resto de elementos no varía, pero el K sí, adaptándose a las concentraciones experimentales más bajas de las inclusiones fluidas (figura 4-9).

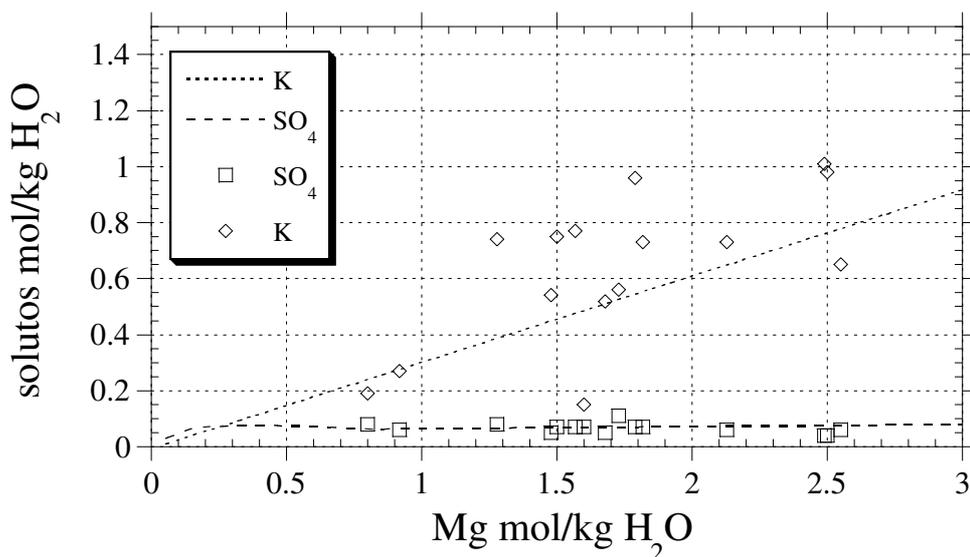


Figura 4-9. Evolución de solutos obtenida para un escenario con entrada de aguas de origen hidrotermal. $Q_{SW} = 0.50$, $Q_{RW} = 0.50$ y $Q_{CA} = 0.09$ con la composición de Sdom Spring modificada para la concentración de K (K = 1 m).

En este escenario, la silvita empieza a precipitar para concentraciones de Mg de 3.0 molal. Sin embargo, las inclusiones fluidas nos indican valores de Mg algo inferiores para la primera precipitación de silvita, aproximadamente 2.5 molal. Esto y la evolución de potasio

de la figura 4-9, podría indicar incluso una entrada mayor de K. Una mayor concentración de K que la supuesta en la figura 4-9 explicaría mejor la evolución de solutos. Sin embargo, aguas hidrotermales con concentraciones de K tan altas suelen tener asociadas concentraciones también muy elevadas de Ca. Este consumiría totalmente el sulfato disponible en la cuenca, lo que provocaría la detección de Ca en todas las inclusiones fluidas y la ausencia de sulfato.

Este tipo de escenario, pese a obtener evoluciones de solutos que se ajustan aproximadamente a las inclusiones fluidas, no parece ser el más apropiado. Con un 50% de agua de origen marino, la mayor parte de los solutos sería de origen marino y sin duda tendríamos que tener una mayor señal marina en las concentraciones de Br⁻ en halita y en los resultados isotópicos, como se verá en la discusión isotópica.

B) Aportes continentales procedentes del reciclaje de evaporitas pérmicas y triásicas. Esta posibilidad parece compatible con la geología regional y no se descarta el reciclaje incluso de facies potásicas que pudieron aportar la gran cantidad de potasio y Br observado en la cuenca. Blanc-Valleron (1991, pág. 302-303) hace un balance aproximado de la cantidad total de halita susceptible de haber sido disuelta en cuencas circundantes, llegando a calcular unos 785 km³ de halita. Esta cantidad sobrepasa el volumen estimado de halita presente en la cuenca de Mulhouse de unos 400 km³. Las fuentes para estas halitas serían:

- Al norte de la fosa Renana, las cuencas pérmicas de Werra, Fulda, Northeim y Mellrichstadt, que también contienen silvita, carnalita y kieserita. Diferentes autores han comprobado la existencia de importantes procesos de disolución, antes, durante y tras la precipitación de la cuenca de Mulhouse (Kaefer y Meiburg, 1976; Meiburg y Kaefer, 1986; Rebelle, 1986).
- Al sur, en el Triásico del Jura, se han detectado nódulos de polihalita dispersos en diferentes sondeos (Blanc-Valleron com. pers 1998). Estos también pudieron servir como posible aporte K.
- Al E y O, bordeando la fosa Renana, la formaciones halíticas del Muschelkalk, que presenta evidencias de disolución (Hauber, 1982; Wild, 1982). La disolución de esta formación está favorecida por el hecho de que se encuentra intercalada entre formaciones calcáreas permeables que permiten la circulación de fluidos.

Se puede plantear un escenario en el que el reciclaje de formaciones evaporíticas constituya el mayor aporte de solutos. Para ello se cuantifican dichos aportes del siguiente modo: $Q_{HW1} = 0.30$, representando un agua saturada en halita-anhidrita-calcita, $Q_{HW2} = 0.05$ que corresponde a una salmuera más concentrada, que procedería del reciclaje de sales potásicas de las formaciones pérmicas y cuya composición a modo de aproximación podría ser la hallada en la muestra VT-141, prácticamente saturada en silvita. El resto de aportes proceden de aguas continentales diluidas $Q_{RW} = 0.65$ para las que se ha utilizado la composición del río Guadalentín. La composición de la muestra VT-141 se utiliza como una herramienta para estimar la cantidad de salmuera necesaria con una composición extrema (saturada en silvita), (figura 4-10).

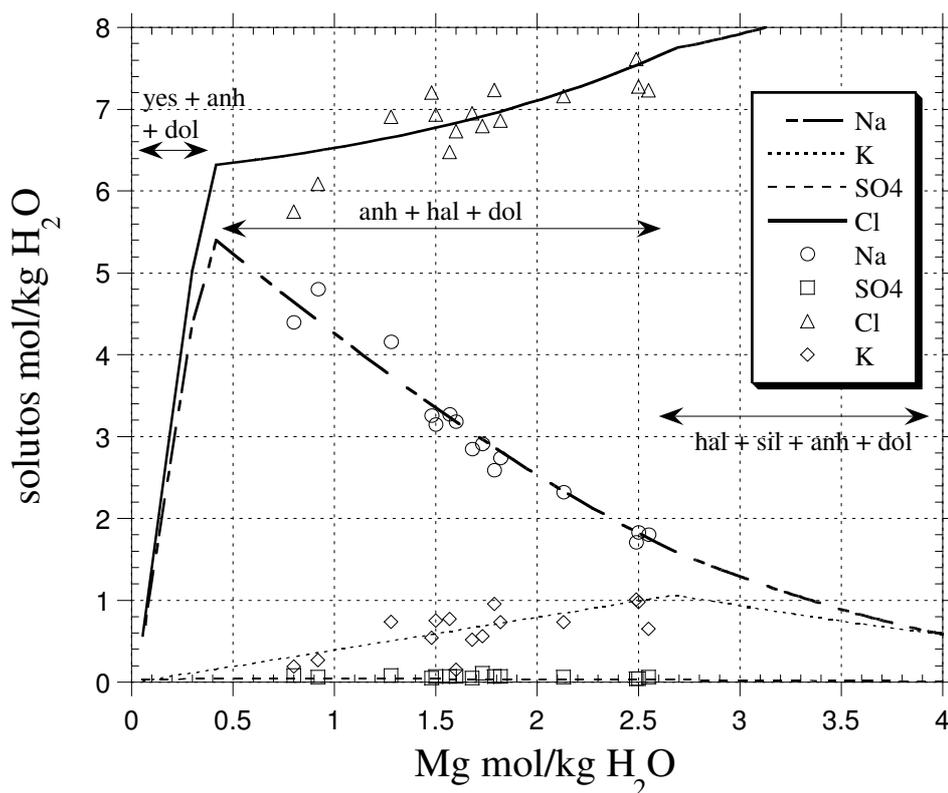


Figura 4-10. Evolución de solutos obtenida a partir de $Q_{HW1} = 0.30$ con una composición saturada en halita-anhidrita-calcita. $Q_{HW2} = 0.05$ con una composición saturada en silvita-halita-anhidrita como la del análisis VT-141 y $Q_{RW} = 0.65$ con una composición igual a la del río Guadalentín.

