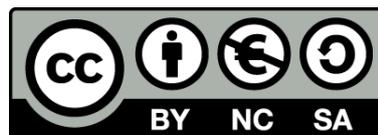


Evolución geoquímica de cuencas evaporíticas terciarias: implicaciones en la composición isotópica disuelto en el océano durante el terciario

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

5. CUENCA PRECARPÁTICA, MIOCENO MEDIO

5.1. Cuenca de antesurco Precarpática, Wojnicz y Cieszanów (SE, Polonia)

La cuenca de antesurco Precarpática se extiende alrededor del margen N de la cordillera Carpática (figura 5-1). Esta se formó en el margen de la placa Europea durante el Mioceno, en relación con la subducción del margen pasivo de la placa europea bajo el cinturón orogénico Carpático-Alpino (Kováč et al., 1993). Desde un punto de vista estructural existen dos teorías principales para explicar la formación del antesurco precarpático:

A) Kováč et al. (1993), que defienden el hundimiento (*flexural downbuckling*) del margen pasivo europeo.

B) Artyushkov et al. (1996), para quienes la mayoría de la subsidencia de la cuenca se dio cuando no existía convergencia, probablemente como consecuencia de la contracción de rocas máficas en la corteza inferior. Según dichos autores, el debilitamiento de la corteza permitió la convergencia de los diferentes mantos bajo esfuerzos compresivos.

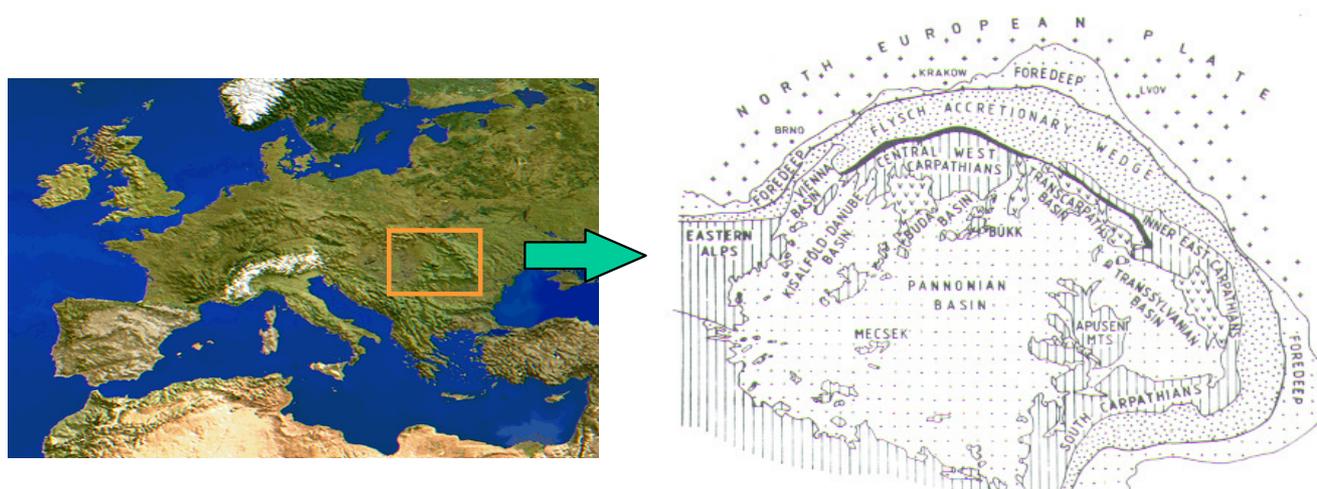


Figura 5-1. Principales unidades estructurales de la región Alpina-Carpática-Pannonica, según Kováč et al. (1993). Cruces: placa noreuropea, punteado: cuencas neógenas y *flysch*. líneas verticales: unidades preneógenas. uves (v): vulcanismo neógeno.

Independientemente del mecanismo de formación de la cuenca, ésta se rellenó con sedimentos miocenos, que van desde unos centenares de metros de potencia en el O y N (República Checa y Polonia) a más de 3000 m en la zona E (Ucrania) (Peryt y Jasionowski, 1994). La intensa actividad tectónica originó un progresivo aislamiento del mar Paratethys central respecto al Tethys Mediterráneo e Indopacífico (Rögl et al., 1978; Kováč et al., 1993). Durante el Badeniense el antesurco precarpático se transformó en una cuenca evaporítica cuyas conexiones hacia el mar debían estar localizadas entre el NO y S de la actual Hungría. El final del Badeniense está marcado por una entrada importante de aguas marinas cuya conexión con el océano se encontraba probablemente en el reactivado umbral Indopacífico (Rögl et al., 1978).

La secuencia Badenense (figura 5-2) empieza con las llamadas capas Baranów que presentan facies siliciclásticas de grano grueso en la base y facies carbonáticas biogénicas y biodetríticas hacia el techo. Sobre las capas Baranów se sedimentaron yesos, que en la parte central de la cuenca son anhidritas y que pasan en zonas más profundas de la cuenca, a halitas (Peryt y Kasprzyk, 1992). Entre las halitas del sector ucraniano se formaron localmente cuerpos lenticulares de sales potásico-magnésicas (kainita, langbeinita, silvita y kieserita). En la actualidad se conocen más de diez áreas de sales potásico-magnésicas. Dos de dichas áreas, Stebnyk y Kalush, en Ucrania, se encuentran actualmente en explotación (Kovalevich y Petrichenko, 1997).

La precipitación de halita fue dominante a lo largo de flanco sur de la cuenca Precarpática, mientras que en el norte aparentemente sólo precipitaron sulfatos. La halita, si bien no aflora en superficie, tiene una extensión importante siguiendo el perímetro de la cuenca. Su potencia se ha estimado en 100-130 m, aunque es difícil precisar el espesor real ya que se encuentra plegada y comprimida formando estructuras complejas que llegan a superar localmente los 1000 de potencia (Kovalevich y Petrichenko, 1997).

El tránsito entre los sulfatos y los cloruros no es claro debido a la falta de datos de sondeos. Los sulfatos se concentran principalmente en posición marginal y la halita en posiciones más centrales que corresponderían al depocentro de la cuenca.

Los yesos forman una secuencia constante, con espesores variables de hasta 60 m, que se extiende lateralmente desde Koberice, en la República Checa, hasta más allá de Kryva, en Moldavia, atravesando el sur de Polonia (de donde proceden los sondeos estudiados en esta memoria), y la zona O de Ucrania. Las diferentes litofacies reconocidas en los yesos pueden seguirse a gran distancia. Hacia el N de la cuenca los sulfatos se encuentran interdigitados con los depósitos de plataforma de las calizas Ratyn. Los yesos y la anhidrita, están reemplazados localmente por calizas diagenéticas con concentración de azufre nativo (Peryt y Kasprzyk, 1992). Por encima de los sulfatos se encuentran los sedimentos arcilloso-margosos de las capas Pecten, las cuales se interpretan como depósitos marinos profundos (Peryt y Kasprzyk, 1992), dichas capas pasan a los sedimentos siliciclásticos conocidos como Arcillas de Cracovia.

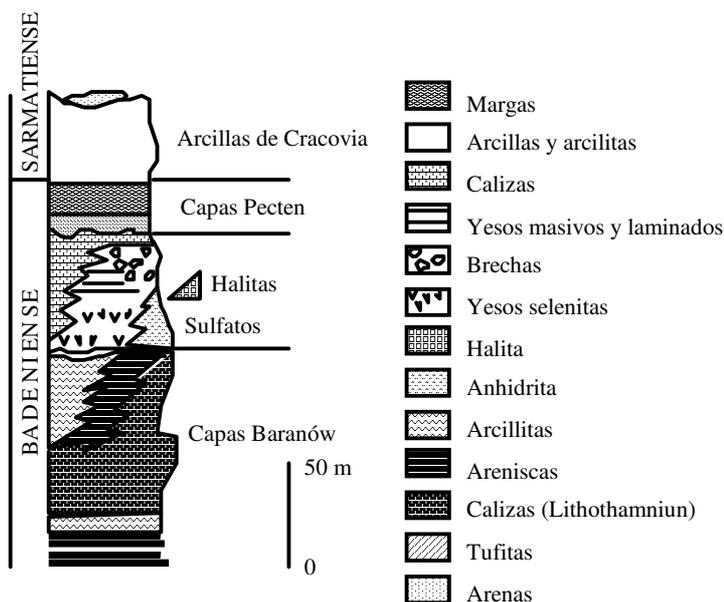


Figura 5-2. Secuencia esquemática de los depósitos badenienses en el sector polaco de la cuenca Precarpática. Columna original de Peryt y Kasprzyk (1992).

La relación entre sulfatos y halita, entre las diferentes subcuencas y la reconstrucción de la historia evaporítica, están sujetas a controversia. En el sondeo Hucul-1, cerca de Kosiv (Ucrania) (Petrichenko et al., 1997), presentan una distribución de facies semejante, en su parte basal, a la encontrada en la zona central de otras cuencas evaporíticas como la eocena surpirenaica, en la que se encuentran sulfatos en la parte basal de la secuencia evaporítica, seguidos de cloruros. En la cuenca Precarpática la posición aparente de los yesos marginales se sitúa topográficamente por encima de las halitas, en una disposición estratigráficamente semejante a la de los yesos de la Serrata en la cuenca de Lorca. Se pueden plantear dos hipótesis de evolución para explicar esta disposición:

a) Evolución general de la cuenca siguiendo un modelo de descenso de nivel (*down drawn*) *sensu* Maiklem (1971), en el que la reducción de volumen producida por el progreso de la evaporación dejaría facies de sulfatos topográficamente por encima de los depósitos de cloruros, más modernos, pero situados en zonas más deprimidas.

b) Hipótesis transgresiva en la que se produciría la dilución de la salmuera causada por un aumento del nivel del mar, con precipitación de sulfatos por encima de las facies cloruradas.

Según Petrichenko et al. (1997), la evaporación del agua marina comenzó en una estrecha zona adyacente a la emergente cordillera Carpática, donde precipitaron sulfatos con una importante influencia terrígena. A continuación, se produjo la precipitación de halita, que en diferentes zonas de la cuenca alternó con la precipitación de sulfato cálcico y aportes terrígenos. La precipitación de la halita, y localmente de sulfatos potásico-magnésicos, fue seguida por la precipitación de sulfatos de calcio y sedimentación de materiales terrígenos. Así, según estos autores, se produjeron dos episodios evaporíticos principales en la evolución de la cuenca y, entre ambos, un periodo de erosión de las evaporitas precipitadas anteriormente. El último estadio evolutivo favoreció nuevamente la precipitación de sulfatos en los bordes de la cuenca, de modo que los depósitos marginales corresponderían a la parte superior de la secuencia evaporítica en el centro de la cuenca.

Para Garlicki (1979) y Kasprzyk (1997), los depósitos de sulfatos representan el equivalente lateral de las facies cloruradas de las zonas más profundas del antesurco Carpático. Garlicki (1994) reconoce y correlaciona diferentes tramos salinos en las evaporitas badenienses del sur de Polonia, situadas entre la zona de Silesia y alrededores de Wieliczka (figura 5-3), estableciendo una correlación litoestratigráfica regional en base a las capas guía distinguidas en la mina de Wieliczka. De esta forma afirma que las sales del llamado ciclo I se depositaron solamente en el área situada entre Bochnia y Tarnów. En el ciclo II la precipitación de sal cubría el área desde la alta Silesia a Tarnów, y a él corresponden las sales más viejas del depósito de Wieliczka. En el ciclo III la precipitación de sal tuvo su máxima extensión, abarcando desde la Alta Silesia hasta el este de Tarnów. No disponemos de datos que permitan correlacionar el sondeo de Wojnicz, en las cercanías de Tarnów, con el depósito de Wieliczka. Sin embargo, y como se verá en los siguientes puntos, teniendo en cuenta la homogeneidad de los análisis de los solutos en las inclusiones fluidas en ambas localidades, las dos halitas tuvieron una evolución muy semejante, por lo que posiblemente, las halitas del sondeo de Wojnicz se podrían incluir en el ciclo II de Garlicki.

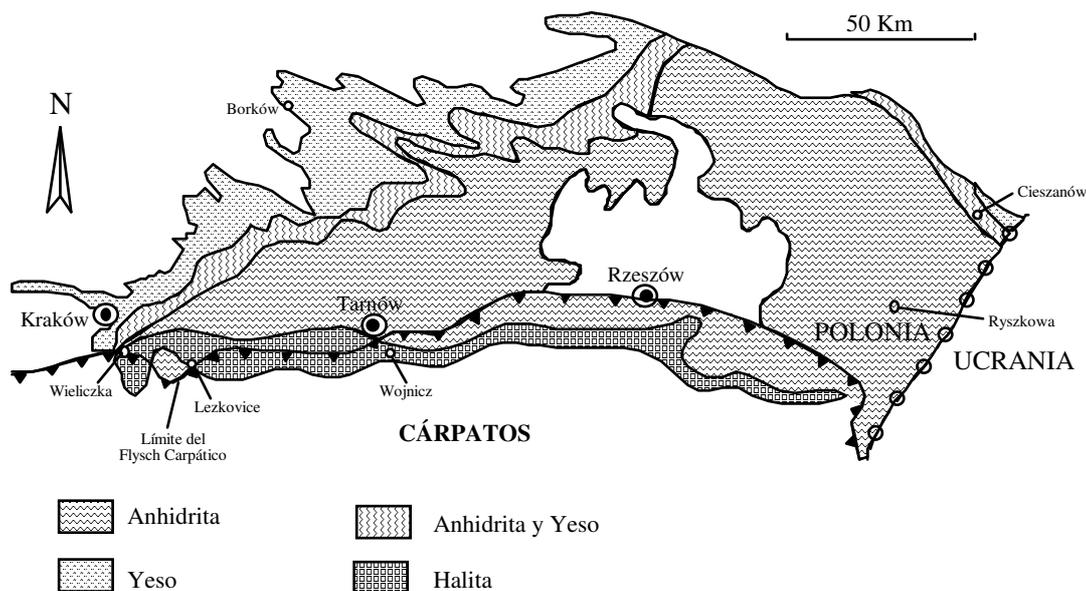


Figura 5-3. Mapa geológico esquemático con la representación de las principales unidades litológicas y la ubicación de las principales localidades citadas en el texto. Mapa original de Peryt y Jasionowski (1994).

