



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

2. METODOLOGÍA

2.1. Análisis de inclusiones fluidas

Los fluidos atrapados por los minerales durante su crecimiento, y preservados en inclusiones fluidas primarias representan la composición original y densidad de las soluciones que formaron dichos minerales (Roedder, 1984a). Así el conocimiento de la concentración de los solutos contenidos en las inclusiones fluidas primarias en halita, permite conocer el grado de evolución de las salmueras del medio evaporítico. El estudio sistemático de las inclusiones en secuencias evaporíticas completas permite conocer la evolución de solutos durante la precipitación de la halita y poder deducir información general del comportamiento de la cuenca.

Sin embargo, este potencial de información, no ha podido ser aprovechado plenamente hasta hace pocos años, debido a los problemas técnicos motivados por el pequeño volumen de la mayoría de las inclusiones <30 μm , y al difícil acceso directo al contenido de la inclusión sin alterar su composición.

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo y avance en el microanálisis cuantitativo de inclusiones fluidas. El tamaño de las inclusiones, una de las principales barreras hace una década, es hoy menos problemático y son muchas las técnicas que pueden obtener información en inclusiones de más de 15 μm . La importancia del análisis de fluidos atrapados en minerales queda reflejada en el gran esfuerzo realizado para encontrar un método fiable de análisis. Entre muchos pueden destacarse los trabajos de Roedder (1962); Petrichenko (1973); Nambu y Sato (1981); Horn y Traxel (1987); Bottrell et al.(1988); Frantz et al. (1988); Anderson et al. (1989); Ayora y Fontarnau (1990); Diamond et al. (1990); Wopenka et al. (1990); Boiron et al. (1991); Rankin et al. (1992); Mavrogenes et al. (1995); Shepherd y Chenery (1995). Sin embargo, la información obtenida no es en la mayoría de los casos cuantitativa ni existe una correlación de la precisión de los análisis entre las diferentes técnicas que asegure que los análisis son comparables.

Cryo-SEM-EDS, (microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía en muestras congeladas) y LA-ICP-MS (espectrometría de masas con ionización por plasma de acoplamiento inductivo y ablación láser) son dos métodos analíticos utilizados para el microanálisis cuantitativo y semicuantitativo de electrolitos disueltos en salmueras atrapadas como inclusiones fluidas. En este capítulo se describen las dos técnicas, comparando los datos cuantitativos obtenidos para aquellos iones que ha sido analizados mediante ambas. Esta comparación de resultados permite establecer la LA-ICP-MS como técnica apropiada para el análisis cuantitativo y confirma la bondad de los resultados obtenidos mediante Cryo-SEM-EDS, principal técnica usada en este trabajo para el análisis de inclusiones fluidas. La utilización conjunta de ambas técnicas permite el análisis cuantitativo de los componentes mayoritarios y minoritarios en inclusiones fluidas, siendo ambas técnicas, por tanto, complementarias.

2.1.1. Técnicas aplicadas al estudio de inclusiones fluidas: recopilación

Existen dos grandes grupos de técnicas en el análisis de inclusiones fluidas. Por un lado, las técnicas no destructivas, en las que la inclusión no sufre ninguna alteración, y por otro las técnicas destructivas que requieren la apertura, destrucción de la inclusión o incluso destrucción de la muestra o parte de la misma para su análisis. Citar todas las técnicas y describirlas está fuera del objetivo de este trabajo, por lo que se citarán sólo algunas de las consideradas más importantes y, con especial interés, las técnicas desarrolladas en los últimos años para el análisis de electrolitos en inclusiones fluidas.