Este escenario se adapta a la evolución real de solutos y también reproduce la secuencia mineral observada con la precipitación de silvita. Sólo el sulfato calculado es ligeramente inferior al experimental, pero ello es fácilmente corregible suponiendo composiciones de agua continental ligeramente diferentes.

La cantidad y concentración real de la salmuera procedente del reciclaje de potasas previamente formadas no puede ser precisada. Con seguridad la composición de esa salmuera sería menos concentrada que la utilizada, ya que de otro modo habría precipitado antes de llegar a la cuenca de Mulhouse. Suponiendo una menor concentración de esta salmuera, la cantidad total de la misma necesaria tuvo que ser mayor que la modelizada.

Se pueden plantear escenarios de evaporación muy semejantes a los anteriores que permiten incluir hasta un 20% de aportes marinos, sin cambiar drásticamente la evolución de los solutos de la cuenca (figura 4-11). Este aporte marino, según los datos faunísticos o geoquímicos, pudo ser especialmente activo al principio de la sedimentación de la capa S2 y principio de la precipitación de S1 y S. Durante la precipitación de las halitas esta conexión con aportes marinos pudo reactivarse de modo intermitente suponiendo hasta un 20% del aporte total de solutos sin que ello suponga cambios en la evolución general de solutos registrada a partir de las inclusiones fluidas.

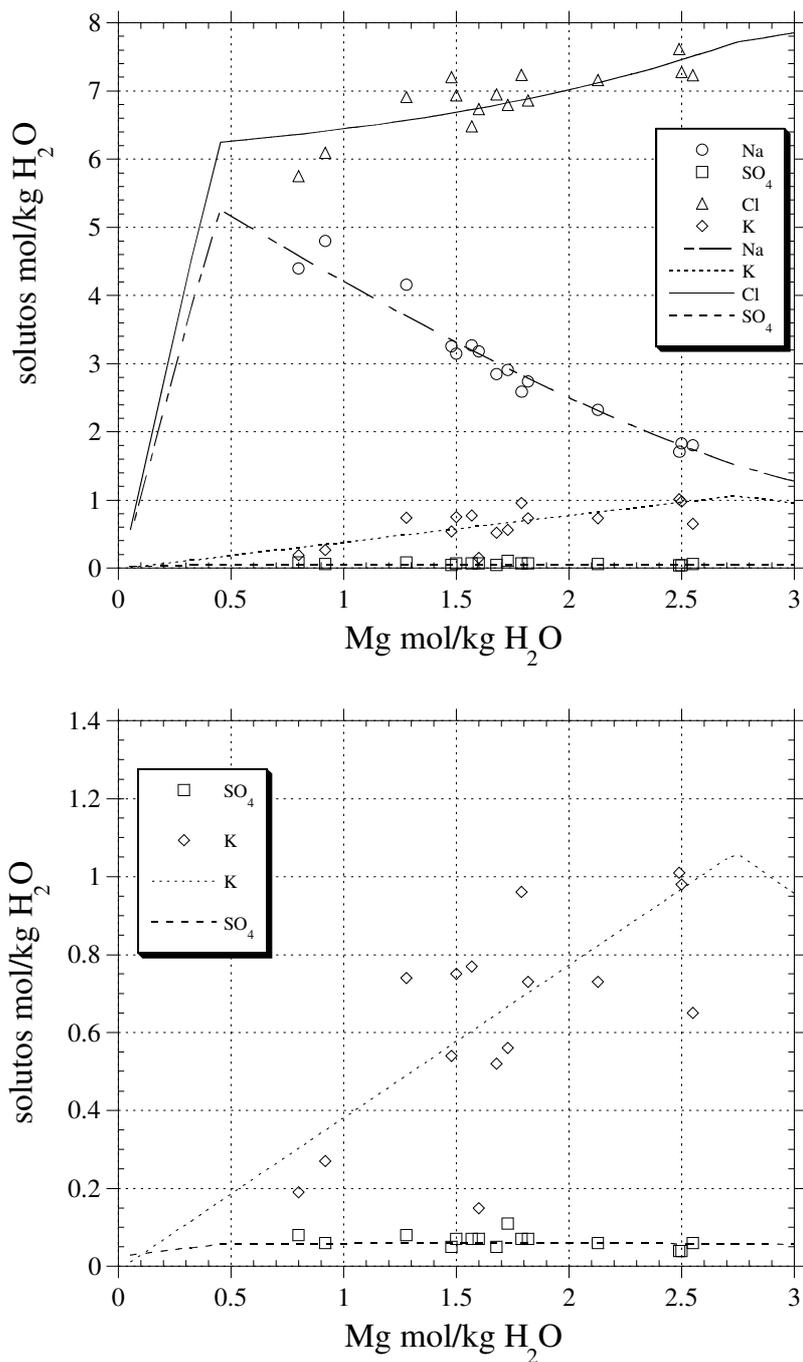


Figura 4-11. Evolución de solutos para $Q_{SW} = 0.10$, $Q_{RW} = 0.60$, $Q_{HW1} = 0.25$, $Q_{HW2} = 0.05$. La figura inferior muestra en detalle la evolución para K y SO₄.

Puede descartarse con seguridad el origen totalmente marino de la secuencia halítica formada. La mayoría de los indicadores geoquímicos y paleontológicos apuntan hacia la existencia de una gran influencia continental.

Una vez establecido el origen básicamente continental, el problema es conocer de forma aproximada las proporciones de recarga que debieron entrar en la cuenca para explicar su evolución durante la formación de la unidad Sal IV.

Los medios predominantemente marinos presentan una homogeneidad composicional mucho mayor que los medios continentales, en los que aportes de fuentes diferenciadas tienen una influencia notable en la evolución del medio. Un hecho parece claro y es que, si el medio es predominantemente continental, necesitamos una fuente alternativa de solutos que justifique las secuencias formadas. La composición del agua continental media, a nivel mundial, o aguas más concentradas como las del río Guadalentín no pueden por sí solas aportar la cantidad de solutos necesaria para la formación de la cuenca de Mulhouse. Por ello se descarta una cuenca continental con aportes fluviales diluidos como ya se vio en el apartado 4.1.3.2. Por tanto, sólo existen dos posibles fuentes de solutos: a) salmueras hidrotermales altamente concentradas y b) salmueras procedentes del reciclaje de evaporitas previamente formadas.

La primera opción implica la entrada masiva de salmueras dentro de la cuenca, posiblemente a través de la numerosa red de fracturas en los márgenes de la cuenca. Sin embargo, como se ha visto en párrafos anteriores, la cantidad de K necesaria en las salmueras, es muy elevada. Además, estas salmueras como las de Sdom Springs, o cualquiera de las otras surgencias consideradas (figura 4-7), tienen una cantidad de Ca mayor que de K, lo que provoca la desaparición de SO_4 que precipita en forma de yeso o anhidrita. Esto contradice las concentraciones de sulfato y la pequeña concentración de Ca, detectado en las inclusiones que debería de ser mayor en el caso de una entrada importante de salmuera hidrotermal como sucede en otras cuencas semejantes (Sergipe-Alagoas, Brasil).

La segunda opción parece ajustarse a la mayoría de evidencias disponibles: la abundancia de formaciones evaporíticas antiguas en el entorno de la cuenca, y las evidencias de una importante disolución en algunas de estas formaciones hace posible esta opción. El único problema parece radicar en la fuente de K extra. Las formaciones evaporíticas del Keuper y Muschelkalk tienen nódulos de polihalita como única fuente importante de K, lo que no parece ser suficiente. Por otra parte, la erosión de potasas pérmicas al norte de la cuenca, si bien es posible, parece plantear el problema de la gran distancia a recorrer por las salmueras entre el área fuente y la cuenca de Mulhouse (Nielsen, 1967). Son necesarios otros criterios para poder acotar las proporciones de recarga que dieron lugar a la secuencia estudiada así como el origen de dichas salmueras.