Según Kovalevich y Petrichenko (1997) en el sector ucraniano existen dos formaciones evaporíticas en la cuenca Precarpática: Vorotyshcha y Tyras, de edades Eggenburgiense y Badeniense, ambas con potencias de 100 y 130 m, respectivamente. Las zonas ricas en cloruros están formadas principalmente de brechas halíticas, halita y cuerpos lenticulares de sales potásico-magnésicas en el centro de las series. En la formación superior (Tyras) abundan los yesos y anhidritas que, son los únicos materiales precipitados en los márgenes de cuenca.

Ambas hipótesis generales de la cuenca (de Garlicki y de Petrichenko), serán discutidas en los próximos apartados, una vez expuestos los datos presentados en este trabajo.

5.1.1. Mineralogía y petrología de los sondeos Wojnicz IG-4 y Cieszanów-1

Ambos sondeos se sitúan en el sector central de la cuenca Precarpática, al sur de Polonia (Figura 5-1 y 5-3). El sondeo Wojnicz IG-4 se sitúa cercano a la población de Wojnicz, al sur de la localidad de Tarnów, y a unos 60 km al E de Cracovia. El sondeo Cieszanów-1 se sitúa en la localidad del mismo nombre y próximo a la frontera con Ucrania.

Del sondeo Wojnicz IG-4 sólo se recuperaron muestras de la secuencia halítica. La columna sintética de la parte muestreada puede verse en la figura 5-4.

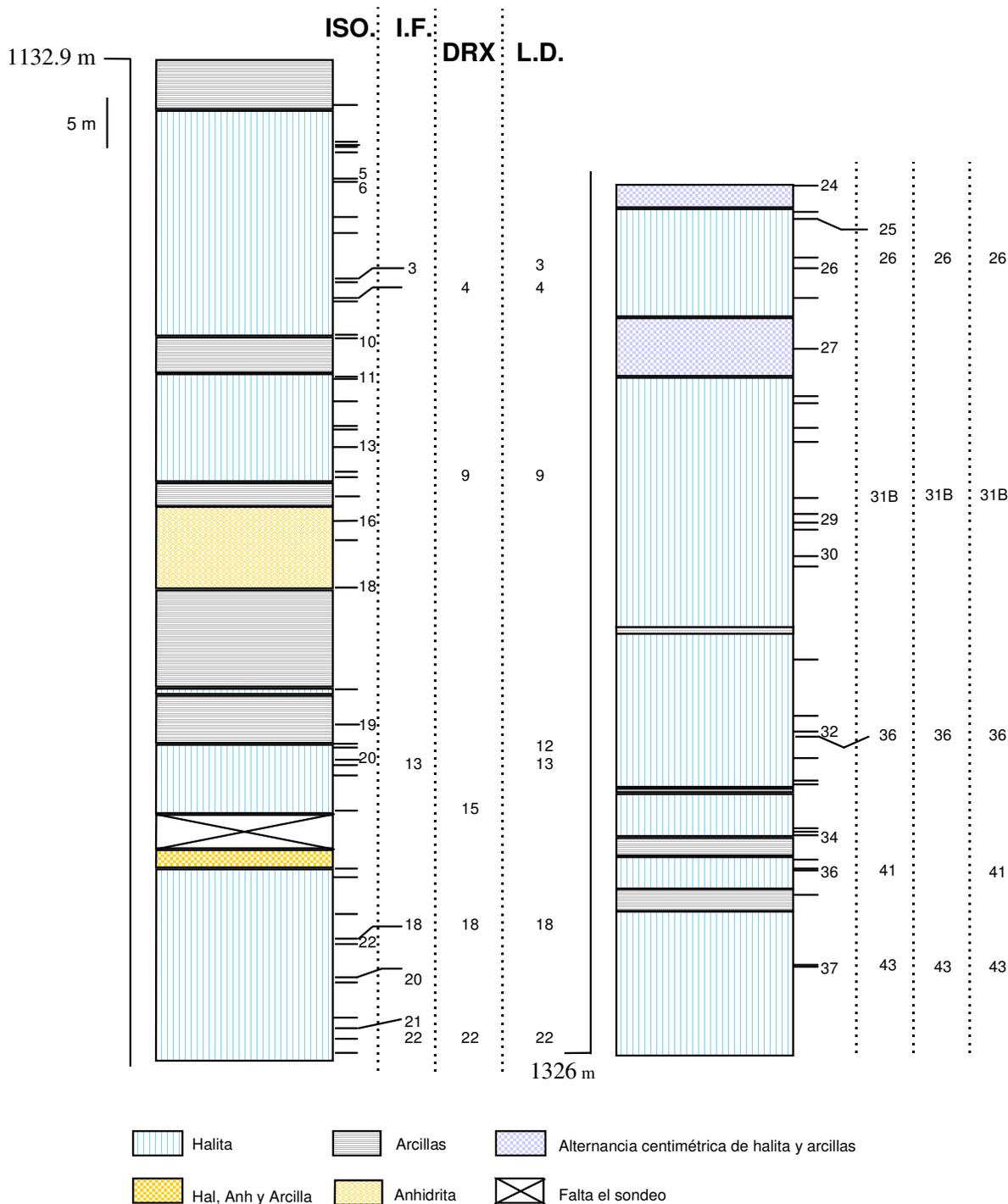


Figura 5-4. Columna sintética del sondeo Wójnicz IG-4, con la situación de las muestras. ISO se refiere a las muestras seleccionadas para análisis isotópicos, I.F. a los análisis de inclusiones fluidas, DRX a los análisis de difracción de rayos X de muestra en polvo y L.D., a las láminas delgadas tanto para microscopio óptico como electrónico. La numeración de las muestras para isotopía es diferente a la de I.F., DRX y L.D. Las líneas sin números corresponden a la posición de muestras disponibles del sondeo que no han sido analizadas.

El sondeo Wójnicz IG-4 no se realizó con recuperación total del material perforado, por lo que hay zonas de las que no se han podido obtener muestras. Justo por encima de la secuencia halítica se encuentran niveles de areniscas y arcillas, las primeras halitas aparecen alrededor de los 1128 m, unos tres metros por encima de las primeras muestras recuperadas.

Por debajo de la zona muestreada hay también otras capas de halita de las que no se conservan testigos, las cotas concretas a las que aparecen dichas capas son:

1326.0 - 1341.5 m

1348.2 - 1353.2 m

1383.8 - 1385.8 m

1408.0 - 1480.4 m

1490.0 - 1512.5 m

La parte muestreada de la secuencia halítica está formada principalmente por halita. A nivel macroscópico se puede distinguir un tramo superior, muy deformado tectónicamente (lámina 5-1, A) y otro inferior, generalmente no afectado tectónicamente, (lámina 5-1, B y C) si bien algunas muestras presentan una ligera orientación cristalina. Ambos tramos están separados por capas de margas arcillosas y sulfatos. Las margas alcanzan un grosor de hasta 9 m y los sulfatos de hasta 8 m. La presencia de abundante material detrítico y sulfatos entre las halitas (lámina 5-1, D) podría indicar un episodio de dilución de la salmuera.

Los 35 m de halita situados por encima de la anhidrita (1178-1180 m), desde la muestra WJ-9 a la WJ-4 (figura 5-4) están afectados por una intensa deformación tectónica (lámina 5-1, A). El tamaño de cristal es pequeño y se observa, sin necesidad de microscopio, un alargamiento de los cristales según una esquistosidad de plano axial. En esta halita, las texturas primarias con inclusiones fluidas han sido eliminadas en su mayoría debido a la recristalización. Por encima de la muestra WJ-4, y hasta el último nivel arcilloso-margoso, la deformación es menos intensa y se han podido encontrar muestras adecuadas para el análisis de inclusiones fluidas.

El tramo inferior de halita está caracterizado por la presencia de niveles métricos de halita con abundantes cristales centimétricos ricos en inclusiones fluidas (lámina 5-1, B). Dichos niveles de halita quedan interrumpidos por capas centimétricas de arcillas-margas (lámina 5-1, D). A simple vista la halita de este tramo no presenta grandes variaciones salvo la presencia de nódulos anhidríticos, especialmente en la base y techo del tramo inferior (WJ-43, 41 y 22).

La observación microscópica de la halita del tramo inferior revela la presencia de cuatro tipos texturales:

a) Cristales tipo *hopper* de formas semieuhedrales en los que se pueden reconocer alguna de las caras cúbicas del cristal original. En la mayoría de los casos la disolución ha modificado la superficie original de los cristales (Lámina 5-2, A, B y D). El tamaño de estos cristales es de milimétrico a centimétrico y presentan un crecimiento preferencial de los vértices con abundancia de inclusiones fluidas a lo largo de las diagonales principales del cubo (lámina 5-2, C). Las caras generalmente deprimidas presentan sobrecrecimientos sintaxiales de halita sin inclusiones (lámina 5-2, C)

b) Cristales tipo *chevron*, generalmente aislados y con marcados síntomas de disolución (Lámina 5-2, D). Estos cristales quizás se formaban en zonas menos profundas de la cuenca y posteriormente eran resedimentados en zonas más profundas.

c) Halita clara sin inclusiones, anhedral y de tamaño milimétrico, generalmente rodeando a cristales de mayor tamaño y con texturas primarias (lámina 5-2, B). En

algunas muestras parece se distingue un bandeo, poco definido, de bandas con mayor proporción de halita clara sin inclusiones y otras bandas más ricas en halita con inclusiones.

d) Halita de relleno de fisuras. Se trata de halita posiblemente ligada a procesos diagenéticos relacionados con deformación, fracturación-migración de fluidos y cristalización .

Se han realizado análisis de DRX para averiguar las fases principales que componen la asociación mineral. Halita, anhidrita y yeso son las fases principales (tabla 5-1) con polihalita como sulfato accesorio, apareciendo ocasionalmente calcita. El cuarzo está presente en casi la totalidad de las muestras indicando la importancia de los aportes terrígenos a la cuenca.

Tabla 5-1. Fases minerales principales y accesorias determinadas mediante DRX. Halita, anhidrita y yeso son las fases principales, el resto son minerales accesorios: halita (hal), anhidrita (anh), yeso (yes), polihalita (pol), calcita (cal), aragonito (ara), cuarzo (cua).

Muestra	Prof (m)	Hal	Anh	Yes	Pol	Cal	Ara	Cua
WJ-4	1156.7	X	X	X (?)				X
WJ-9	1174.9	X	X	X				X
WJ-15	1208.5	X	X	X		X		X
WJ-18	1223	X	X	X		X (?)		X
WJ-22	1233.2	X	X	X	X	X		X
WJ-26	1247.1	X	X	X	X			X
WJ-31B	1273	X	X	X				
WJ-36	1295.3	X	X	X				
WJ-43	1317.7	X	X	X			X (?)	X

El sondeo Cieszanów-1 corta una unidad de sulfatos de 44 m de potencia (figura 5-5). En él, se reconocen 18 litofacies, agrupadas en 16 unidades litoestratigráficas (Peryt y Kasprzyk, 1992; Kasprzyk, 1993). Dicho sondeo corta la base de los yesos marginales, formada por anhidrita nodular y mosaico (unidad a) que esta cubierta por yesos laminados con crecimiento de yesos seleníticos de tipo *grass like*. En la parte superior de las evaporitas (unidades n y o) son frecuentes las intercalaciones de brechas de sulfatos y carbonatos.