2.1.1.1. Técnicas no destructivas

La **microtermometría**, la más extendida de las técnicas, fue introducida por Roedder (1962). Como técnica cualitativa y semicuantitativa proporciona importante información composicional. La incorporación reciente de microscopios de mayor resolución y especialmente la existencia de mayor información de P-V-T-X en diferentes sistemas multicomponentes (Roedder, 1990) mejorará la eficacia del método en el futuro. Se aplica a solutos mayoritarios y con valor semicuantitativo. **PIXE** (emisión de rayos X inducida por protones) (Horn, 1983; Horn y Traxel, 1987; Anderson et al., 1989; Ryan et al., 1991 y 1993; Ryan, 1995) es una técnica de alta resolución que permite análisis cuantitativos, sin necesidad de patrones, a nivel de ppm. Para elementos con $Z > 16$ (S), Ryan et al., (1993) y Ryan (1995) minimizan los efectos de la absorción de rayos X por parte de la muestras, gracias a un mejor cálculo de la geometría interna de las inclusiones y a la mejora de las fuentes de emisión de protones. Los resultados obtenidos por dicho autor muestran precisiones de 10% a 15% en inclusiones fluidas sintéticas. Se han aplicado otras técnicas basadas en la emisión de rayos X como **SXFM** (microsonda de fluorescencia de radiación X Sincrotrón) al estudio cuantitativo de componentes en inclusiones fluidas tanto sintéticas (Frantz et al., 1988; Vanko et al., 1993) como naturales (Rankin et al., 1992). Esta técnica presenta en la actualidad dos problemas muy importantes, a) la absorción de los rayos X emitidos desde la inclusión por el mineral, b) dificultad para precisar el volumen de la inclusión. Estos dos problemas afectan de forma muy importante a la precisión del método. En un estudio en inclusiones sintéticas realizado por Mavrogenes et al. (1995) la desviación estándar (1σ) varía de 10% a 39% de la media, sin correlación entre concentración y grado de dispersión. Los últimos estudios se centran en minimizar los problemas de absorción. Menez et al. (1997) aplican una corrección de absorción basada en la relación $(K\alpha/K\beta)_i$ para cada elemento i . Dicha relación varía en función del material atravesado por la radiación. Los resultados presentados por dicho autor para inclusiones sintéticas muestran buenas precisiones para el caso del Ni (desviación estándar 7% de la media), pero exactitud pobre con un valor medio desde 17% de la concentración conocida.

2.1.1.2. Técnicas destructivas

Análisis de muestra total (*bulk analyses*). Esta técnica analiza el contenido de todas las inclusiones presentes en un fragmento escogido de muestra. Para ello la muestra es molturada y el contenido de sus inclusiones lixiviado y analizado. La dificultad para encontrar muestras que contengan una sola generación de inclusiones fluidas (Shepherd y Chenery, 1995), unida a problemas de contaminación y adsorción de los electrolitos disueltos por parte de las nuevas

superficies creadas al molturar la muestra, añaden serias dificultades a los resultados obtenidos por esta técnica. Sin embargo algunos autores consiguen minimizar la adsorción utilizando diferentes agentes inhibidores. Por ejemplo: Kozlowski (1978) minimiza la adsorción añadiendo NH_4 y Bottrell et al. (1988) utilizan HNO_3 y La como agentes inhibidores.

Uno de los métodos más completos y conceptualmente más sencillo en el análisis de electrolitos en inclusiones individuales es la **microperforación**. Ésta consiste en la perforación de la muestra, con un microtaladro, y la extracción del contenido de la inclusión para su posterior análisis por técnicas espectroscópicas normales. Esta técnica ha sido utilizada por Holser (1963 y 1968); Petrichenko (1973); Roedder (1984b); Lazar y Holland (1988) entre otros, pero presenta algunos problemas importantes: a) el tamaño de las inclusiones debe estar comprendido preferentemente entre 200 y 250 μm , las cuales son relativamente escasas en la naturaleza; b) el dudoso origen primario de algunas de estas inclusiones de gran tamaño (Roedder, 1984a; Roedder et al., 1987; Stein y Krumhansl, 1988) c) la gran dilución requerida del contenido de las inclusiones para que puedan ser analizadas roza los límites de detección de algunos elementos y aumenta la incertidumbre de los análisis (Stein y Krumhansl, 1988). Sin embargo, a pesar de sus limitaciones se han realizado trabajos muy importantes como los de Horita et al. (1991) quien, en base a análisis de inclusiones fluidas en la cuenca de Delaware (Ochoan Salado Formation), reconstruye la composición del agua marina pérmica.