4.1.4 - Composiciones isotópicas ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) en las unidades S2, S1, S, Mi y Ci

Se han analizado las composiciones isotópicas de los sulfatos ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$) a lo largo de las unidades S2, S1, S, Mi y parte de la Ci, situadas en la parte inferior de la Sal IV. Éstas comprenden los 33 m anteriores a la capa inferior (Ci), que es la primera capa de silvita. Estos datos se han completado con los de Poutoukis (1991), realizados en el mismo sondeo, y cuyas posiciones estratigráficas se encuentran detalladas. Los datos de Poutoukis (1991) se integran dentro de los datos de la figura 4-12 y coinciden con la evolución general registrada en el resto de muestras. Además de los datos de Poutoukis, otros autores han realizado también análisis isotópicos, Nielsen y Ricke (1964); Nielsen (1967) y Fontes et al. (1991). En los datos previos de Fontes que corresponden a la zona analizada en este trabajo, se sabe cual es la capa analizada pero no la posición exacta del muestreo dentro de la misma. En el caso de los datos de Nielsen la correlación resulta más difícil, aunque la posición aproximada de sus muestras y sus valores, coinciden con los observados en éste y otros trabajos.

Los valores obtenidos de las 23 muestras analizadas (tabla 4-2) entre las capas S2 y Ci muestran la evolución de la figura 4-11. Los valores muestran en general una gran dispersión, $+22.7 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +12.4$ y $+22.9 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +15.8$, con valores que presentan una evolución bien determinada. La capa S2 (anhidritas y margas) registra, en la primera muestra analizada, los valores más pesados de azufre $\delta^{34}\text{S} = +22.7\text{‰}$ y valores también pesados de oxígeno $\delta^{18}\text{O} = +19.9\text{‰}$. En la parte superior de la capa S2 y primeras muestras de la capa S1 (halita y anhidrita) los valores oscilan ligeramente con una tendencia a valores más ligeros en ambos isótopos. Hay una evolución paralela para ambos isótopos que alcanzan valores de $\delta^{34}\text{S} = +13.8\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +15.8\text{‰}$ en el techo de la capa S1. Esta evolución paralela puede verse también en la figura 4-13.

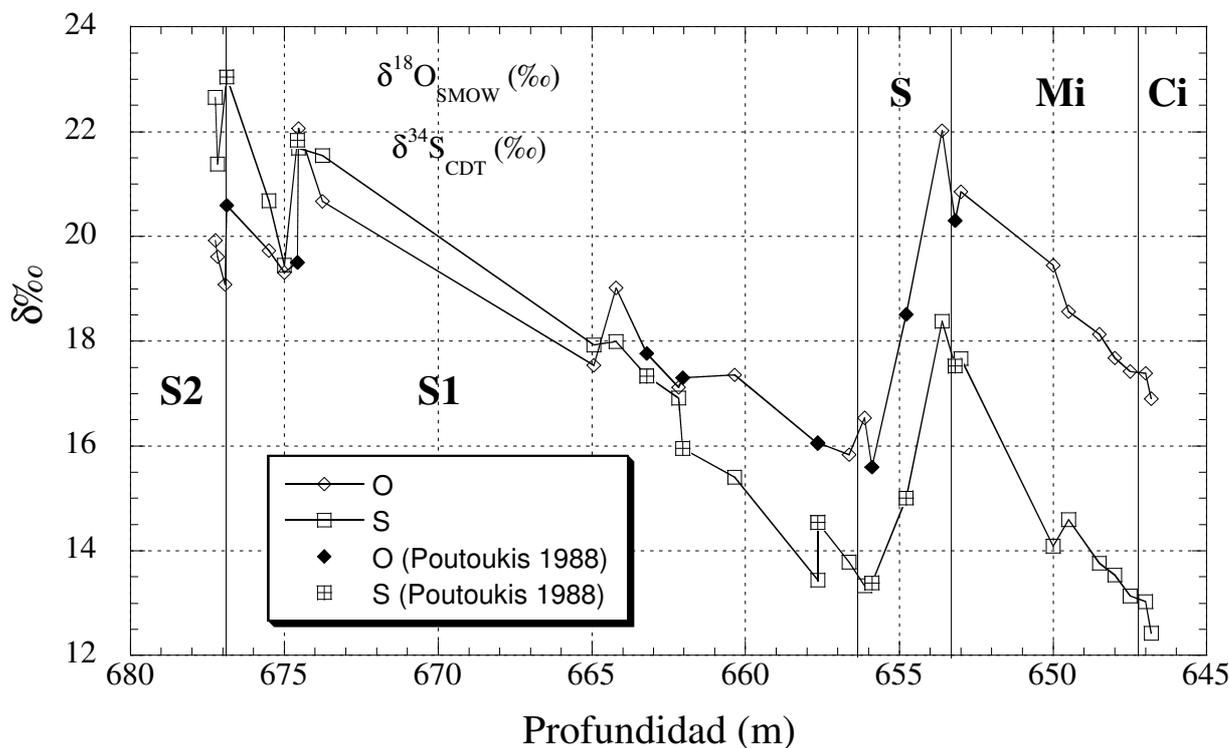


Figura 4-12. Evolución isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ en las diferentes unidades litoestratigráficas respecto a la profundidad del sondeo MAX. Los datos de Poutoukis (1991) corresponden al mismo sondeo.

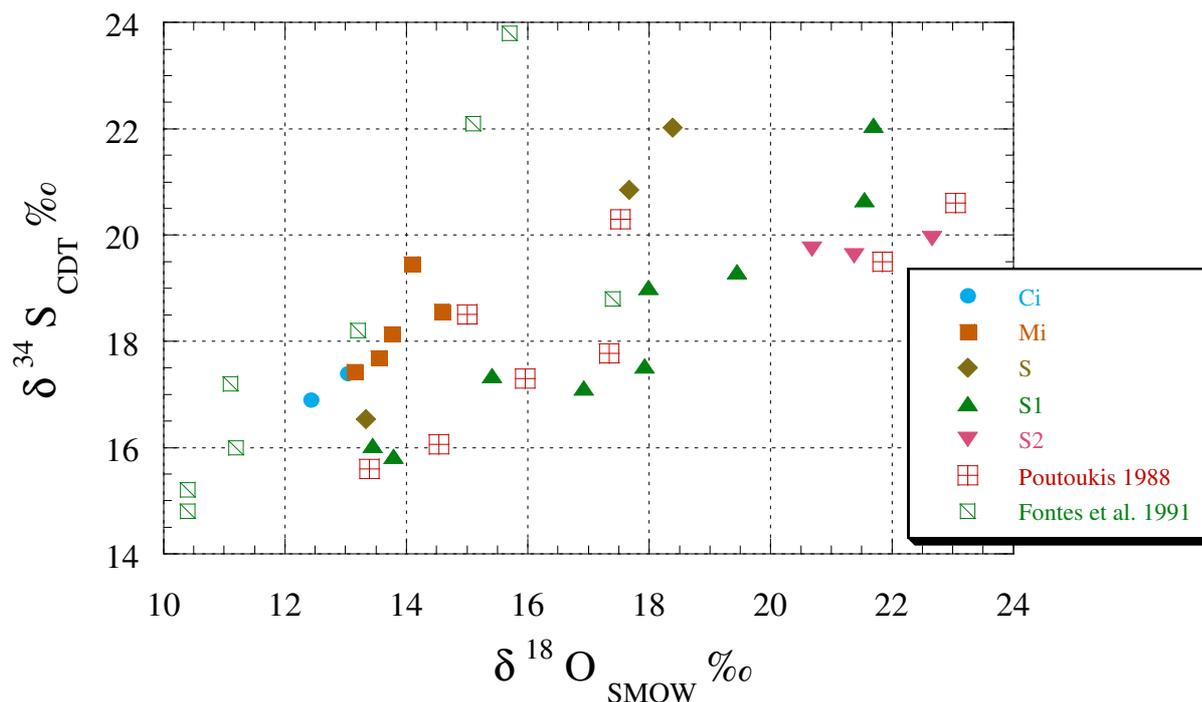


Figura 4-13. Relación isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ para todas las muestras disponibles en las unidades S2, S1, S, Mi y Ci. La posición respecto a las diferentes unidades para las muestras de Poutoukis pueden verse en la figura 4-12. Para las muestras de Fontes ver Fontes et al. (1991).

La clara tendencia observada en la capa S1 se ve invertida con el cambio de litología de la capa S1 a S (anhidritas y margas). Los valores isotópicos se hacen más pesados en los casi 4 m de espesor de la capa S, alcanzando valores hacia el techo de la capa S de $\delta^{34}\text{S} = +22.9\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +18.4\text{‰}$, semejantes a los observados en la base de la capa S1. El nuevo cambio litológico entre las capas S y Mi marca una inversión de la evolución isotópica con una tendencia durante la capa Mi similar a la de la capa S1. El cambio entre las capas Mi y Ci no supone un cambio litológico importante hasta la aparición de la primera capa de silvita. Este cambio litológico no supone una variación en la evolución isotópica, que mantiene la misma tendencia que en la capa Mi, siendo los últimos valores analizados en la capa Ci, de $\delta^{34}\text{S} = +12.4\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +16.9\text{‰}$. Fontes et al. (1991) analizaron dos muestras más, entre capas de silvita, en el techo de la capa inferior. Dichos valores continúan la tendencia observada, siendo el valor más cercano al techo de la capa inferior de $\delta^{34}\text{S} = +10.4\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +14.8\text{‰}$.