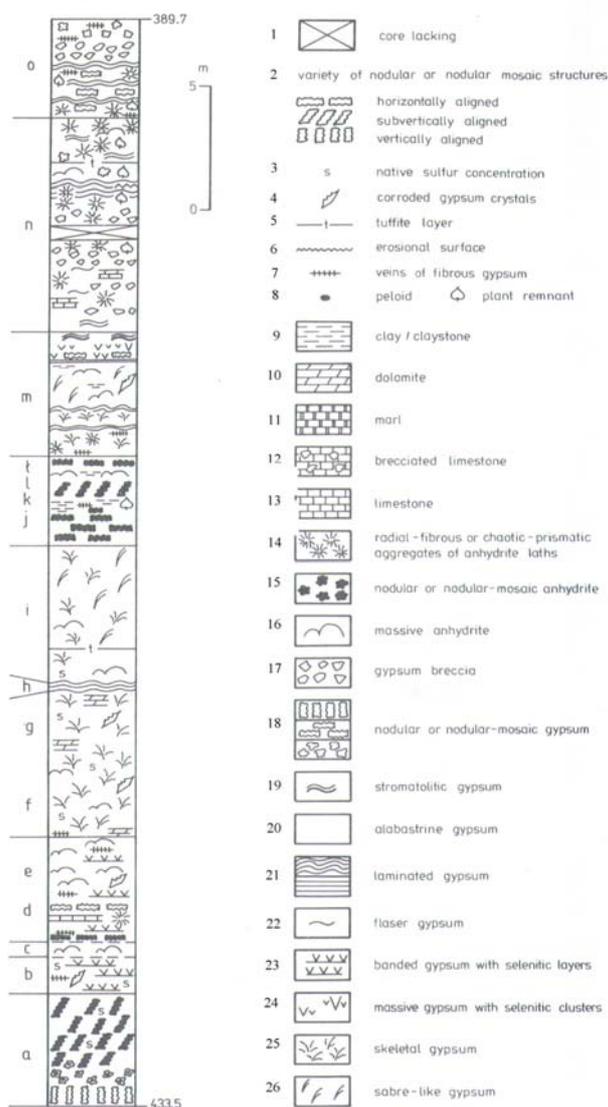


Figura 5-5. Columna con la secuencia de sulfatos del sondeo Cieszanów-1 y las principales litofacies que se distinguen. Columna original de Peryt y Kasprzyk (1992). 1) Sondeo incompleto, 2) estructuras y variedades de yesos nodulares y nodulares-misaico, 3) azufre nativo, 4) cristales de yeso parcialmente disueltos, 5) capa de tufita, 6) superficie erosiva, 7) filoncillos de yeso fibroso, 8) restos vegetales, 9) arcilla, 10) dolomita, 11) marga, 12) calizas brechoides, 13) calizas, 14) agregados de anhidritas radiales, fibrosas o caóticas, 15) anhidrita nodular o tipo mosaico, 16) anhidrita masiva, 17) yesos brechoides, 18) yeso nodular o mosaico, 19) yeso estromatolítico, 20) yeso alabastrino, 21) yeso laminado, 22) yeso *flaser*, 23) yeso bandeado con capas seleníticas (lámina 5-1, E), 24) yeso masivo con fragmentos seleníticos, 25) yeso esquelético, 26) yeso tipo *sabre* (lámina 5-1, E y F).

Según Peryt y Kasprzyk (1992) las litofacies a á i del sondeo Cieszanów-1 indican condiciones físicoquímicas estables que favorecieron el desarrollo de gruesas capas de yesos seleníticos. Durante la precipitación de los tramos j á m se dan condiciones de poca profundidad con frecuentes episodios de exposición subaérea. Durante la formación del tramo n se produce la resedimentación de yesos, condiciones que indican la precipitación en un medio tipo salina sujeto a exposiciones subaéreas esporádicas con erosión. La formación de la unidad o tuvo lugar en condiciones muy restringidas, características de aguas poco profundas y exposiciones subaéreas.

5.1.2. Composición de las inclusiones fluidas en el sondeo Wojnicz IG-4

En los últimos años se han realizado diversos estudios para determinar la composición y concentración de las salmueras que dieron lugar a la secuencia evaporítica estudiada. En la mayoría de casos se han llevado a cabo análisis de inclusiones fluidas en evaporitas mediante el método de extracción por capilares (Petrichenko, 1973). Entre estos estudios cabe destacar los de Galamay et al. (1997); Kovalevich y Petrichenko (1997) y Petrichenko et al. (1997), en los que se han determinado las concentraciones de Mg, K y SO₄ de las salmueras contenidas en inclusiones fluidas de yeso y halita. Los análisis de Cryo-SEM-EDS de García-Veigas et al. (1997) (tabla 5-3), así como los presentados en esta memoria (tabla 5-2), han ampliado la gama de elementos estudiados.

La media de las concentraciones de cada muestra del sondeo IG-4 y los análisis detallados para cada inclusión se muestran en la tabla 5-2 y anexo-1, respectivamente. La evolución en la concentración de los diferentes electrolitos según los metros de sondeo está expuesta en la figura 5-6.

Las salmueras analizadas son el tipo Na-K-Mg-Cl-SO₄, lo que coincide con los análisis previos realizados en muestras de la misma cuenca, en diferentes localidades, con la misma y otras metodologías (método de Petrichenko). El dato más significativo obtenido de los análisis es que las salmueras no han variado significativamente de composición durante toda la precipitación de la halita y son de igual composición a las analizadas por García-Veigas (1997) en otras localidades cercanas de la misma cuenca (Lezkowice, sondeo Z-1, y Woszczyce, sondeo IG-1).

Los resultados de Galamay et al. (1997), en Wieliczka también muestran unas concentraciones muy semejantes en Mg, K y SO₄ entre diferentes análisis a lo largo de toda la secuencia evaporítica. Los resultados en ambas técnicas dan concentraciones muy semejantes de Mg y K. Sin embargo, la concentración en SO₄ de los análisis realizados mediante extracción con capilares es sistemáticamente más baja, alrededor de un 25%, en los análisis de Galamay et al. (1997). Esto no parece deberse a causas naturales, sino más bien a causas analíticas, ya que Kovalevich y Petrichenko (1997), en 5 análisis de la misma localidad (Wieliczka) y en la misma secuencia evaporítica, encuentran concentraciones de SO₄ iguales a las detectadas mediante Cryo-SEM-EDS.

Tabla 5-2. Concentración de solutos (mol/kg H₂O) obtenida en los análisis Cryo-SEM-EDS del sondeo IG-4. 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.

Muestra	Prof. (m)	Nº I	Na	Mg	SO ₄	Cl	K	B.C.	I.S. (sil)	I.S. (car)	I.S. (pol)
WJ-3	1154.5	9	4.76 (0.19)	0.74 (0.04)	0.17 (0.01)	6.24 (0.28)	0.12 (0.01)	-0.03 (0.08)	-1.28 (0.03)	-3.51 (0.11)	-2.55 (0.12)
WJ-13	1204.7	6	5.60 (0.25)	0.47 (0.05)	0.13 (0.01)	5.76 (0.19)	0.09 (0.03)	0.10 (0.05)	-1.46 (0.15)	-4.10 (0.24)	-3.35 (0.30)
WJ-18	1223	6	5.63 (0.12)	0.46 (0.04)	0.12 (0.01)	5.74 (0.16)	0.12 (0.01)	0.11 (0.05)	-1.33 (0.04)	-4.00 (0.08)	-3.16 (0.13)
WJ-22	1233.2	2	5.23 (0.22)	0.79 (0.04)	0.18 (0.01)	6.45 (0.06)	0.00 (0.00)	0.02 (0.01)	-2.65 (0.00)	-4.75 (0.05)	-5.26 (0.07)
WJ-26	1247.1	3	5.49 (0.41)	0.42 (0.02)	0.15 (0.04)	6.56 (0.26)	0.08 (0.01)	-0.07 (0.11)	-1.45 (0.06)	-3.88 (0.16)	-3.34 (0.58)
WJ-31B	1273	4	5.53 (0.18)	0.47 (0.07)	0.08 (0.01)	5.8 (0.28)	0.02 (0.03)	0.09 (0.08)	-2.14 (0.20)	-4.75 (0.24)	-5.08 (0.41)
WJ-36	1295.3	7	5.23 (0.05)	0.53 (0.05)	0.14 (0.01)	6.11 (0.16)	0.03 (0.02)	-0.01 (0.03)	-2.02 (0.53)	-4.46 (0.55)	-4.3 (1.03)
WJ-41	1308.5	2	5.43 (0.24)	0.56 (0.04)	0.11 (0.02)	5.77 (0.35)	0.08 (0.01)	0.11 (0.11)	-1.47 (0.06)	-4.02 (0.02)	-3.8 (0.69)
WJ-41	1308.5	3	5.65 (0.27)	0.65 (0.01)	0.13 (0.00)	5.88 (0.16)	0.03 (0.01)	0.13 (0.02)	-1.85 (0.18)	-4.27 (0.24)	-4.35 (0.17)

Tabla 5-3. Concentración de solutos obtenida en los análisis Cryo-SEM-EDS de diferentes localidades de la cuenca Precarpática, Lezkovice (Z-1) y Woszczyce (IG-1). Datos de García Veigas (1997), transformados de mol/l a mol/kg H₂O siguiendo la relación empírica de McCaffrey et al.(1987).

Muestra	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	B.C.	I.S. (Sil)	I.S. (Car)	I.S. (Pol)
Z-1 (1)	4.93	0.62	0.16	6.24	0.17	-0.04	-1.13	-3.46	-2.37
Z-1 (7)	5.02	0.57	0.14	6.29	0.07	-0.05	-1.53	-3.88	-3.30
Z-1 (8)	5.06	0.50	0.14	6.30	0.08	-0.06	-1.47	-3.88	-3.22
IG-1 (2)	4.82	0.65	0.17	6.31	0.15	-0.06	-1.19	-3.46	-2.39
IG-1 (4)	5.03	0.65	0.16	6.40	0.09	-0.04	-1.38	-3.62	-2.85
IG-1 (7)	5.13	0.50	0.16	6.23	0.08	-0.05	-1.47	-3.91	-3-10

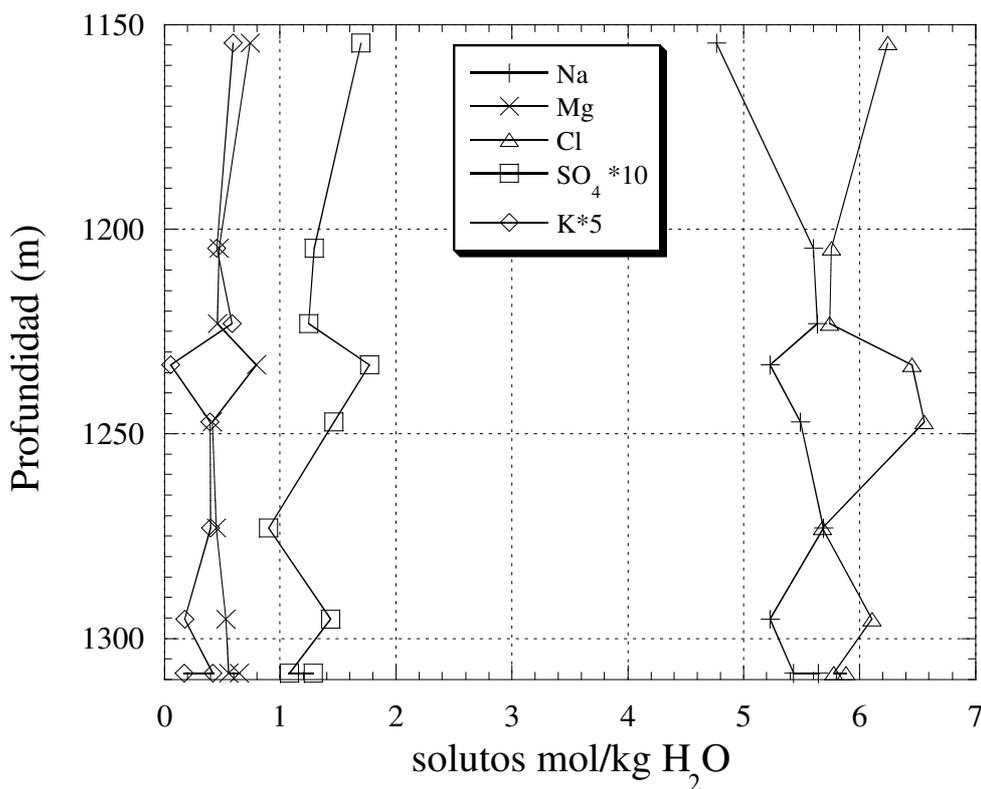


Figura 5-6. Evolución de los solutos contenidos en las I.F. de las halitas del sondeo IG-4 (Wojnicz).

5.1.3. Evolución en la concentración de bromo en halita

Otro indicador geoquímico determinado en el sondeo (IG-4) es la concentración y evolución del Br contenido en las halitas (Peryt, 1997) , que ha sido determinada mediante FRX, con un error analítico calculado del 10%. La concentración obtenida oscila entre 14 y 68 ppm con la mayoría de los resultados por debajo de las 30 ppm. Según se observa en la figura 5-7 existen dos zonas diferenciadas: a) la parte inferior de la unidad halítica presenta un valor de 43 ppm en la base, pasando posteriormente a valores entre 14 y 37 ppm con una media de 24 ppm en los primeros 100 m de secuencia, b) los últimos 50 m de la halita, presentan valores entre 26 y 64 ppm siendo la media de 41 ppm. Tan solo en la parte superior de la halita se encuentran concentraciones de Br semejantes a las que tendría una halita de origen marino al principio de la precipitación de la misma (65 ppm) (McCaffrey et al., 1987). En general, las concentraciones de Br son inferiores a los esperados por evaporación de agua marina.

Garlicki y Wiewiórka (1981) obtienen concentraciones muy parecidas en Wieliczka, con una parte inferior con valores que rondan entre 18 y 50 ppm y un ligero aumento en las sales superiores (*upper Spitzza salts*) que va de 30 a 80 ppm. García-Veigas (1997) también encuentra valores entre 20 y 40 ppm, si bien no especifica en que muestras se realizaron los análisis. Ambos autores justifican estos valores por precipitación de halita a partir de una salmuera marina con componentes de reciclaje de halita previamente precipitada. Concentraciones semejantes de bromo se dan en la formación Vorotyshcha del Eggenburgiense de la cuenca Precarpática en Ucrania (Peryt y Kovalevich, 1997) y en la cuenca badeniense intracarpatica Eslovaca (Galamay y Karoli, 1997).

Según los cálculos realizados para poder explicar las concentraciones de bromo y solutos obtenidas en la cuenca Precarpática, se necesitaría no sólo el reciclaje de halitas previamente precipitadas, sino un muy importante aporte de aguas continentales. Dichos cálculos se analizan en profundidad en el siguiente punto.