Otras técnicas utilizadas son la **decrepitación térmica** de inclusiones y posterior análisis de los precipitados resultantes mediante SEM-EDS (Metzger et al., 1977; Haynes et al., 1988; Heinrich y Cousens, 1989). Esta técnica proporciona datos semicuantitativos pero sólo para inclusiones con salinidad elevada. El análisis requiere de precipitados de tamaño mínimo entre 10 y 30 μm . La decrepitación produce la pérdida de muchos constituyentes volátiles introduciendo un error importante que puede disminuirse controlando la temperatura de decrepitación. **SIMS** (espectrometría de masas de iones secundarios), esta técnica fue aplicada por primera vez al estudio de inclusiones fluidas congeladas en nitrógeno líquido por Nambu et al. (1977). Posteriores trabajos de Nambu y Sato (1981); Sato et al. (1984) han aportado mejoras pero siempre en el rango semicuantitativo. Diamond et al. (1990) aplica la misma técnica a inclusiones líquidas obteniendo peor reproducibilidad que Nambu y Sato (1981) en inclusiones congeladas. Otra técnica desarrollada en los últimos años es **LA-OES** (espectroscopía de emisión óptica por ablación láser) descrita en los trabajos de Boiron et al. (1991 y 1995). Moissette et al. (1997) han calibrado recientemente la técnica para el análisis de cationes en inclusiones fluidas individuales obteniendo para inclusiones naturales valores concordantes con los obtenidos mediante análisis de muestra total.

También se han desarrollado diferentes técnicas para el análisis de inclusiones individuales que en la mayoría de los casos sólo consiguen resultados semicuantitativos, o parciales, y que se aplican al estudio de algún componente de la inclusión. Por ejemplo el estudio de Pb disuelto en inclusiones por voltametría de redisolución anódica, (Miller y Shepherd, 1984), análisis de Rn mediante radiometría (Shan et al., 1985), agua y bicarbonato mediante (potenciometría) (Gerler, 1987; Lazar y Holland, 1988), y Cl y Br utilizando **INAA** o **NAA** (análisis por activación neutrónica) (Moore, 1980) entre otros muchos.

2.1.2. Microanálisis de inclusiones fluidas mediante Cryo-SEM-EDS

El microanálisis de inclusiones fluidas congeladas en muestras minerales mediante Cryo-SEM-EDS es descrito por primera vez por Kelly y Burgio (1983). Estos autores describieron su metodología basada en las técnicas criogénicas utilizadas en Biología para el estudio morfológico y químico de tejidos y los fluidos contenidos en sus poros (Moreton et al., 1974; Nei, 1975, etc.). Los problemas de manipulación como la formación de hielo sobre las muestras y otros de carácter instrumental impidieron el análisis cuantitativo.

Ayora y Fontarnau (1990) hacen operativa esta técnica, desde un punto de vista cuantitativo, solucionando sus principales problemas técnicos, como la formación de hielo sobre las muestras, mediante la manipulación de la muestra congelada en vacío. También logran el análisis cuantitativo de Na, K, Ca y Cl en inclusiones contenidas en cuarzo con precisiones de $\pm 10\%$. García-Veigas (1993) continuando los trabajos de Ayora y Fontarnau mejora los procedimientos de análisis y describe detalladamente lo que constituye el microanálisis rutinario de los electrolitos principales (Na, K, Mg, Ca, Cl y S en forma de SO_4) en inclusiones fluidas en halita.

En los últimos años se han mejorado diferentes aspectos de la técnica como el procesamiento informático de los espectros. Lo que antes era una tarea larga y tediosa es hoy en día muy fácil para las muestras de halita, gracias al *software* en lenguaje Fortran desarrollado en el presente trabajo, y que sirve para el procesado de archivos y cálculo de regresiones. Otro aspecto mejorado es el diseño de un nuevo portamuestras con paredes que separan los orificios de los patrones. También se ha intentado mejorar la calidad de los análisis en especial en la medida del Na. Desde sus primeros estadios de desarrollo, esta técnica se ha aplicado satisfactoriamente a la modelización de diferentes cuencas evaporíticas o a estudios puntuales como el origen de cuerpos estériles en depósitos de potasa (Ayora et al., 1994a; García-Veigas et al., 1995; Cendón et al., 1998a).