Tabla 4-3. Valores isotópicos $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras analizadas. En todas las muestras se especifica la posición estratigráfica de todas las muestras, litología y etiqueta de las mismas. n.d. no existen datos.

Grupo Nº Estra.	Prof. MAX (m)	Sondeo	Nº de testigo, (*) tamaño (m)	Nº muestra I.F. (Incl. Fluid.)	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW	$\delta^{34}\text{S}$ CDT	Litología
			643,1 límite Ci/Ti en sondeo MAX				
Ci	644.88	Mina	muestra de galería	244 B1 sta1 (IF)	n.d.	n.d.	halita + silvita
Ci		Mina	muestra de galería	VT-141 (IF)	n.d.	n.d.	halita + silvita
Ci (0)	646.55	F1	16,97 a 17,09, C20	F1-31 (IF)	n.d.	n.d.	halita
Ci (1)	646.61	F1	17,09 a 17,11 , C20	F1-30 (IF)	n.d.	n.d.	halita + anhidrita
Ci (2)	646.76	F2	16,93 a 16,95 , C20	F2-29	+16.90	+12.43	anhidrita
Ci (3)	646.89	F2	# 17,08 , C20	F2-28	+17.39	+13.03	anhidrita
			646,9 límite Mi/Ci en el sondeo MAX				
Mi6 (4)	646.96	F1	17,53 a 17,65, C20	F1-53 (IF)	n.d.	n.d.	halita
Mi5-Mi6	647.63	Mina	muestra de galería	TB-52 (IF)	+17.42	+13.14	halita
Mi5 (6)	647.64	F2	C21	F2-27	+17.68	+13.54	anhidrita
Mi3 (7)	648.34	F2	# 18,63 , C22	F2-26	+18.13	+13.76	anhidrita
Mi2 (8)	648.65	F1	19,13 a 19,29, C22	F1-54 (IF)	n.d.	n.d.	halita
Mi2 (9)	649.23	F1	19,75 a 19,875 , C23	F1-55 (IF)	n.d.	n.d.	halita
Mi1-Mi2	650.09	TB-830	muestra de galería	TB-51	+18.57	+14.59	halita1
Mi1 (11)	650.1	F2	20,23 a 20,26 , C24	F2-25	+19.45	+14.09	anhidrita
Mi0 (12)	652.2	F1	22,45 a 22,60 , C26	F1-56 (IF)	n.d.	n.d.	halita + anhidrita
			652,9 límite S/Mi en el sondeo MAX				
S (14)	652.95	F2	C26	F2-23	+20.85	+17.67	anhidrita
S (15)	653.61	MAX	653,61 a 653,64	M1	+22.89 +22.02	+18.38	anhidrita
S (16)	656.13	MAX	656,13	M2	+16.54	+13.33	anhidrita
			656,6 límite S1/S en el sondeo MAX				
S1 (17)	656.63	MAX	656,63 a 656,675	M3 (IF)	+15.84	+13.79	halita + anhidrita
S1 (18)	657.67	MAX	657,65 a 657,68	M4	+16.04	+13.44	anhidrita
S1 (19)	658.68	MAX	658,68	M5 (IF)	n.d.	n.d.	halita
S1 (20)	659,72	MAX	659,72	M6 (IF)	n.d.	n.d.	halita
S1 (21)	660,36	MAX	660,36	M7	+17.36	+15.41	anhidrita
S1 (22)	662,18	MAX	662,18	M8	+17.12	+16.92	anhidrita
S1 (23)	664,21	MAX	664,21	M9	+19.02	+17.99	anhidrita
S1 (24)	664,94	MAX	664,94	M10	+17.54	+17.93	anhidrita
S1 (26)	670,4	MAX	670,4	M12 (IF)	n.d.	n.d.	halita
S1 (27)	673,77	MAX	673,77	M13	+20.67	+21.55	anhidrita
S1 (28)	674,05	MAX	674,05	M14	+15.48 +15.44	+16.86	anhidrita
S1 (29)	674,54	MAX	674,54	M15	+22.06	+21.69	anhidrita
S1 (30)	675	MAX	675	M16	+19.31	+19.45	anhidrita
S1 (31)	675.46	MAX	675,46 a 675,50	M17 (IF)	n.d.	n.d.	halita
			675,5 límite S2/S1 en el sondeo MAX				
S2 (32)	675,50	MAX	675,50	M18	+19.73	+20.68	anhidrita

S2 (35)	676,93	MAX	676,93		+19.08	n.d.	anhidrita
S2 (36)	677,18	MAX	677,18	M21	+19.61	+21.38	anhidrita
S2 (37)	677,24	MAX	677,24	M22	+19.93	+22.66	anhidrita

* Para las muestras de F1 y F2 el tamaño de la muestra está en referencia a la profundidad desde la base del grupo Ti

4.1.4.1. Modelización de la evolución isotópica del azufre

La evolución isotópica observada no es de fácil interpretación. Las claras tendencias hacia valores extremos entre base y techo de las capas S1, S y Mi parecen indicar la mezcla entre dos términos de composiciones isotópicas bien diferenciadas. Por una parte, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en la capa S2, base de S1 y techo de S tienen valores semejantes a la $\delta^{34}\text{S}$ del océano actual, así como a los propuestos para el mar oligocénico (Claypool et al., 1980), o a los valores deducidos para el Eoceno a partir de las evaporitas de la cuenca Surpirenaica (Ayora et al., 1995; Cendón et al., 1998b). Sin embargo, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en las capas estudiadas son hasta +12‰ más pesadas que las esperadas en un agua de origen marino.

La evolución mostrada por los isótopos pone de manifiesto procesos de mezcla entre dos o más aguas con diferentes composiciones isotópicas y, posiblemente, la presencia de procesos variables de sulfato-reducción bacteriana y oxidación durante la precipitación de las diferentes litologías. Los valores isotópicos menos pesados, hacia la zona de la silvita, parecen mostrar una mayor influencia del extremo isotópicamente más ligero indicando posiblemente una mayor influencia del reciclaje de evaporitas pérmicas. Con objeto de observar la evolución de los solutos con proporciones de recarga variables, se plantea un escenario con las siguientes proporciones de recarga: $Q_{\text{SW}} = 0.20-0.05$, $Q_{\text{RW}} = 0.60-0.65$, $Q_{\text{HW1}} = 0.20-0.30$ y $Q_{\text{HW2}} = 0-0.05$ con un índice de restricción de $Q_{\text{L}}/Q_{\text{I}} = 0.03$, (figura 4-14). En este modelo se da una mayor importancia a los aportes marinos en el estado inicial, y a los diferentes reciclajes hacia el final de la precipitación, tal como parece indicar la evolución de solutos e isotópica.

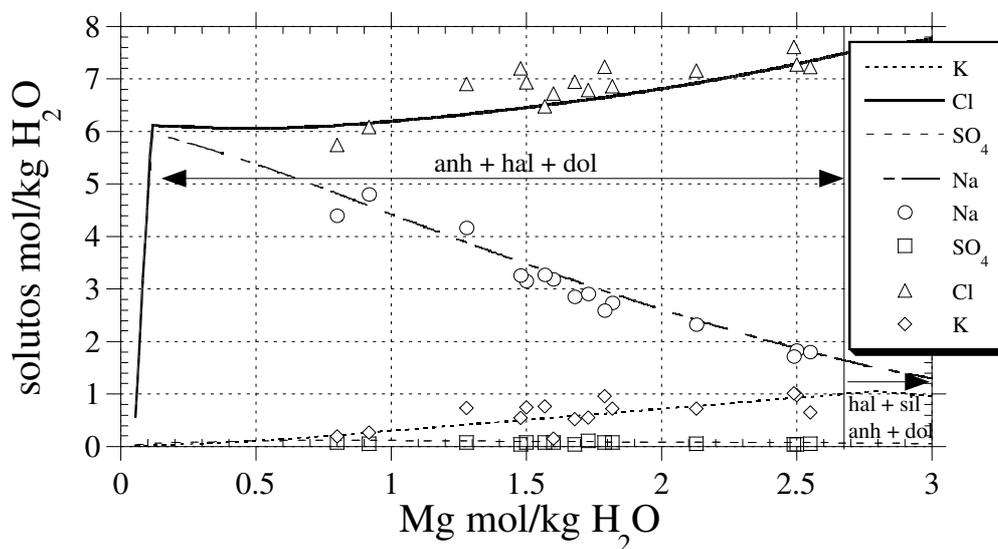


Figura 4-14. Evolución de solutos para un escenario con proporciones variables de recarga: $Q_{SW} = 0.20-0.05$, $Q_{RW} = 0.60-0.65$, $Q_{HW1} = 0.20-0.30$ y $Q_{HW2} = 0-0.05$, con un índice de restricción de $Q_I/Q_I = 0.03$.