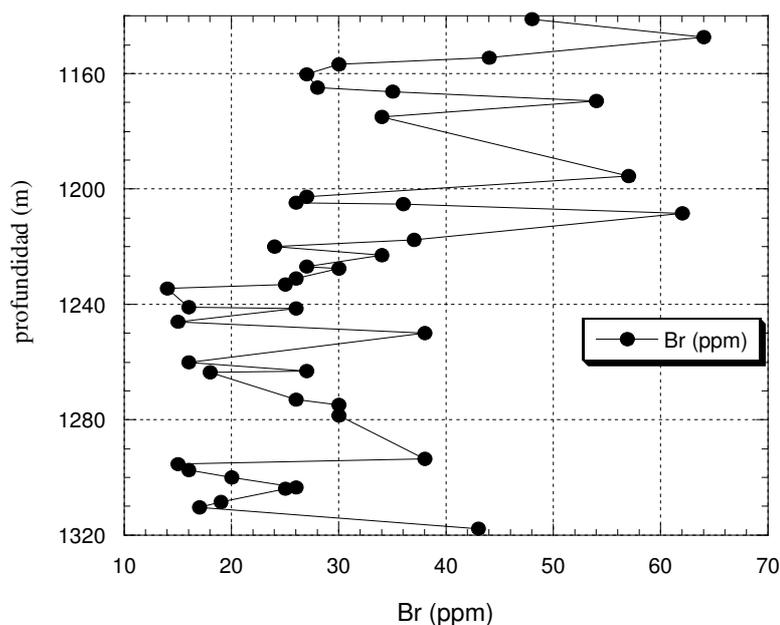


Figura 5-7. Evolución en la concentración de bromo en halita a través del sondeo Wojnicz (IG-4). Datos de informe no publicado de Peryt (1997). Los valores numéricos pueden consultarse en el anexo 2.

5.1.4. Modelización de la evolución química de las salmueras

A partir de los análisis de inclusiones fluidas, se ha podido reconstruir la evolución del medio evaporítico durante la precipitación de la halita en el sector de Wojnicz. La similitud entre los resultados obtenidos en diferentes zonas de la misma cuenca, por diversos métodos y autores, hace que dichos resultados sirvan para extender las conclusiones a gran parte de la cuenca Precarpática en la zona sur de Polonia.

En los análisis del sondeo IG-4 se observan pequeñas variaciones en la concentración de la salmuera, posiblemente debidas a variaciones en el grado de restricción. Es en la parte más alta de la unidad halítica (WJ-3) donde se alcanza la mayor concentración de Mg y la menor de Na. Sin embargo, no se puede afirmar que esto represente una tendencia hacia un estadio de evaporación más avanzado, ya que no se ha podido analizar ninguna muestra entre las WJ-3 y WJ-13 (en un intervalo de 50 m). La halita en dichas muestras se encuentra completamente deformada tectónicamente y sus texturas primarias han sido borradas, por lo que la concentración en la muestra WJ-3 podría representar una variación local e irrelevante.

El K muestra en general una evolución variable, con zonas de baja concentración que podrían indicar la reacción local de la salmuera con sulfatos de calcio previamente formados,

para formar polihalita (Fanlo y Ayora, 1998; Peryt et al., 1998b). Dicha hipótesis se ve apoyada por la presencia local de polihalita (detectada mediante DRX) en diversos puntos del sondeo. En el caso de las muestras WJ-22 y WJ-26, las zonas de bajo contenido en K coinciden con la detección de polihalita mediante DRX.

El ión SO_4 presenta una evolución de concentraciones bastante regular, con una tendencia al incremento hacia el techo de la secuencia.

El valor medio de las concentraciones obtenidas corresponde al de una salmuera de origen marino en el principio de la precipitación de la halita. Una salmuera de dicha composición sometida a evaporación, y con aportes marinos compensando la pérdida de volumen de salmuera, evolucionaría rápidamente hacia concentraciones más pobres en Na y más ricas en Mg. Sin embargo, en las muestras analizadas, la concentración se mantiene prácticamente constante en toda la serie halítica, pudiéndose afirmar que la halita precipitó a partir de una salmuera de concentración estable y con aportes marinos y continentales. La única modificación de estas condiciones pudo registrarse durante la sedimentación de los potentes niveles de arcilla y sulfatos registrada en la zona media alta de la secuencia halítica, si bien la falta de muestras para el análisis de I.F. impide confirmar esta posibilidad. El contenido en Br en la muestra WJ-10 es de 57 ppm, superior a la muestra precedente (WJ-12) de 27 ppm, lo que se interpreta suponiendo que la dilución de la salmuera se debió al aporte de agua marina.

La evolución en régimen estacionario sólo podría mantenerse si la pérdida de solutos, especialmente Na y Cl por precipitación de halita, fuese compensada por una salmuera rica en ambos elementos. Se puede plantear cuatro escenarios posibles para la evolución de la cuenca, los dos primeros corresponden a dos situaciones extremas (marino-continental), los otros dos representan diferentes proporciones de mezcla tanto constantes como variables.

5.1.4.1. El caso de un medio con aportes totalmente marinos

Se parte de un volumen de agua de mar cuya evaporación es compensada por recargas marinas de la misma composición inicial (ver tabla 2-8). El grado de restricción de la cuenca Q_L/Q_I es de 0.05, lo que indica una cuenca relativamente abierta pero con concentración suficiente para la precipitación de halita. En este tipo de escenario se alcanza un estado estacionario en el que precipitan halita, anhídrita y dolomita de forma indefinida. En la figura 5-8 puede verse la evolución calculada y los valores experimentales. Na y Cl se adaptan en las concentraciones más altas en Mg, aunque para las bajas concentraciones (< 0.55 molal), quedan apartados de las evoluciones calculadas. La concentración de SO_4 calculada es mayor que la experimental y el K, en líneas generales, sigue la evolución de la evaporación de agua de mar. En cuanto al contenido en Br, también se alcanza un estado estacionario al llegar a concentraciones de 127 ppm, valor muy superior a los registrados en cualquier punto de la cuenca.

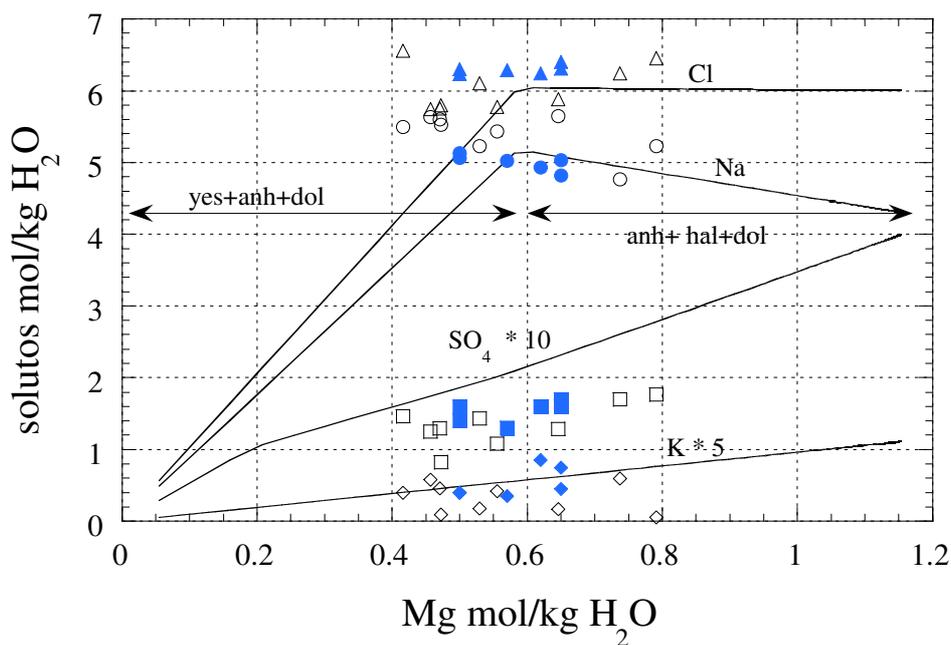


Figura 5-8. Evolución de solutos (líneas) a partir de la evaporación de agua de mar de composición actual y recarga de igual composición. Los símbolos representan los valores experimentales de las inclusiones fluidas, los símbolos vacíos corresponden a los valores de la tabla 5-2 y los rellenos a los análisis de la tabla 5-3 (García-Veigas et al., 1997). Triángulos (Cl), círculos (Na), cuadros (SO₄), rombos (K).

Al comparar las elevadas concentraciones en Na y Cl y bajas concentraciones en SO₄ halladas en las I.F. con las predicciones numéricas obtenidas a partir de la evaporación de agua marina, se evidencian importantes influencias de origen no marino en la evolución de la cuenca Precarpática. Las bajas concentraciones de Br también descartan el origen marino. La concentración de Br esperada al comienzo de la precipitación la halita de origen marino es de 65 ppm (McCaffrey et al., 1987), mientras que la media en las muestras analizadas es de 31 ppm.

Cualquier aumento en la restricción provocaría la rápida evolución de la salmuera hacia concentraciones de Mg, K y SO₄ mucho más altas que las medidas. El rápido aumento en la concentración de SO₄ produciría la precipitación de glauberita, mineral que no se ha detectado en ninguna de las muestras analizadas.

Para intentar explicar los valores analíticos de Br, se ha proyectado en la figura 5-9 la evolución de Br respecto a Mg en condiciones marinas, continentales y con diferentes mezclas de agua (tabla 5-4). También, en el mismo gráfico se han incorporado los valores de Br analíticos, con la correspondiente concentración de Mg analizada en las inclusiones fluidas. El Br se concentra en la salmuera al no ser incorporado por ninguna de las fases precipitadas (halita + anhidrita + calcita) y su evolución puede representarse calculada respecto al Mg, elemento también conservativo o quasiconservativo, que se utiliza normalmente para seguir el grado de evaporación de la salmuera hasta estadios evolutivos bastante avanzados. La evolución Mg-Br para la evaporación de agua de mar alcanza un máximo de 107 ppm de bromo para concentraciones de Mg de 0.80 mol/kg H₂O, mientras que la mayoría de los valores Br-Mg analizados se sitúan entre las 20 y 60 ppm para el bromo, es decir, entre

evoluciones que corresponden a escenarios continentales y a mezclas de diferentes proporciones de agua de mar, agua continental y halita reciclada.

A pesar de todo, los datos de Br deben ser utilizados con cautela, ya que procesos diagenéticos de disolución-precipitación pueden producir resultados anómalos. En las preparaciones observadas mediante microscopio óptico se han encontrado abundantes evidencias de procesos de disolución. Los fenómenos de disolución total o parcial, tanto debidos a causas diagenéticas como a causas tectónicas, han originado halita de relleno de fisuras, brechas halíticas e incluso olistostromas halíticos de gran magnitud (Slaczka y Kolasa, 1997) (lámina 5-1, G).

Los valores de Br en este capítulo serán utilizados con criterio orientativo, que se verá validado por la evolución de los solutos y, como se verá en el punto 5.1.5, por las composiciones isotópicas.

Tabla 5-4. Composición (mol/kg H₂O) de las aguas introducidas en los diferentes escenarios de evaporación.

	Na	Mg	SO ₄	Cl	K	Ca	CO ₃
Río Guadalentín (MOPU, 1990) (Q _{RW})	1.58·10 ⁻²	5.71·10 ⁻³	5.40·10 ⁻³	1.36·10 ⁻²	0.49·10 ⁻³	5.50·10 ⁻³	1.78·10 ⁻³
Agua saturada en halita (Q _{HW})	6	1.69·10 ⁻⁴	5.60·10 ⁻³	6	5.88·10 ⁻⁵	1.30·10 ⁻²	4.30·10 ⁻³
Agua de mar (composición actual)	0.4848	0.0550	0.0293	0.5658	0.0106	0.0107	1.92·10 ⁻⁴
Agua de escorrentía Cárpatos (actual)	7.60·10 ⁻⁴	8.20·10 ⁻⁴	6.50·10 ⁻⁴	7.90·10 ⁻⁴	3.20·10 ⁻⁴	3.74·10 ⁻³	-----

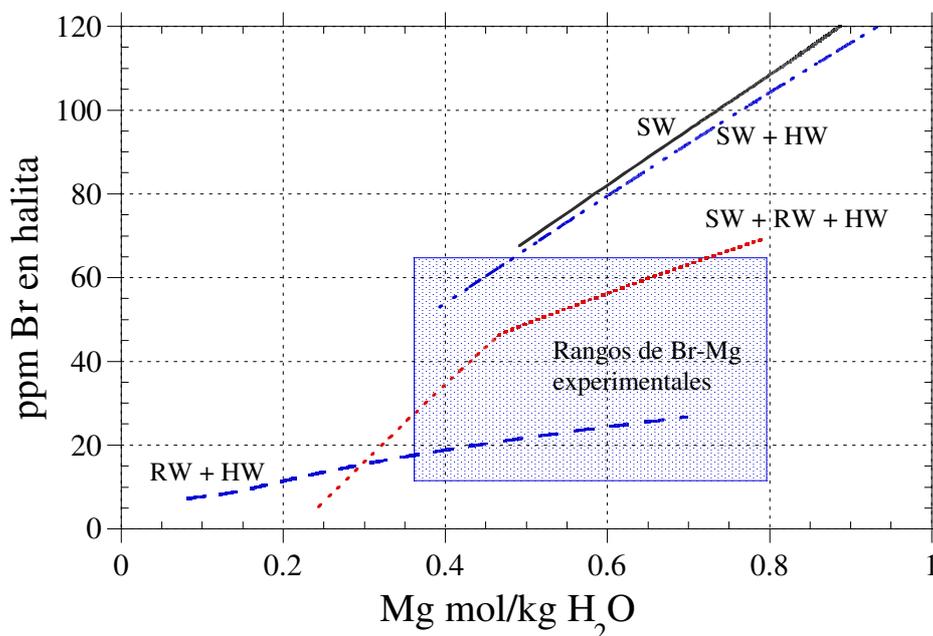


Figura 5-9. Evolución en la concentración de Br frente a Mg. SW: evaporación de agua de mar (tabla 2-8), Q_{SW} = 1.0. SW+HW: evaporación de mezclas de agua de mar y aguas del reciclaje de evaporitas previamente formadas (tabla 5-4), Q_{SW} = 0.97-0.90 y Q_{HW} = 0.03-0.10. RW+HW: evaporación de mezcla de agua continental (aguas superficiales Cárpatos) y agua de reciclaje de evaporitas Q_{RW} = 0.90 y Q_{HW} = 0.10. RW+SW+HW: evaporación de mezclas variables de todas las fuentes anteriores. El agua continental en este ejemplo tiene la composición del río Guadalentín (ver tabla 5-4), Q_{RW} = 0.50-0.70, Q_{SW} = 0.40-0.20, Q_{HW} = 0.10. La región dentro del

cuadro representa los valores máximos y mínimos de Mg encontrados experimentalmente en las I.F. y los valores máximos y mínimos de Br encontrados en las halitas analizadas.