Todos los análisis incluidos en esta memoria han sido realizados en un microscopio electrónico de barrido JSM-840 Jeol[®], equipado con un analizador AN10000 Link Analytical Ltd. de rayos X (diodo de Si(Li)), y una unidad criogénica completa CT1500C Oxford Instruments Ltd. Este equipo está instalado en los Serveis Científico Tècnics de la Universitat de Barcelona.

2.1.2.1. Preparación de las muestras

El primer paso para la obtención de las muestras de halita es la selección de fragmentos que contengan gran cantidad de inclusiones fluidas. La muestra original, bien sea de un sondeo o muestra de mano, se corta con una sierra de hilo de corte lento refrigerada con parafina. De esta forma se obtiene una lámina de aproximadamente 2-3 mm de grosor y de superficie igual a la muestra original. A partir de esta lámina previa podemos seleccionar, mediante lupa binocular o por observación directa, las zonas más ricas en inclusiones, generalmente coincidiendo con texturas primarias tipo *hopper* o *chevron* en el caso de la halita. Una vez que las zonas han sido seleccionadas, la muestra se rompe manualmente aprovechando los planos de exfoliación en minerales como la halita, o bien mediante punzón de punta de diamante para el caso del cuarzo. El fragmento así obtenido se desbasta hasta obtener una lámina de dimensiones 10x10x1 mm aproximadamente. La lámina, una vez

preparada, se observa una vez más mediante lupa binocular para seleccionar el plano aproximado de corte. Generalmente, en el caso de la halita, este último paso no es necesario dada la gran abundancia de inclusiones, pero en el caso de minerales como cuarzo, calcita, yeso, etc. es imprescindible seleccionar y marcar el plano de corte.

La lámina se coloca verticalmente en un portamuestras de aluminio, especialmente diseñado (figura 2-1). Éste tiene una ranura central, para colocar la muestra, y unos orificios periféricos (4) que sirven para acoger las gotas de los patrones necesarios para la cuantificación. Las cuatro gotas de patrones introducidas están separadas por la lámina de mineral y por las paredes del portamuestras. La muestra se fija al portamuestras mediante una suspensión de plata coloidal en metil isobutilcetona. La plata coloidal mejora la conductividad eléctrica reduciendo la posibilidad de carga electrostática. En los portamuestras antiguos la suspensión de plata también se utilizaba para separar las gotas de los patrones (figura 2-1).