Como puede observarse en la figura 4-14, dichas proporciones se ajustan a la evolución de los solutos. Con este mismo escenario y proporciones de recarga, se plantean a continuación diferentes composiciones isotópicas para las aguas continentales que entran en la cuenca. Estas composiciones isotópicas de entrada pueden variarse según la procedencia de los solutos que se considere en los modelos, y permiten cuantificar la importancia del reciclaje de diferentes orígenes:

A) Reciclaje de evaporitas pérmicas: los valores isotópicos determinados en la capa Ci muestran valores ligeros, semejantes a los encontrados en el Pérmico (Zechstein) al norte de la fosa Renana. Según Nielsen (1967), la única posible fuente de sales pérmicas son las regiones de Werra y Leine que pertenecen a los ciclos 1 y 2 del Zechstein. Los valores isotópicos para la $\delta^{34}\text{S}$ tienen rangos entre +8.4 y +12.1‰ (Nielsen y Ricke, 1964; Kramm y Wedepohl, 1991). En las muestras del Zechstein, Claypool et al. (1980) obtienen para el oxígeno rangos entre +10.8 y 12.3‰, y propone un valor medio para el Pérmico, teniendo también en cuenta datos de cuencas pérmicas americanas, de $+10.97 \pm 0.29\%$.

B) Reciclaje de evaporitas triásicas: los valores encontrados en la Sal IV también podrían explicarse por reciclaje de evaporitas del Muschelkalk y Keuper. En el Keuper de la cuenca de Lorena, al oeste de Alsacia, Fanlo y Ayora (1998) encuentran valores en los sulfatos intercalados entre halita de $\delta^{34}\text{S} = +15.5 \pm 0.4\%$ y $\delta^{18}\text{O} = +13.0 \pm 1.1\%$. Rick (1990), obtiene rangos para los yesos y anhidritas del Keuper suizo, entre $\delta^{34}\text{S} = +15.4$ y $+17.4\%$, con un valor medio de $+16.5\%$. Para el oxígeno, el último autor obtiene rangos entre +11.20 y 12.79‰, con una media de $+11.93\%$.

C) Reciclaje de evaporitas precipitadas previamente en la cuenca: esta posibilidad no puede descartarse debido a la importancia que puede tener en muchas cuencas evaporíticas, como se demuestra a lo largo de esta memoria. El paso de la precipitación de yeso/anhidrita a halita pudo estar relacionado con una reducción del volumen de la cuenca, que dejaría expuestas evaporitas previamente formadas. El reciclaje dentro de la cuenca también ha sido propuesto en otras unidades como la denominada zona fosilífera (Blanc-Valleron 1998, com. pers.) como una posible explicación para argumentar la presencia de fauna marina en la base de la unidad S1. El reciclaje de evaporitas previamente formadas en la cuenca podría explicar las composiciones isotópicas de las unidades estudiadas. Como valores isotópicos para el reciclaje se han elegido los valores isotópicos disponibles de la unidad S2, que para todas las muestras analizadas (4) más un análisis de Poutoukis (1991) muestran valores semejantes, $\delta^{18}\text{O} = +19.8 \pm 0.55\%$ y $\delta^{34}\text{S} = 21.94 \pm 1.03\%$.

Para poder comprobar el efecto del reciclaje de diferentes evaporitas se plantean escenarios de evaporación con proporciones de recarga variables. A modo de aproximación, las composiciones isotópicas de las aguas continentales de reciclaje tiene composiciones únicas y propias de su origen (Pérmico, Triásico, Oligoceno). A partir de las evoluciones calculadas en la figura 4-15 se puede plantear la presencia de mezclas de diferentes aportes.

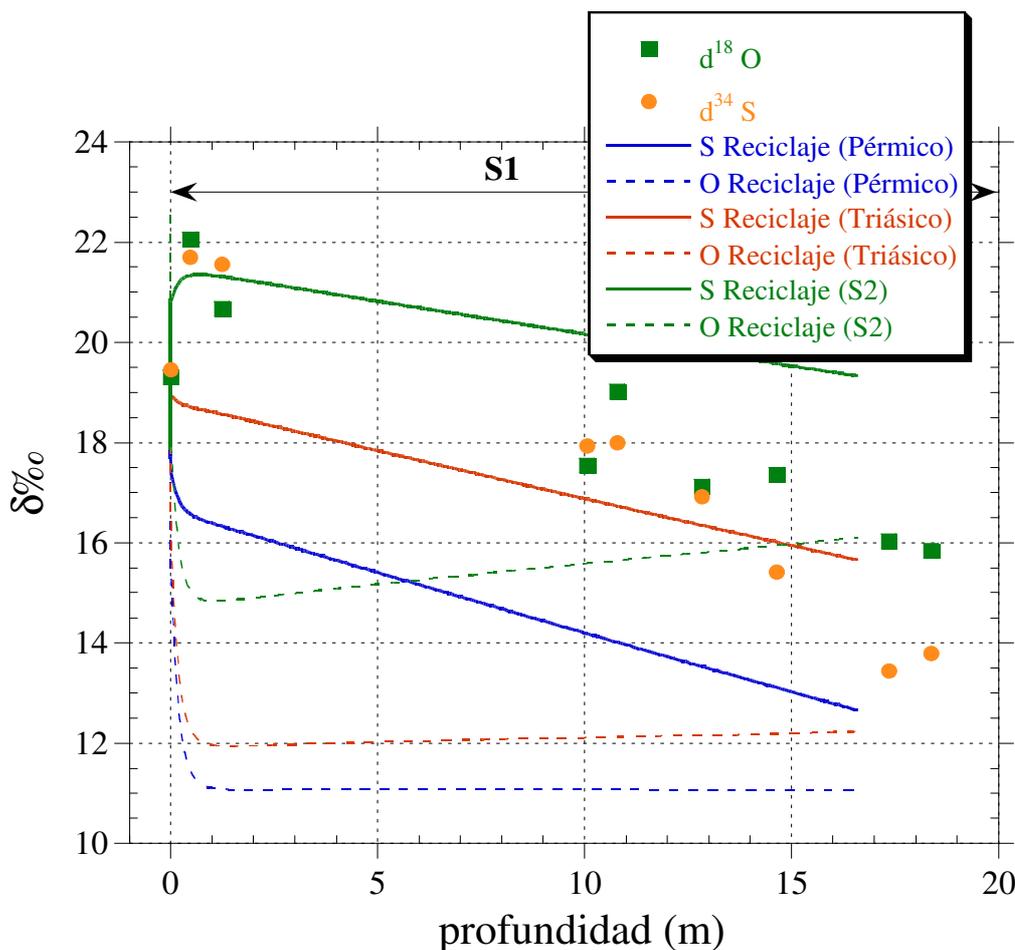


Figura 4-15. Efectos en la composición isotópica calculada de la simulación de reciclaje de diferentes formaciones evaporíticas durante la precipitación de la unidad S1. Para el reciclaje del Pérmico se utilizan las composiciones de $\delta^{34}\text{S} = +10.25\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +10.97\text{‰}$ (Nielsen y Ricke, 1964; Kramm y Wedepohl, 1991; Claypool et al., 1980). Para el reciclaje triásico se utilizan los valores de $\delta^{34}\text{S} = +15.5\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +13.0\text{‰}$ (Fanlo y Ayora, 1998). Los valores isotópicos para reciclaje de evaporitas de la propia cuenca son la media de todos los datos disponibles para la unidad S2, $\delta^{34}\text{S} = +21.94\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +19.79\text{‰}$. En el caso del agua marina, su composición isotópica es la determinada para el Eoceno superior (ver capítulo 3), $\delta^{34}\text{S} = +20.0$ y $\delta^{18}\text{O} = +8.7\text{‰}$. Los valores isotópicos para el reciclaje Q_{HW2} se mantienen siempre con los valores pérmicos ya que las sales pérmicas son la fuente de potasio más probable. Los valores iniciales son los encontrados en el techo de la unidad S2 (ver tabla 4-3).