Petrichenko et al. (1997) proponen, a partir del análisis químico de inclusiones fluidas en yesos de diferentes localidades, que el agua de la cuenca durante la precipitación del yeso tenía una composición diferente a la del mar actual, y más semejante a las aguas de cuencas continentales-marinas como el mar Aral. Sin embargo, la alta concentración en SO_4 de estas aguas provocaría, al aumentar la restricción, la precipitación de glauberita como fase principal, lo cual contradice la secuencia mineral encontrada en la cuenca Precarpática.

5.1.4.2. El caso de un medio con aportes totalmente continentales

Suponiendo que el único aporte a la cuenca procede de las aguas de escorrentía de los Cárpatos (tabla 5-4), la salmuera nunca se concentraría lo suficiente en Cl y Na (figura 5-10) para alcanzar los valores experimentales de las inclusiones fluidas. Además, la mayor concentración de Ca en el agua continental hace que dicho elemento alcance concentraciones, calculadas durante la precipitación de la halita, muy superiores al límite de detección del Ca mediante Cryo-SEM-EDS. La evolución de solutos calculada no corresponde con la experimental por lo que se puede descartar la recarga continental como medio exclusivo de formación de la secuencia evaporítica badeniense.

La evaporación con recarga de aguas continentales de diferente composición, permite obtener evoluciones de solutos diferentes, pero no se alcanzan las concentraciones registradas en las I.F.

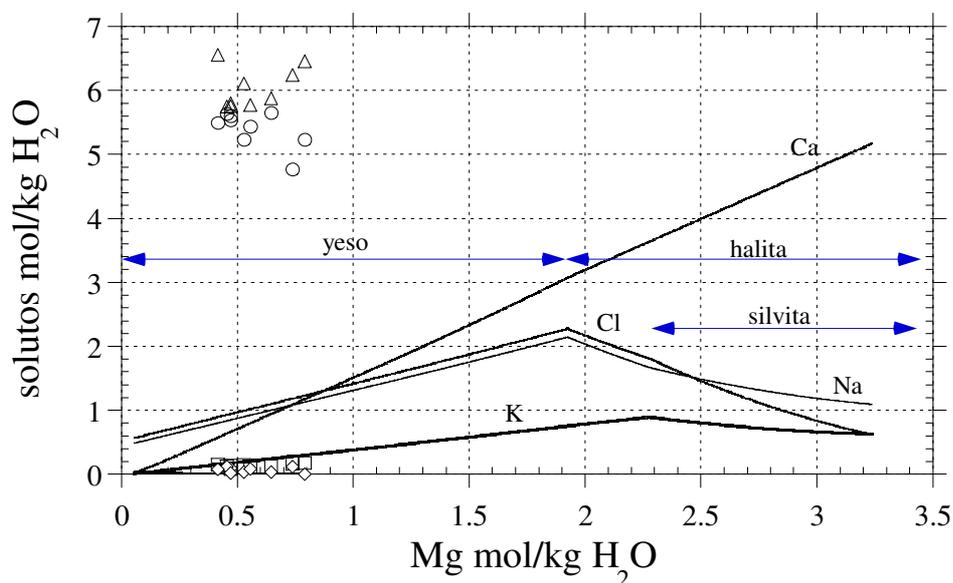


Figura 5-10. Evolución de solutos en la evaporación de una cuenca con aportes continentales con la composición de las aguas superficiales actuales de los Cárpatos. $Q_{RW} = 1.0$, el número de cuencas evaporado ha sido de 5000 con una $Q_I/Q_I = 0.00001$. Los símbolos representan la composición de los análisis de las I.F.

Esta hipótesis de evolución de cuenca se descarta debido a la clara discordancia en la concentración de solutos.

5.1.4.3. El caso de un medio con otros aportes

Existen tres componentes de recarga principales posibles: 1) agua de mar de composición actual (Q_{SW}), 2) aguas continentales de ríos que atraviesan zonas ricas en sulfatos como por ejemplo el río Guadalentín (Q_{RW}) y 3) aguas continentales o disoluciones en la propia cuenca que reciclan halita y anhidrita previamente formadas (Q_{HW}). Estos componentes de recarga pueden ser variados a su vez, si es necesario, linealmente a lo largo de la evaporación. En los cálculos realizados se empieza por componentes de recarga constantes durante la evaporación. Como las combinaciones posibles en las proporciones de recarga son muchas, se desglosarán las posibles mezclas en tres grupos principales y se irán valorando según la evolución de la concentración de sus solutos.

Mezcla de agua de mar (SW) con aguas continentales (RW). Se han mezclado las proporciones que pueden verse en la tabla 5-5, obteniéndose las evoluciones de solutos de la figura 5-11. Se ha escogido la concentración de SO_4 cuando $Mg = 0.80$ molal, como elemento de referencia, si bien el resto de elementos que varían también pueden verse en el gráfico.

Tabla 5-5. Proporciones de recarga para los diferentes escenarios de evaporación propuestos Se incorpora la concentración de SO_4 como control de la evolución de la salmuera y las composiciones isotópicas calculadas suponiendo un agua marina de composición $\delta^{34}S_{SW} = +20.56\text{‰}$ y $\delta^{18}O_{SW} = +8.71\text{‰}$ y composiciones isotópicas para el SO_4 de las aguas continentales en la media de los valores obtenidos experimentalmente.

Q_{SW}	Q_{RW}	Q_{HW}	Q_{CA}	concentración de SO_4 a $Mg = 0.80$ molal	Q_L/Q_I	$\delta^{34}S$ CDT ‰*	$\delta^{18}O$ SMOW ‰*	Br^- en halita (ppm)
0.90	0.10	---	---	0.279	0.05-4	21.71	11.14	88
0.70	0.30	---	---	0.277	0.05-5	21.78	11.28	85
0.50	0.50	---	---	0.273	0.04-4	21.88	11.48	81
0.20	0.80	---	---	0.259	0.01-1	22.17	12.07	69

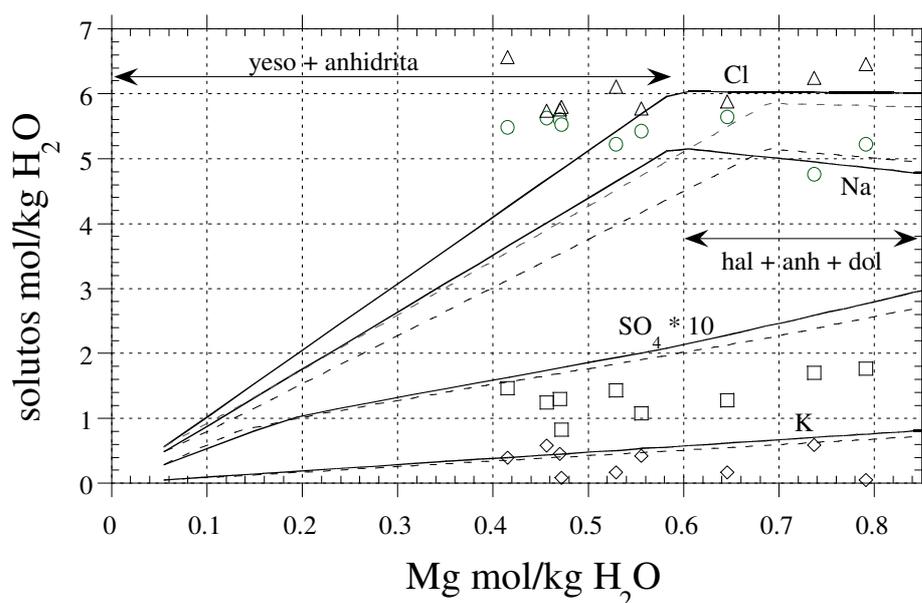


Figura 5-11. Evaporación de agua de mar (Q_{SW}) y aguas continentales (Q_{RW}). Triángulos, círculos, cuadros y rombos representan la concentración de Cl, Na, K, SO_4 respectivamente frente a la de Mg. La línea continua representa la evaporación con proporciones de recarga $Q_{SW} = 0.90$ y $Q_{RW} = 0.10$ y la línea discontinua, $Q_{SW} = 0.20$ y $Q_{RW} = 0.80$.

Como puede verse en la figura 5-11, las mezclas de agua de composición marina y continental, (generalmente mucho menos concentrada), son demasiado diluidas para alcanzar mediante evaporación las concentraciones registradas en las I.F. para concentraciones de Mg entre 0.4 y 0.6 molal. A mayor aporte continental, más diluida se hace la salmuera con lo que las evoluciones calculadas se alejan más de los valores experimentales. En la figura 5-11 sólo se han representado dos casos extremos de mezclas ya que las otras mezclas intermedias darían evoluciones semejantes situadas entre ambos extremos. La concentración de Br calculado para estos supuestos es, en general, elevada salvo para la mezcla más diluida en la que la concentración de Br coincide aproximadamente con los datos experimentales más elevados.

A la vista de estos resultados podemos descartar que la secuencia halítica, en la cuenca Precarpática, haya precipitado a partir de mezclas de agua de mar y continental diluida, como únicas fuentes de recarga.

Mezcla de SW con HW. Con estas mezclas de agua de composición marina y aguas de reciclaje de halita-anhidrita previamente formadas (tabla 5-6), obtenemos las evoluciones de la figura 5-12

Tabla 5-6. Proporciones de recarga para los diferentes escenarios de evaporación propuestos. Para detalles ver leyenda tabla 5-5.

Q_{SW}	Q_{RW}	Q_{HW}	Q_{CA}	concentración de SO_4 a Mg = 0.80 molal	Q_L/Q_I	$\delta^{34}S$ CDT ‰*	$\delta^{18}O$ SMOW ‰*	Br ⁻ en halita (ppm)
0.90	---	0.10	---	0.271	0.05-5	21.80	11.20	93
0.50	---	0.50	---	0.180	0.05-3	22.19	11.54	102
0.10	---	0.90	---	0.057	0.001-1	22.59	11.99	150

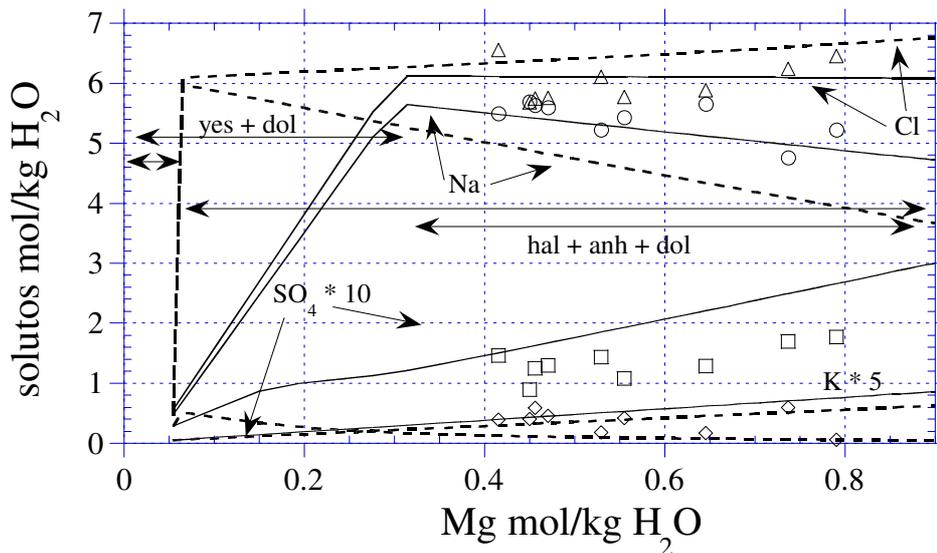


Figura 5-12. Evolución de solutos en diferentes escenarios con agua de mar (SW) y reciclaje de evaporitas previamente formadas (HW). Las líneas continuas representan evaporación con proporciones de recarga $Q_{SW} = 0.90$ y $Q_{HW} = 0.10$. Las líneas cortadas representan la evaporación con $Q_{SW} = 0.10$ y $Q_{HW} = 0.90$.

Las mezclas con mayor proporción de Q_{HW} precipitan halitas con valores muy bajos de Mg. Sin embargo, no se han encontrado inclusiones con concentraciones de Mg por debajo de 0.42 mol/kg H_2O . En la mezcla con mayor aporte de Q_{HW} también hay que tener en cuenta las bajas concentraciones de SO_4 debidas a la menor cantidad de dicho electrolito en el agua Q_{HW} . Así, tan sólo proporciones de recarga de $Q_{SW} = 0.90$ y $Q_{HW} = 0.10$ son capaces de explicar la evolución de solutos para este tipo de mezclas, si bien la concentración de SO_4 calculado resulta demasiado alta. En este caso, la concentración de Br calculado indica valores mucho más elevados a los obtenidos analíticamente en la secuencia halítica (tabla 5-6).

Mezcla de SW, RW y HW. Se han mezclado las proporciones que pueden verse en la tabla 5-7, obteniéndose las evoluciones de solutos de la figura 5-13.

Tabla 5-7. Proporciones de recarga para los diferentes escenarios de evaporación propuestos. Se incorpora la concentración de SO_4 como control de la evolución de la salmuera y las composiciones isotópicas. Las composiciones isotópicas (*) pertenecen al sulfato precipitado cuando el $Mg = 0.80$ mol/kg H_2O . Éste tendría que ser semejante a los valores medios encontrados en los sulfatos entre halitas (ver punto 5.1.4).

Q_{SW}	Q_{RW}	Q_{HW}	Q_{CA}	concentración de SO_4 a $Mg = 0.80$ molal	Q_L/Q_I	$\delta^{34}S$ CDT ‰*	$\delta^{18}O$ SMOW ‰*	Br en halita (ppm)
0.70	0.20	0.10	---	0.264	0.05-5	21.87	11.33	89
0.50	0.40	0.10	---	0.255	0.04-3	21.97	11.49	87
0.40	0.50	0.10	---	0.248	0.03-3	22.05	11.61	86
0.30	0.60	0.10	---	0.237	0.03-2	22.14	11.77	82
0.20	0.70	0.10	---	0.219	0.03-1	22.26	11.97	79

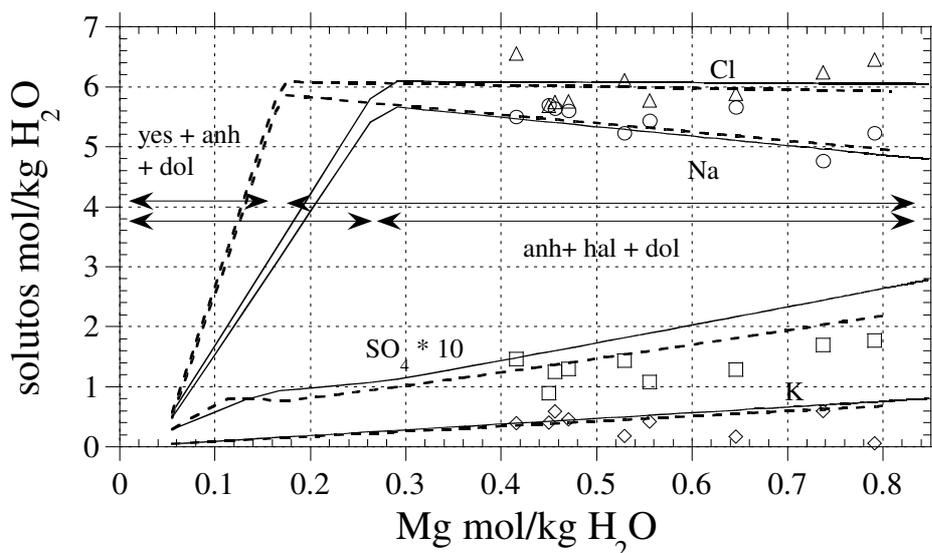


Figura 5-13. Evaporación de agua de mar (Q_{SW}), aguas continentales (Q_{RW}) y agua de reciclaje de halita (Q_{HW}). Triángulos, círculos, cuadros y rombos representan la concentración de Cl, Na, SO_4 y K frente a la de Mg, respectivamente. La línea continua representa la evaporación con proporciones de recarga $Q_{SW} = 0.30$, $Q_{RW} = 0.60$ y $Q_{HW} = 0.10$. La línea discontinua $Q_{SW} = 0.70$, $Q_{RW} = 0.20$ y $Q_{HW} = 0.10$.

Las mezclas de aguas (SW, RW y HW) parecen adaptarse, en general, mejor a la evolución de las concentraciones de las I.F. La evolución en la concentración de SO_4 sirve para descartar la mayoría de las proporciones de mezcla. Tan sólo recargas del orden de $Q_{SW} = 0.20$, $Q_{RW} = 0.70$ y $Q_{HW} = 0.10$ se adaptan con precisión a las concentraciones experimentales de SO_4 .

D) Evolución a partir de mezclas variables durante la evaporación. Se diferencia de la anterior hipótesis en que, en este caso se produce un cambio lineal de las diferentes proporciones de recarga durante la evaporación, mientras que en los ejemplos anteriores, las componentes de recarga se mantenían constantes. En el apartado anterior se han establecido los límites de las proporciones de recarga que dan evoluciones semejantes desde el punto de vista de las inclusiones analizadas en las I.F. Éstas son mezclas de SW, RW y HW en proporciones aproximadas de 20%, 70% y 10%, respectivamente.

La concentración de SO_4 es ligeramente superior a la obtenida experimentalmente, por lo que se ha introducido una pequeña cantidad de salmuera saturada en $CaCl_2$. Esta salmuera podría estar relacionada con vulcanismo local, en la zona norte.

Mediante diferentes ejecuciones del programa, se ha encontrado que la evaporación de aguas con proporciones de recarga en los intervalos $Q_{SW} = 0.4-0.2$, $Q_{RW} = 0.50-0.70$, $Q_{HW} = 0.10$ y $Q_{CA} = 0.001$ es la que se ajusta mejor a la evolución de solutos y a las concentraciones aproximadas de Br en la halita (figura 5-14 y 15).

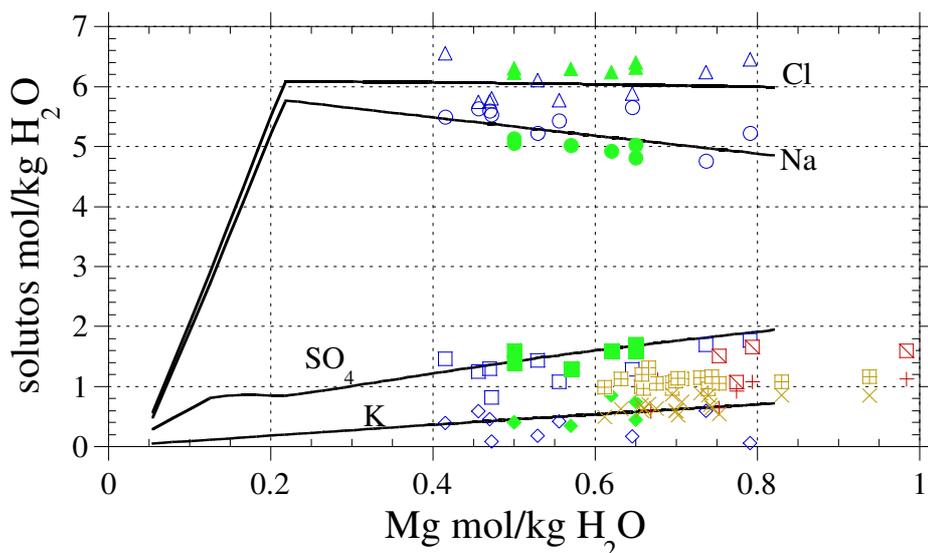


Figura 5-14. Evolución experimental y calculada de solutos en la secuencia halítica respecto a la concentración en Mg. Las líneas negras representan la evaporación calculada con unas proporciones de recarga $Q_{SW} = 0.4-0.2$, $Q_{RW} = 0.50-0.70$ y $Q_{HW} = 0.10$. Los círculos, triángulos, cuadros y rombos sin trama representan los análisis del sondeo Wojnicz (IG-4) realizados para esta memoria. Círculos, triángulos, cuadros y rombos rellenos representan los análisis de García-Veigas et al. (1997) en los sondeos de Lezkowice (Z-1) y Woszczyce (IG-1). Los cuadros con cruz y las aspas son los análisis de Galamay et al. (1997) en las halitas de Wieliczka. Los cuadros con una barra en diagonal y las cruces representan los análisis de Kovalevich y Petrichenko (1997) también en la halita de Wieliczka.

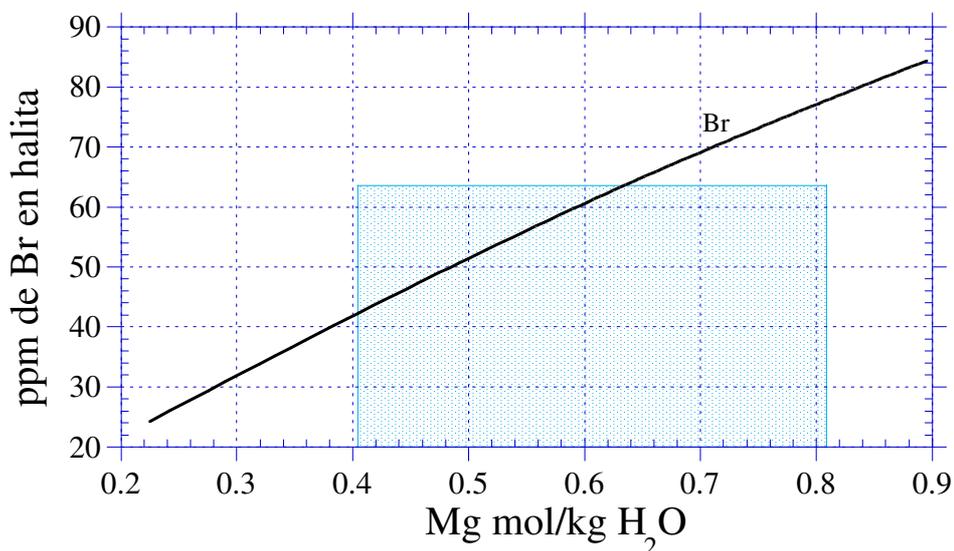


Figura 5-15. La línea representa la evolución calculada en la concentración de Br para proporciones de recarga de $Q_{SW} = 0.4-0.2$, $Q_{RW} = 0.50-0.70$ y $Q_{HW} = 0.10$. El recuadro azul representa el rango experimental para el sondeo Wojnicz (IG-4) de las concentraciones de Br en halita y de Mg en las inclusiones fluidas. Existe una región de solapamiento importante lo cual indica que este modelo puede explicar la mayoría de datos experimentales de Br encontrados.

Para formar 195 m de halita sería necesaria la evaporación de 32500 cuencas de un metro de profundidad. Los cristales tipo *chevron* indican una cuenca somera, aunque el aspecto que

presentan algunas de las texturas, con síntomas de disolución, pueden indicar un transporte de las partes más someras y externas de la cuenca hacia zonas más profundas.

Algunas de las hipótesis presentadas han sido descartadas en base al contenido en Br, aunque este indicador es poco fiable cuando hay mezclas de halitas primarias con halitas producto de disolución/precipitación, hecho que hace que todas esos posibles escenarios de evaporación no puedan descartarse totalmente. Es, pues, necesario otro criterio independiente para poder aceptar o descartar las diferentes hipótesis. Gracias a las inclusiones fluidas se ha podido acotar con bastante precisión las proporciones de recarga necesarias para la obtención de la secuencia halítica. En los siguientes puntos se verá como los criterios isotópicos nos proporcionan la herramienta necesaria, en esta cuenca, para precisar más dichas proporciones.

Por encima de la muestra WJ-1 se produce un cambio brusco en la evolución de la cuenca deteniéndose la precipitación de halita y comenzando un periodo de mayor influencia continental en el que abundan los aportes terrígenos.

5.1.5. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de los sulfatos marginales

La relación entre los yesos marginales y las halitas del centro de la cuenca no están claras como se vio en la introducción de este capítulo. Sin embargo, el reciclaje de sulfatos marginales del sector septentrional, o de los que posiblemente existieron en el sector meridional, es necesario para poder explicar las composiciones isotópicas de los sulfatos interstratificados entre los cloruros.

Pueden plantearse dos posibilidades: a) los sulfatos son, sino totalmente, parcialmente anteriores a los cloruros, b) la completa erosión de sulfatos en el margen activo de la cuenca como demostrarían los sulfatos detríticos resedimentados en secuencias cercanas (Slaczka y Kolasa, 1997) proporcionaron el reciclaje de sulfatos necesario.

Independientemente del origen de los actuales yesos marginales y su relación con las halitas, estos precipitaron a partir de un agua principalmente marina, cuya composición isotópica era la del mar badeniense. Así pues los yesos marginales son los que se utilizarán para el cálculo de la composición isotópica del sulfato disuelto en el mar en dicha época. Las δ deducidas a partir de los yesos son las que se utilizarán como composición isotópica del mar para los cálculos isotópicos.