Como se puede ver en la figura 4-15, las líneas de las evoluciones calculadas para el azufre, si bien desplazadas, tienen el mismo tipo de pendiente. Los primeros valores experimentales podrían adaptarse mejor a un reciclaje que mezclase las composiciones isotópicas de S2 y valores triásicos o pérmicos. Las últimas muestras en S1, sin embargo, registran un descenso que podría indicar una mayor importancia del reciclaje pérmico.

El paso de la unidad S1 a la S marca un proceso contrario en el que existe una dilución de la salmuera y posiblemente un mayor dominio de aportes de origen marino, como parece indicar la tendencia de los valores de azufre hacia valores más pesados. El oxígeno parece alcanzar rápidamente el mismo tipo de valores que en la base de la S1, mientras que el azufre,

posiblemente controlado por otros procesos, no alcanza valores tan pesados. El paso de la unidad S a la Mi y Ci marcan el mismo tipo de evolución que el ya descrito para la unidad S1.

Por otra parte, los datos experimentales de oxígeno, paralelos a los de azufre, no se ajustan a ninguno de los procesos de reciclaje propuestos. La evolución del oxígeno debe de estar afectada por otro tipo de procesos que no afectan al azufre, o lo afectan en menor medida.

4.1.4.2. Modelización de la evolución isotópica del oxígeno

Como se ha visto, las $\delta^{18}\text{O}$ analíticas no parecen reflejar los procesos de reciclaje propuestos para la evolución de la $\delta^{34}\text{S}$. Debe existir, durante la precipitación, alguna causa más influyente sobre la $\delta^{18}\text{O}$ que el reciclaje, que además, no afecta a la $\delta^{34}\text{S}$. Fontes et al. (1991) proponen para la fosa Renana procesos de reequilibrio progresivo del oxígeno del sulfato con el oxígeno del agua de la cuenca.

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del ion SO_4 en equilibrio con el agua a 25 °C son del orden de 30‰. Sin embargo, el valor de la $\delta^{18}\text{O}$ del sulfato disuelto en el mar a nivel mundial es de aproximadamente +9.5‰. El intercambio isotópico entre agua y sulfato a temperaturas de 25 °C y pH del agua oceánica es muy lento. Chiba y Sakai (1985) estiman que el tiempo requerido para alcanzar el 97% del equilibrio es varios órdenes de magnitud mayor que $5 \cdot 10^7$ años. Las causas de esta contradicción no están claras (Claypool et al., 1980), aunque parece ser que determinados procesos orgánicos que suceden en cuencas evaporíticas pueden acelerar el proceso a modo de catalizadores, favoreciendo el rápido intercambio entre el agua y el sulfato (Pierre, 1985; Fritz et al., 1989).

Fritz et al. (1989), concluyen experimentalmente que durante la sulfato-reducción bacteriana se produce intercambio del oxígeno con el agua a través de complejos SO_4 - enzimas. Este intercambio se produce muy rápidamente y causaría un fraccionamiento constante, siempre y cuando las condiciones del medio no variasen. Los rangos de enriquecimientos sulfato-agua para el oxígeno obtenidos en los experimentos de Fritz et al. (1989) explicarían los resultados de oxígeno en la secuencia estudiada. Sin embargo, en los experimentos realizados el azufre residual del sulfato también sufre un enriquecimiento en isótopos pesados muy importante por lo que este proceso no podría explicar los valores encontrados en la secuencia.

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

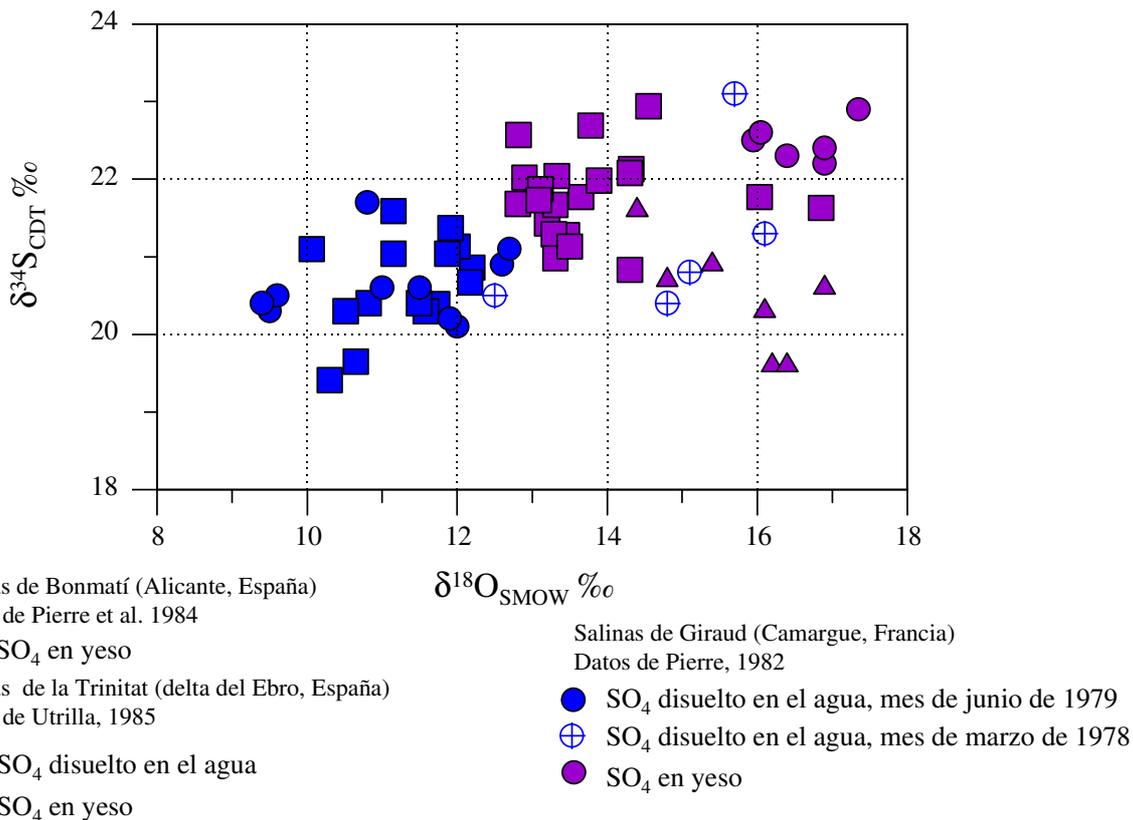


Figura 4-16. Relaciones $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{18}\text{O}$ para sulfatos disueltos y precipitados en diferentes salinas marinas actuales, datos originales de Pierre (1982); Pierre et al. (1984) y Utrilla (1985).

Según los citados autores, la razón para esta variabilidad hay que buscarla en la actividad orgánica de las bacterias sulfato-reductoras. Dicha actividad está relacionada con la cantidad de materia orgánica disponible (Hite, 1983). En el caso de las salinas de Trinitat, los tapices algales no están tan desarrollados como en las salinas de Bonmatí o Giraud, (Utrilla, 1985). Ello podría indicar que una mayor actividad orgánica tiene como consecuencia la presencia de sulfatos con $\delta^{18}\text{O}$ más pesados que en aquellas cuencas donde la actividad es menor. En cuanto a los isótopos de azufre durante la oxidación orgánica o inorgánica el fraccionamiento es prácticamente cero (Nakai y Jensen, 1964; Pierre, 1985) por lo que la variación en la composición isotópica del azufre sería mínima.

Así, si los procesos descritos afectaron la evolución en la secuencia estudiada cabe esperar una correlación positiva entre la cantidad de materia orgánica expresada como COT (carbono orgánico total) y valores más pesados en la $\delta^{18}\text{O}$. Ésto se cumple en la secuencia estudiada como puede observarse en la figura 4-17.