En los últimos años se han analizado gran número de sondeos y muestras en la zona (ver mapa 5-3). Los datos disponibles son, de E a O:

- 1) del sondeo Cieszanów-1, del cual se presentan datos isotópicos en esta memoria
- 2) del sondeo Ryszkowa 7, realizado en las anhidritas al S de Cieszanów (Peryt et al., 1998a)
- 3) del sondeo de Wiazownica 1, en los yesos de la zona central del S de Polonia (Kasprzyk, 1997)
- 4) de las zonas de Borków y Piaseczno, también en los yesos de la zona centro (Halas et al., 1996)(Halas y Kurpiewski, 1982)
- 5) de muestras de la mina de Wieliczka (Parafiniuk y Halas, 1997)
- 6) de los yesos en la zona O; Koberice ya en la República Checa (Peryt et al., 1997b)

La totalidad de los datos isotópicos ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) se han realizado en los yesos y anhidritas de las formaciones evaporíticas marginales. Parafiniuk et al. (1994) recopilaron los datos isotópicos disponibles hasta 1994, obteniendo valores relativamente homogéneos, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = +22 - +23\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +13.3\text{‰}$, sin que estos valores mostrasen diferencias según la situación o la litofacies en la que se realizó el análisis. A la misma conclusión llega Kasprzyk (1997) a partir de los análisis de la sección de Wiazownica, en la cual corta prácticamente la totalidad de las litofacies reconocidas en los yesos marginales.

Si se tiene en cuenta los análisis de las localidades citadas, realizados principalmente en los últimos dos años, los rangos y medias obtenidas sobre un total de 109 análisis para oxígeno y 114 para azufre son $+24.60 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +20.92$ y $+15.15 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +10.6$, con medias de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} = +22.55 (\pm 0.69)$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} = +12.75 (\pm 0.81)$ (figura 5-13). Estos valores, teniendo en cuenta la diversidad de las fuentes (métodos analíticos, muestras, etc.) muestran una homogeneidad a lo largo de la cuenca desde su extremo E hasta el O. Para explicar los valores más pesados no se puede descartar la existencia local de fenómenos de disolución-precipitación, como ya fueron sugeridos por Kasprzyk (1997) en la serie de Wiazownica. La sulfato-reducción bacteriana también puede ser responsable de alguno de los valores más elevados. En la figura 5-16 se han representado los márgenes de enriquecimiento debido a sulfato-reducción bacteriana más comunes (Mizutani y Rafter, 1973) y, como puede verse, tan sólo algunos valores de las series de Ryszkowa (Peryt et al., 1998a), Wiazownica (Kasprzyk, 1997) y el único valor de Horyniec (Halas y Kurpiewski, 1982) presentan composiciones isotópicas que puedan ser atribuidas a la misma.

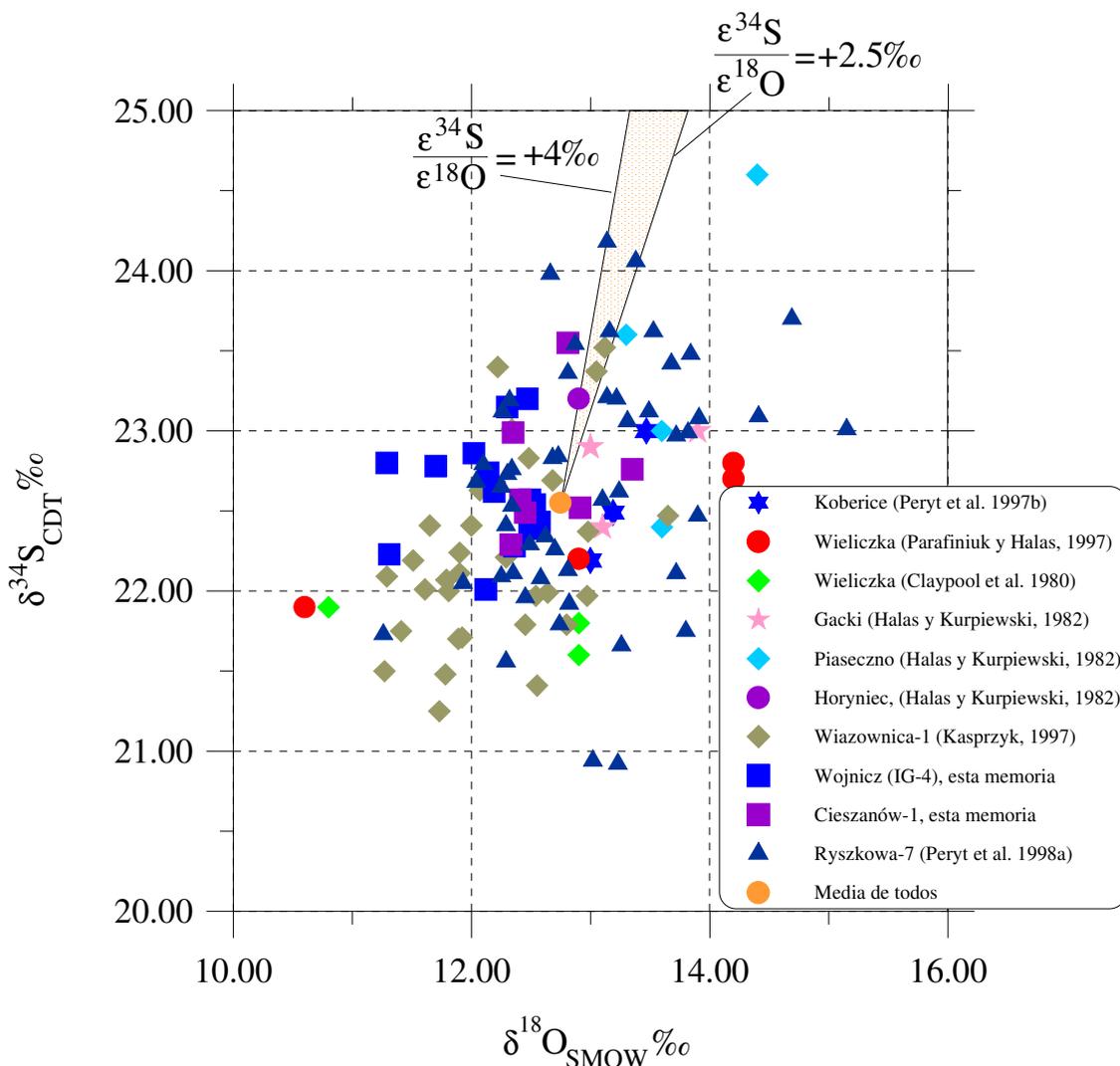


Figura 5-16. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ frente a $\delta^{34}\text{S}$, para diferentes datos en la cuenca Precarpática (ver leyenda). Las líneas representan las tendencias de enriquecimiento más posibles debidas a sulfato-reducción bacteriana (Mizutani y Rafter, 1973).

5.1.6. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la secuencia halítica

En este trabajo se han analizado las composiciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de los sulfatos intercalados entre la halita del sondeo IG-4 (tabla 5-8, figura 5-3 situación muestras) y, como referencia de la composición de los sulfatos marginales, se analizó el sondeo Cieszanów-1 (tabla 5-9). Las composiciones isotópicas son casi constantes $+23.20 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +22.01$ y $+12.57 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +11.29$ con unas medias de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +12.06\text{‰} (\pm 0.40)$ y $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 22.61\text{‰} (\pm 0.34)$, para el sondeo Wojnicz IG-4. En el sondeo Cieszanów-1 los rangos y medias son también muy semejantes, $+23.55 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +22.29$ y $+13.35 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +12.33$ con unas medias de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +12.66\text{‰} (\pm 0.38)$ y $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = +22.74\text{‰} (\pm 0.42)$, que, en ambos sondeos, coinciden con las medias obtenidas para el conjunto de los yesos marginales. La reproducibilidad de los análisis para S y O está en el rango de $\pm 0.2\text{‰}$, comprobado experimentalmente mediante patrones internos de laboratorio.

Tabla 5-8. Composiciones isotópicas ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de los sulfatos dispersos entre la halita en el sondeo IG-4.

N° muestra	Prof. (m)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰}$
WJ-5	1143.65	+12.57	+22.43
WJ-6	1144.1	+12.49	+22.39
WJ-10	1161.4	+12.19	+22.62
WJ-11	1164.9	+12.49	+22.57
WJ-13	1172.15	+12.07	n.d.
WJ-16	1178.95	+11.87	n.d.
WJ-18	1186.15	+11.87	n.d.
WJ-19	1200.65	+12.30	+23.15
WJ-20	1204.15	+11.75	n.d.
WJ-22	1223.25	+12.36	+22.28
WJ-24	1236.25	+11.29	+22.80
WJ-26	1247.75	+12.53	+22.54
WJ-27	1255.75	+11.52	n.d.
WJ-29	1273.55	+12.02	+22.86
WJ-32	1294.3	+12.04 +12.24	+22.74
WJ-34	1304.8	+11.70	+22.78
WJ-35	1307.3	+12.12	+22.01
WJ-36	1308.55	+12.47	+23.20
WJ-37	1318.3	+11.31	+22.23

Tabla 5-9. Composiciones isotópicas ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de los sulfatos del sondeo Cieszanów-1.

N° muestra	Prof. (m)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$	Unidad
CI-18	389.7	+12.91	+22.52	o
CI-15	395.9	+12.41	+22.57	n
CI-14	398.6	+13.35	+22.76	n
CI-12	404.5	+12.33	+22.29	m
CI-10	410.4	+12.45	+22.49	j
CI-9	412.6	+12.81	+23.55	i, techo
CI-8	416.6	+12.35	+22.99	i, base

Al igual que en capítulos anteriores, se utiliza la geoquímica isotópica como herramienta para comprender mejor el comportamiento de la cuenca durante la precipitación de la halita. Los datos isotópicos $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ son introducidos en el cálculo numérico de forma que puede compararse la evolución isotópica calculada junto con la experimental.

A partir de los solutos contenidos en las inclusiones fluidas en el apartado 5.1.4, se ha comprobado que proporciones de recarga como las de la tabla 5-10, pueden reproducir la evolución de los solutos. Además, estas proporciones se ajustan a la evolución isotópica registrada en la secuencia halítica.

Tabla 5-10. Proporciones de recarga para el escenario de evaporación propuesto. Al igual que en las tablas 5-5, 5-6 y 5-7, se incorpora la concentración de SO₄ como control de la evolución de la salmuera y las composiciones.

Q _{SW}	Q _{RW}	Q _{HW}	Q _{CA}	concentración de SO ₄ a Mg ²⁺ = 0.80 molal	Q _L /Q _I (SW)	δ ³⁴ S CDT ‰	δ ¹⁸ O SMOW ‰
0.4-0.2	0.5-0.7	0.1	0.001	0.169	0.006-2	22.34	12.09

La homogeneidad de los resultados obtenidos a escala de toda la cuenca, así como la coincidencia de éstos con los valores de Claypool et al. (1980) para el Mioceno, ha llevado a diferentes autores a considerar los sulfatos marginales depositados en la cuenca Precarpática como marinos (Kasprzyk, 1997; Peryt et al., 1998a). Los valores obtenidos en los sulfatos intercalados en la halita presentan prácticamente la misma composición isotópica, hecho diferente con lo observado en otras cuencas (Biurrun y Súrria), en las que los sulfatos entre la halita son bastante más ligeros que los sulfatos marginales de cuenca, a causa del fraccionamiento por cristalización y al marcado efecto reservorio. A la vista de estos hechos se plantea una pregunta ¿cómo pudieron precipitar en una misma cuenca y para litologías con índices de restricción tan diferenciados (ver figura 2-10) sulfatos con composiciones isotópicas prácticamente idénticas?.

Los datos disponibles indican que, anteriormente a la precipitación de los cloruros, se formaron grandes cantidades de sulfatos, fundamentalmente marinos, cuyo reciclaje en una cuenca mucho más restringida fue el responsable de las composiciones isotópicas de los sulfatos precipitados entre los cloruros.

A partir de los datos presentados se pueden hacer consideraciones globales del funcionamiento de la cuenca Precarpática durante la precipitación de la halita. Como se vio en la introducción de este capítulo hasta la fecha se han defendido dos teorías sobre el funcionamiento global de la cuenca en el sector polaco. Por un lado Garlicki (1979) y Kasprzyk (1997) defienden la equivalencia lateral de los sulfatos marginales y los cloruros y Petrichenko et al. (1997) para quienes los sulfatos marginales son posteriores a los cloruros.

A la luz de los datos obtenidos en esta memoria la interpretación de Garlicki (1979) plantea dos objeciones principales:

A) Para la precipitación simultánea de ambas facies (sulfatos y cloruros) se pueden plantear dos posibilidades, 1) un modelo de tipo refluo como el que ocurre en la actualidad en la Bocana de Virrila (Perú) (Brantley et al., 1984). Para ello, debió existir una diferencia de salinidad muy marcada, en una cuenca que lateralmente era muy extensa en comparación con su anchura. Los estudios paleogeográficos indican que la comunicación con el mar debía situarse hacia el O (Rögl et al., 1978; Kovác et al., 1993) por lo que, suponiendo un modelo de refluo, la distribución de facies sería completamente diferente a la actual, con las facies menos solubles situadas hacia el O y las más solubles hacia las zonas distales del centro y E. 2) La existencia de una salmuera estratificada como en el mar Muerto, que no es compatible con la necesidad de aportes diluidos para explicar de la evolución de los solutos en las I.F.

B) Los datos geoquímicos obtenidos indican que los sulfatos precipitados entre la halita sólo pueden ser explicados con una importante componente de reciclaje de sulfatos previamente formados.

Ambos puntos no son compatibles con la precipitación simultánea de ambas facies.

Por otro lado para Petrichenko et al.(1997) los yesos marginales son posteriores a la precipitación de la halita. Esto plantea el importante problema de como explicar las composiciones isotópicas encontradas en los sulfatos entre halita, es decir que formaciones se han de reciclar para explicar dichos valores.

En la hipótesis propuesta en esta memoria los importantes yesos marginales no tienen necesariamente que ser anteriores a la halita, siempre que otra fuente de sulfatos y cloruros, posiblemente los sulfatos erosionados en el margen activo, suministren el reciclaje necesario para explicar la evolución isotópica y evolución de solutos de las salmueras, respectivamente.

Los datos geoquímicos ponen de manifiesto que la erosión de halitas y sulfatos en algunas zonas de la cuenca se produjo de forma contemporánea a la precipitación de halita y sulfato en lugares más profundos de la cuenca. Es posible que la erosión de sulfatos y cloruros se viese especialmente favorecida junto al margen activo adyacente a la cordillera Carpática, mientras que el margen pasivo no se vio afectado por procesos erosivos o no llegaron a precipitar sulfatos. En ese caso los actuales sulfatos marginales podrían ser posteriores a la precipitación de los cloruros.

5.1.7. Composición isotópica del sulfato disuelto en el mar Badeniense

En capítulos anteriores se vio como los valores isotópicos obtenidos en la halita proporcionan una herramienta más fiable que los yesos marginales para determinar la composición isotópica del sulfato del mar que dio origen a las evaporitas. En aquellas cuencas, el principal aporte de solutos era marino, mientras que en la cuenca Precarpática, y durante la precipitación de la halita, existió un importante reciclaje de formaciones evaporíticas previamente formadas provocado por aportes continentales.

Los análisis de las I.F. ponen también de manifiesto la importancia del reciclaje y permiten obtener unas proporciones de recarga aproximadas que explican la evolución de solutos obtenida. Como se vio en el apartado 5.1.5, los rangos de composiciones isotópicas obtenidas para los yesos marginales badinieses son de $+24.60 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +20.92$ y $+15.15 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +10.6$. En el caso de los sulfatos entre halitas estos rangos son menores y como se vio en el apartado 5.1.6, de $+23.20 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +22.01$ y $+12.57 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +11.29$. A partir del rango de composiciones isotópicas encontradas en los sulfatos entre halita, y conociendo los índices de restricción y las diferentes proporciones de recarga durante la precipitación de la halita, se puede determinar un rango de composiciones isotópicas para el mar badeniense más preciso que el deducido a partir de los datos isotópicos de los yesos marginales. Suponiendo un rango para el sulfato disuelto en el océano badeniense entre $+21.71 > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰} > +20.09$ y $+10.06 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰} > +8.44$ (figura 5-17) se pueden explicar todos los datos isotópicos obtenidos en los sulfatos dispersos entre halita. De estos datos puede obtenerse un valor medio para la composición isotópica del sulfato disuelto en el mar badeniense, de $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SW})} \text{‰} = 20.9$ y $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SW})} \text{‰} = 9.25$.

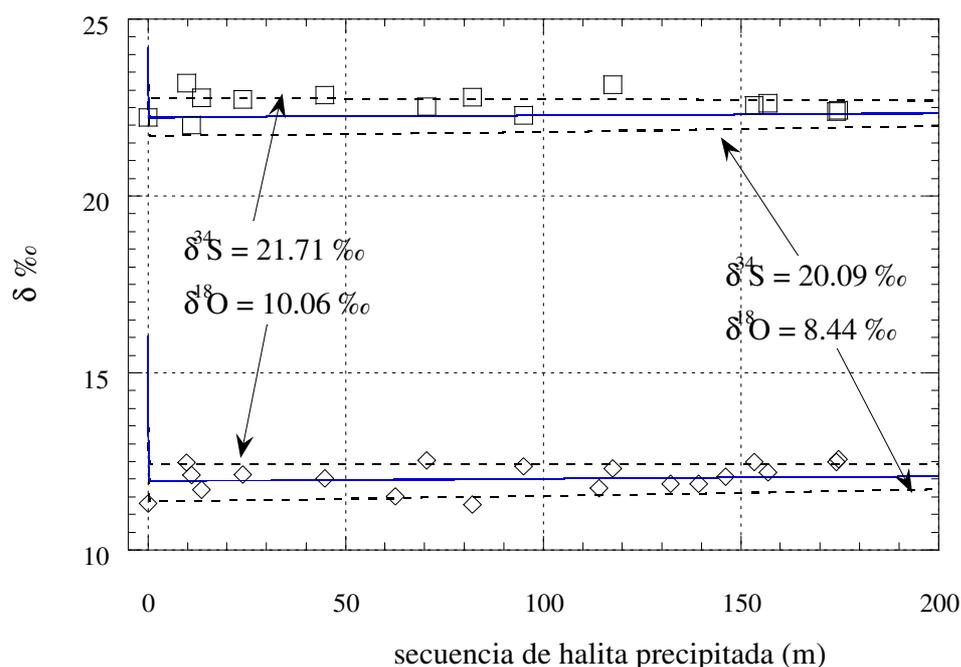


Figura 5-17. Modelización de la evolución de la composición isotópica durante la precipitación de las halitas. Los rangos de composición isotópica utilizados para el mar y deducidos a partir de los yesos marginales pueden explicar los datos analíticos. Las líneas punteadas y continuas son las evoluciones isotópicas calculadas y los símbolos los datos analíticos para los sulfatos intercalados entre la halita del sondeo IG-4.

Así, teniendo en cuenta la incertidumbre introducida por el reciclaje, los sulfatos intercalados entre la halita proporcionan un conjunto de datos más preciso a la hora de inducir la composición isotópica del agua del mar badeniense que los datos obtenidos de los yesos marginales.

5.2. Conclusiones

- Se ha estudiado la evolución de la secuencia evaporítica de la cuenca Precarpática Polaca durante el Mioceno medio (Badeniense). El análisis de las salmueras en las inclusiones fluidas del sondeo Wojnicz IG-4 muestra una concentración prácticamente constante y del mismo orden que la determinada en otros sondeos de la cuenca por otros autores. Por otra parte el estudio del Br en halita para el mismo sondeo, muestra una concentración media de 32 ppm, valor por debajo del esperado para una secuencia de origen marino.
- Del estudio de las concentraciones de solutos y los diferentes modelos de evaporación propuestos se concluye que durante la precipitación de la secuencia halítica en la cuenca Precarpática existieron importantes procesos de reciclaje de evaporitas previas. Además se constata una importante componente continental. Proporciones de recarga variables entre $Q_{SW} = 0.4-0.2$, $Q_{RW} = 0.50-0.70$, $Q_{HW} = 0.10$ con posibles avenidas o épocas de mayor influencia continental explican la concentración de solutos registrada.
- Los análisis isotópicos realizados también muestran valores prácticamente constantes en los dos sondeos estudiados, tanto, en los sulfatos entre halita del sondeo Wojnicz IG-4 con medias de $\delta^{34}S = +22.61\text{‰}$ (± 0.34) y $\delta^{18}O = +12.06\text{‰}$ (± 0.40), como en los sulfatos

marginales del sondeo Cieszanów-1 con medias $\delta^{34}\text{S}=+22.74\text{‰}$ (± 0.42) y $\delta^{18}\text{O}=+12.66\text{‰}$ (± 0.38). Estos valores refuerzan la importancia del intenso reciclaje de evaporitas previamente formadas. Los valores isotópicos encontrados en los sulfatos entre halita se explican por el reciclaje de yesos marginales, si bien no puede precisarse si los yesos reciclados provenían del margen activo, hoy en día oculto o completamente erosionado, o del margen pasivo cuyos yesos marginales son considerados como posteriores a la precipitación de las halitas por algunos autores.

- Del estudio de esta cuenca también se deduce que antes de usar los sulfatos intercalados entre la halita para deducir la composición isotópica del océano, hay que comprobar que la secuencia sea realmente marina. Una vez establecida la importancia del reciclaje y conocidas las proporciones de recarga, los datos isotópicos de los sulfatos intercalados entre la halita proporcionan un conjunto de datos más preciso que los yesos marginales para deducir la composición isotópica del mar badeniense. A partir de los datos obtenidos se ha deducido un rango de valores de $+21.71 > \delta^{34}\text{S}_{\text{SW (CDT)}} \text{‰} > +20.09$ y $+10.06 > \delta^{18}\text{O}_{\text{SW (SMOW)}} \text{‰} > +8.44$ con una media de $\delta^{34}\text{S}=+20.9\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}=+9.25\text{‰}$.

Lámina 5-1

Facies del sondeo Wojnicz IG-4 y yesos marginales

5-1, A.- Fragmento de halita del tramo superior del sondeo Wojnicz IG-4 (WJ-4, 1156.7 m). La halita muestra un alargamiento de los cristales debido a la intensa deformación tectónica, este tipo de halita carece de texturas primarias con inclusiones fluidas.

5-1, B.- Aspecto normal de la halita en el tramo inferior del sondeo Wojnicz IG-4 (WJ-18, 1223 m). Pueden observarse cristales de orden centimétrico con abundancia de zonas ricas en inclusiones fluidas.

5-1, C.- Aspecto normal de la halita en el tramo inferior del sondeo Wojnicz IG-4 (WJ-36, 1295.3 m). Pueden observarse cristales de orden centimétrico con abundancia de zonas ricas en inclusiones fluidas.

5-1, D.- Fragmento de un nivel de margas y anhidrita en el tramo inferior del sondeo Wojnicz IG-4 (WJ-15, 1208.5 m). Laminación con niveles ricos en arcillas, anhidrita y yeso. Los niveles más claros corresponden a niveles más ricos en carbonatos y los cristales intercalados de color blanco corresponde a halitas ricas en inclusiones.

5-1, E.- Aspecto de los yesos marginales en una cantera al.. En la parte inferior se observan yesos con litofacies tipo “*sabre*” en contacto con gipsarenitas y litofacies de yesos bandeados.

5-1, F.- Aspecto de los yesos marginales en una cantera al... Aspecto de las litofacies de yesos tipo “*sabre*”.

5-1, G.- Aspecto de brechas halíticas en la galería de la mina de ... en...

Lámina 5-1:

Facies del sondeo Wojnizc IG-4 y yesos marginales

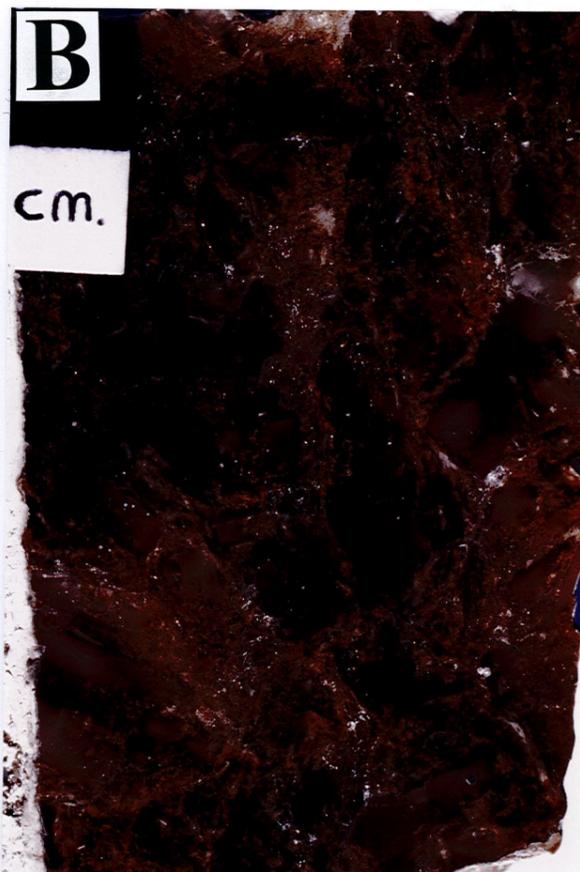


Lámina 5-2:

Petrografía del sondeo Wojnicz IG-4

5-2, A.- Aspecto microscópico de los cristales de halita en la muestra del sondeo de Wojnicz IG-4, WJ-13 (1204.7 m). En la mayoría de los casos los cristales de halita con texturas primarias muestran caras corroidas posiblemente por fenómenos de disolución, posible transporte y resedimentación. Observación con binocular y nícoles paralelos. La barra de escala representa 0.5 mm.

5-2, B.- Aspecto microscópico de la halita en la muestra del sondeo Wojnicz IG-4, WJ-18 (1223 m). En esta fotografía se aprecian dos tipos de halitas por una parte en la base, un cristal de gran tamaño con una textura primaria tipo *hopper* y por encima cristales de menor tamaño de halita clara sin inclusiones fluidas. Este tipo de bandas es normal en las muestras observadas si bien no se puede hablar de un bandeado general. La barra de escala representa 0.5 mm.

5-2, C.- Aspecto microscópico de la halita en la muestra del sondeo de Wojnicz IG-4, WJ-31B (1273 m). En la esquina superior izquierda se aprecia el resto de un cristal con una textura tipo *chevron*. Los bordes corroidos del cristal indican la disolución parcial del mismo. Observación con binocular y nícoles paralelos. La barra de escala representa 0.5 mm.

5-2, D.- Aspecto microscópico de un cristal de halita en la muestra del sondeo de Wojnicz IG-4, WJ-18 (1223 m). En la sección fotografiada se aprecia el crecimiento preferencial de los vértices que originan caras deprimidas que son rellenadas con halita clara sin inclusiones. Observación con microscopio y nícoles paralelos. La barra de escala representa 0.5 mm.

Lámina 5-2:

Petrografía del sondeo Wojnizc IG-4