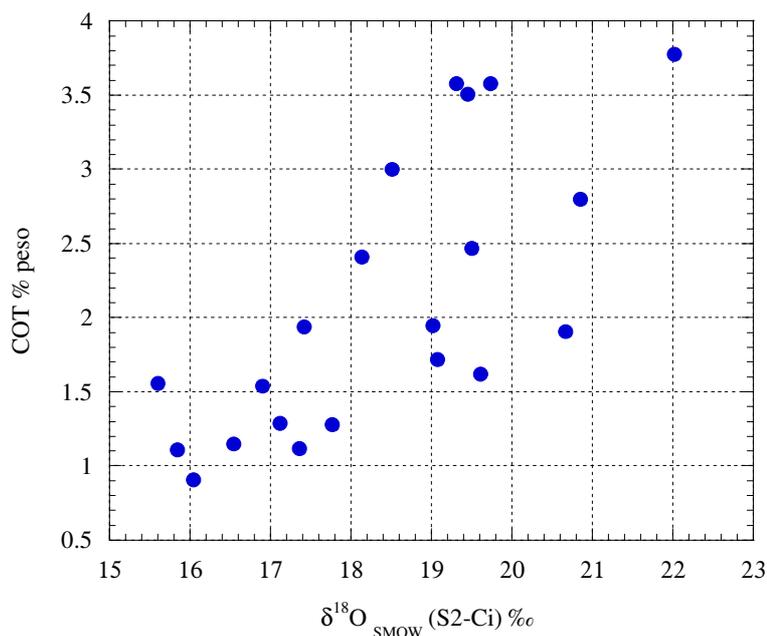


Figura 4-17. Relación entre el COT (carbono orgánico total) y la $\delta^{18}\text{O}$ para todas las unidades estudiadas. Los datos de COT son originales de Blanc-Valleron (1991).

La relación entre la actividad bacteriana y la composición isotópica del oxígeno puede plantear ciertas hipótesis sobre la evolución general de las composiciones isotópicas en las unidades estudiadas. Existe una relación entre la litología y la composición isotópica: para yesos/anhidritas y margas los valores son más pesados y del orden de +20‰. Para halita, los valores son más ligeros pudiendo llegar a +13‰. También existe una relación entre la $\delta^{18}\text{O}$ y el grado de evolución de la salmuera: a salmueras más concentradas y próximas a la precipitación de silvita, los valores son más ligeros, variando a lo largo de la unidad S1 de +19.3‰ en la base hasta +15.8‰ en el techo.

Uno de los controles en la actividad bacteriana es precisamente la salinidad del medio en el que tiene lugar. La actividad bacteriana puede verse favorecida en salmueras más diluidas incrementándose los procesos de sulfato reducción-oxidación, lo que provocaría una brusca subida de los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$. Este puede ser el caso del comportamiento isotópico en la capa S en la que hay una gran ascenso a valores más pesados (ver figura 4-12). En el techo de la capa S2, más potente que la S, los valores constantes de $\delta^{18}\text{O}$ indicarían una situación de equilibrio de los procesos bacterianos. Al comenzar la precipitación de la unidad S1 y aumentar la salinidad del medio la actividad bacteriana se vería progresivamente reducida o simplemente desaparecería, siendo entonces el reciclaje de evaporitas con $\delta^{18}\text{O}$ más ligeras las responsables de la evolución observada. La posterior dilución en la capa S volvería a ofrecer condiciones adecuadas para el desarrollo bacteriano que nuevamente se verían afectadas al comenzar la precipitación de la capa Mi y continuaría en la Ci. El azufre podría tener una evolución paralela y controlada fundamentalmente por aportes de aguas con composiciones isotópicas variables.

Los programas utilizados en la modelización isotópica no tienen previsto incorporar el tipo de procesos bacteriológicos descritos. No se ha podido modelizar, por lo tanto, el comportamiento isotópico del oxígeno, y tampoco se han podido deducir las composiciones isotópicas del mar durante el Oligoceno.

4.1.5. Evolución isotópica del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en las unidades S2, S1, S, Mi y Ci

La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no sufre ningún tipo de fraccionamiento térmico o químico. Ello hace que pueda proporcionar información adicional sobre el origen de las salmueras. Dada la dificultad en la interpretación de los resultados isotópicos obtenidos para azufre y oxígeno, se realizaron 6 análisis complementarios de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (tabla 4-4).

Tabla 4-4. Relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las diferentes capas de la Sal IV. Los valores en itálica corresponden a datos obtenidos de la bibliografía; el resto corresponde a análisis realizados para esta memoria. (1) Dato de Gutiérrez (1985), (2) datos de Canals (1992).

Muestra	Capa	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
<i>Ti 6.81(2)</i>	Ti	<i>0.709530±12</i>
<i>Ci 14.54 (1)</i>	Ci	<i>0.7093</i>
<i>Ci 16.25 (M)(2)</i>	Ci	<i>0.709510±10</i>
<i>Ci 16.25 (C)(2)</i>	Ci	<i>0.709480±14</i>
<i>Ci 16.25(2)</i>	Ci	<i>0.709550±17</i>
F2-29	Ci	0.709373±15
<i>Mi 21.48(2)</i>	Mi	<i>0.70908</i>
(M1) 653,61	S	0.709072±14
(M2) 656,13	S	0.709615±10
(M13) 673,77	S1	0.709359±11
(M18) 675,50	S2	0.709227±11
(M22) 677,24	S2	0.709196±11

Las relaciones obtenidas se alejan de las esperadas para el mar oligoceno (figura 4-18), que se situaría entre 0.70815-070774 (Elderfield, 1986), y 0.70805±2 para el Estampiense inferior (DePaolo y Ingram, 1985). El alejamiento es todavía mayor para los valores encontrados en las evaporitas pérmicas susceptibles de haberse reciclado, con valores de 0.70676±8 para el ciclo A2, y de 0.70689±8 para el ciclo A1. Los valores para el agua marina triásica entre 0.70755 y 0.70780 (Burke et al., 1982) tampoco pueden explicar los valores experimentales.

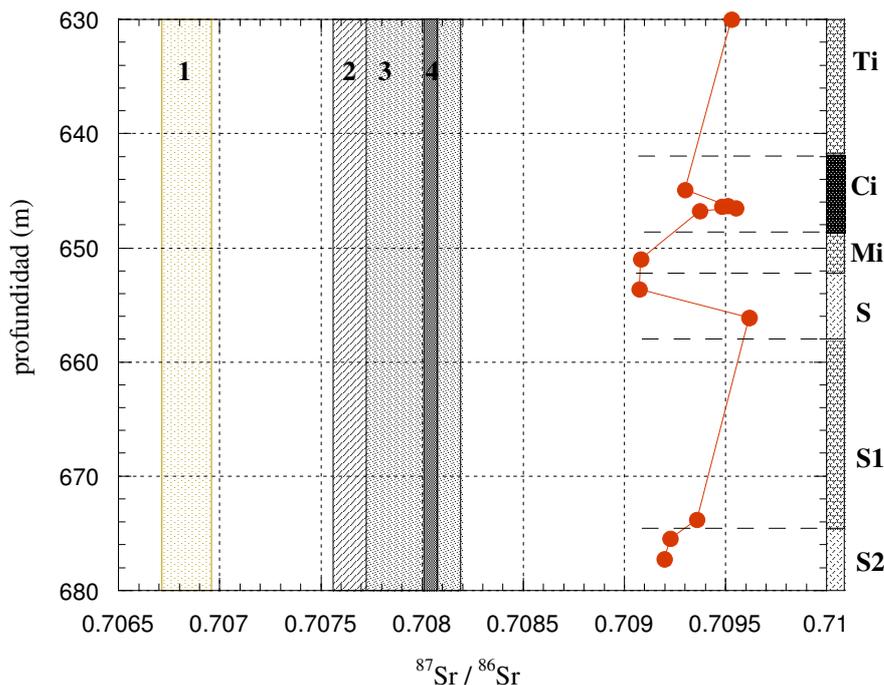


Figura 4-18. Evolución de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las capas S2, S1, S, Mi, Ci y Ti. (1) Rango de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ encontrado para las evaporitas pérmicas (Zechstein), ciclos A1 y A2 (Kramm y Wedepohl, 1991). (2) Rango de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para el agua marina durante el Triásico (Burke et al., 1982). (3) Rango para el agua del Oligoceno (Elderfield, 1986). (4) Franja más oscura, rango de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para el agua marina durante el Estampiense inferior (DePaolo y Ingram, 1985).

Otra fuente de Sr que pudo jugar un papel importante correspondería a los valores, mucho más radiogénicos, de las aguas termales de los Vosgos y la fosa Renana (Fritz, 1981, obtenidos de Tardy (1981)), que presentan valores promedio 0.71347 ± 300 (figura 4-19).

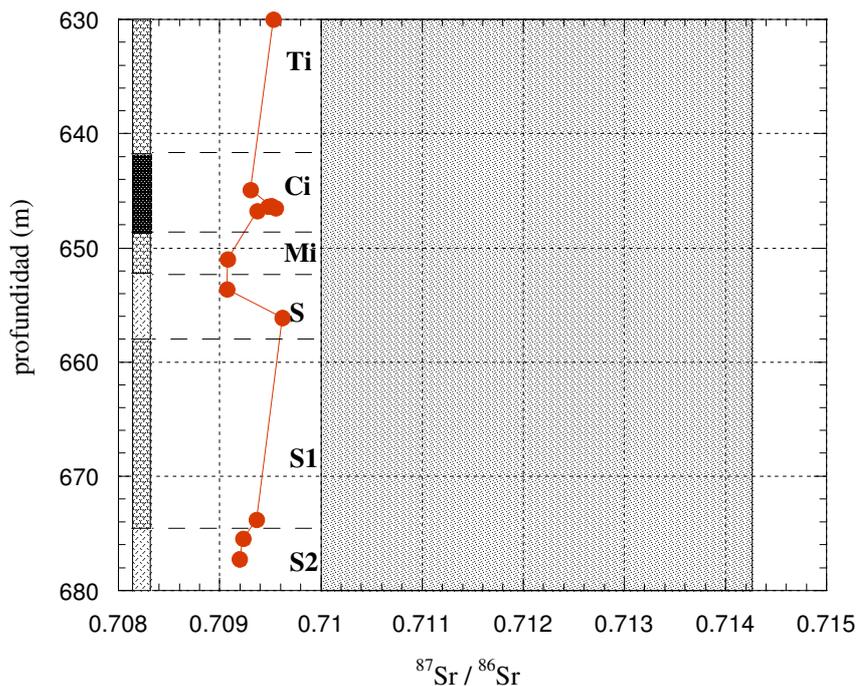


Figura 4-19. Evolución de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las capas S2, S1, S, Mi, Ci y Ti. (1) Rango de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ encontrado para las aguas termales de los Vosgos y fosa Renana datos obtenidos de Fritz (1981, originales de Tardy, 1980). Dentro del rango también está comprendido un valor para yeso del Buntsandstein suizo al E de Basilea (0.71224 ± 6) dato de Von Matter et al. (1987). Así como numerosos análisis de aguas subterráneas del zócalo de los sedimentos triásicos en el NO de Suiza (Von Matter et al., 1987).

A pesar de lo alejado de los valores marinos oligocenos, sí se puede observar una tendencia en las capas S2 y S hacia valores menos radiogénicos, coincidiendo con aquellos niveles en los que también existen cambios significativos en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ y mayor evidencia de influencias marinas.

A la vista de estos resultados podemos descartar el origen marino de los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, y plantear la posible mezcla entre valores marinos y procedentes del reciclaje de evaporitas pérmicas con aportes más radiogénicos. Las aguas termales de los Vosgos aparecen como la explicación más posible para explicar las relaciones isotópicas observadas en el Sr. Estos resultados se han de considerar como un indicador más de la influencia continental, siendo la naturaleza de las aguas mezcladas un problema por resolver.

4.2. Conclusiones

- Se ha estudiado la evolución de la secuencia evaporítica de la fosa Renana (Oligoceno) en la Sal IV del Grupo salino superior. El análisis de inclusiones fluidas a partir de los sondeos MAX, F1, F2 y muestras de galería, muestran la evolución de las salmueras responsables de la precipitación halítica. En la unidad S1 se produce un aumento de la concentración de todos los solutos analizados, especialmente y de forma brusca, el potasio. La unidad S marca una dilución de la salmuera registrada tanto en la litología como en los valores isotópicos, evolución del bromo en halita e inclusiones fluidas. En la unidad Mi existe otro aumento continuo de la concentración que tiene continuidad en la unidad Ci en la que precipitan las primeras capas de silvita. Al igual que en Biurrun y Súrria, el cruce en la evolución de concentraciones de sodio y magnesio marca la proximidad de la precipitación de silvita.
- A partir de los diferentes escenarios de evaporación planteados en los modelos numéricos se concluye que existió una influencia marina al principio de la precipitación de la unidad S1. Posteriormente, y prácticamente durante toda su evolución, los aportes continentales procedentes del reciclaje de las formaciones evaporíticas pérmicas y triásicas aportaron los solutos suficientes para la precipitación de la secuencia. Proporciones de recarga de $Q_{\text{RW}} = 0.65$, $Q_{\text{HW1}} = 0.30$ (reciclaje de halita-anhidrita) y $Q_{\text{HW2}} = 0.05$ (reciclaje de potasas pérmicas) explican la evolución de solutos en las inclusiones fluidas.
- La evolución isotópica es muy compleja y tiene un desarrollo prácticamente paralelo para oxígeno y azufre. Los bruscos cambios producidos marcan perfectamente los cambios de litología, existiendo una tendencia a valores más pesados al coincidir con los episodios de mayor dilución de la salmuera (S2 y base de S1 y S) y una clara tendencia a valores más ligeros según aumenta la concentración de las salmueras en las unidades S1, Mi y Ci. La evolución general parece indicar la mezcla entre dos extremos. Los valores pesados de oxígeno, de hasta $+22.66\text{‰}$ en la base de la unidad S2, coinciden con valores para el azufre

de +19.92‰ semejantes a los esperados a partir de un origen marino. La influencia de procesos de sulfato-reducción bacteriana pudieron influir notablemente en la evolución isotópica. La influencia bacteriana fue mayor en los momentos de mayor dilución y existe una correlación positiva entre la cantidad total de carbono de origen orgánico y los valores isotópicos del oxígeno.

- La $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muestra valores alejados de los esperados para el mar oligoceno. Ésto apoya el origen prácticamente continental de la secuencia evaporítica. Por otra parte, las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del mar pérmico o triásico tampoco pueden explicar los valores experimentales. Se propone la mezcla de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ menos radiogénicas con aguas de relaciones más radiogénicas, como las encontradas en las aguas termales de los Vosgos, como el mecanismo más posible para obtener las relaciones isotópicas encontradas.
- El carácter prácticamente continental de la cuenca, los reciclajes existentes y los procesos de sulfato-reducción imposibilitan en este caso la deducción de la composición isotópica del océano durante el Oligoceno.

Lámina 4-1:

Facies y petrografía de los sondeos MAX, F1 y muestra de galería

4-1, A.- Fragmento de halita en la unidad Ci del sondeo F1 (F1-30, 646.61 m), mostrando una litofacies bandeada. La halita en esta unidad es muy semejante a la encontrada en las otras unidades con restos de texturas primarias ricas en inclusiones fluidas. Los niveles oscuros son ricos en arcillas, carbonatos y materia orgánica.

4-2, B.- Fragmento de halita en la unidad S1 del sondeo MAX (M-5, 658.7 m). Aquí la halita rica en inclusiones (*cloudy halite*) se encuentra completamente rodeada de arcillas, sulfatos y materia orgánica.

4-2, C.- Fragmento de halita en la unidad S1 del sondeo MAX (M-17, 675 m), mostrando una litofacies bandeada. En la base de la halita puede distinguirse un nivel rico en arcillas.

4-2, D.- Fragmento de halita con una capa centimétrica de silvita. Muestra de galería de la unidad Ci, (capa Bi estrato 1, 244, 644.9 m en relación al sondeo MAX). Puede observarse en la halita la presencia de texturas tipo *chevron* y *hopper* con abundancia de inclusiones fluidas. El contacto de la silvita con la halita, en la base, es irregular adaptándose al relieve preexistente, por encima el contacto superior con la halita es plano.

4-2, E.- Fragmento de halita en la unidad Mi(2) del sondeo F1 (F1-54, 648.65 m). La halita muestra una litofacies bandeada con el mismo aspecto que en las otras unidades muestreadas.

4-2, F.- Aspecto microscópico de la halita rica en inclusiones fluidas en la unidad Ci del sondeo F1 (F1-31, 646.55 m). La barra de escala representa 1 mm.

4-2, G.- Aspecto microscópico de la capa de silvita en la muestra 244 (4-2, D). La halita en color más claro aparece entre la silvita (color rojizo) y los sulfatos con morfologías alargadas. La barra de escala representa 1 mm.

Lámina 4-1:

Facies y petrografía de los sondeos MAX, F1 y muestra de galería