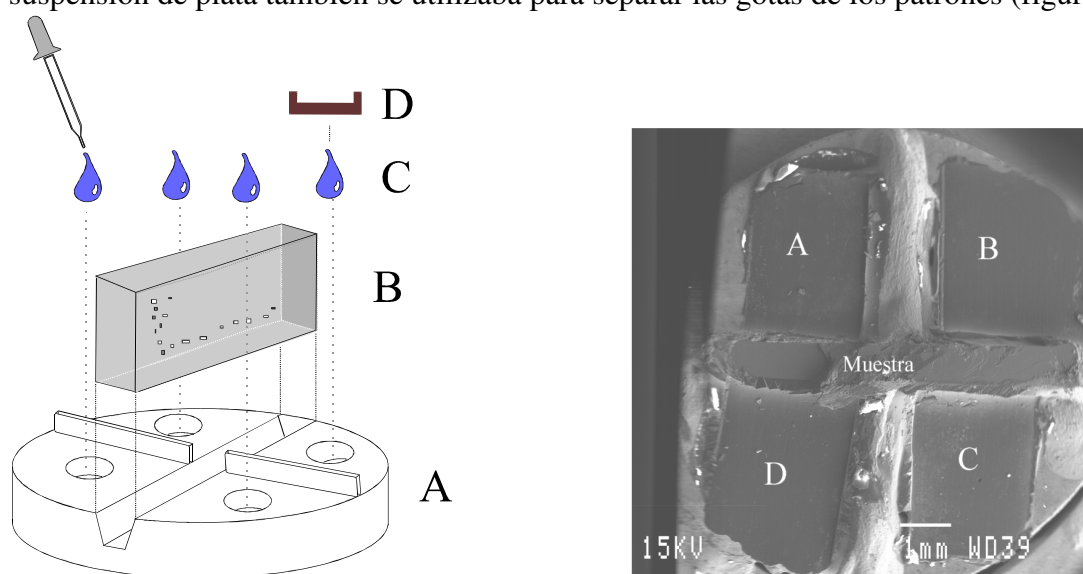


Figura 2-1. A la izquierda dibujo del portamuestras con esquema del montaje de la muestra, A) portamuestras, B) muestra, C) gotas de patrón y D) placa de cobre para aplastar la gota patrón. A la derecha fotografía del portamuestras montado con gotas patrón (A, B, C, D) dentro del microscopio y tras quitar las placas de cobre.

Una vez la lámina de mineral queda fijada al portamuestras, éste se fija a un pedestal que a su vez se enrosca a la varilla de transporte (*vacuum transfer device*). A continuación se colocan, con micropipetas desechables, las cuatro gotas de soluciones patrón en sus respectivos orificios del portamuestras. Sobre las cuatro gotas se colocan cuatro pequeñas planchas de cobre que permiten obtener una superficie plana e impiden la formación de hielo sobre los patrones.

Con la muestra y los patrones así preparados, se sumerge el portamuestras en un baño de N₂ líquido (-180 °C) y se hace el vacío hasta alcanzar la temperatura de N₂ aguanieve (-200 °C). Justo en el momento en que el N₂ empieza a solidificarse se retira la muestra a una cápsula de aislamiento situada en la varilla de transporte y se traslada la muestra conservando el vacío, evitando así la formación de hielo sobre muestra y patrones. La muestra se introduce en la cámara criogénica (figura 2-2) que con anterioridad se ha enfriado a unos -150 °C.

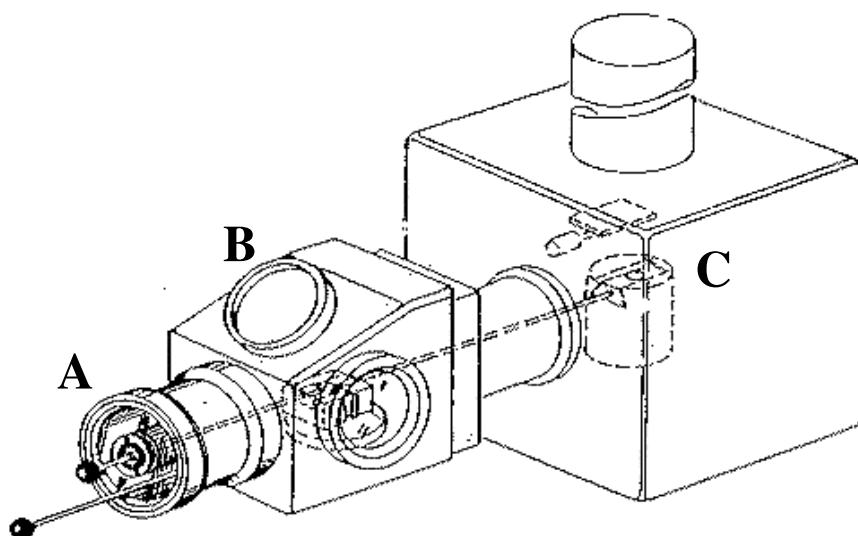


Figura 2-2. Esquema del emplazamiento de la muestra sobre el portamuestras del microscopio. A) varilla de transporte, B) cámara criogénica y evaporador, C) estativo del microscopio. Esquema original del manual CT1500 Oxford Instruments Ltd.

Dentro de la cámara criogénica (figura 2-2, B) se procede a quitar las placas de cobre que cubren los patrones mediante un punzón operado desde el exterior de la cámara. Si se produjo una pérdida de vacío durante el transporte, o las placas de cobre no estaban bien colocadas, se podrá observar escarcha sobre las gotas patrón en cuyo caso será recomendable comenzar la manipulación de nuevo. Si los patrones tienen un aspecto liso (figura 2-1), se puede pasar a la fractura de la muestra utilizando el mismo punzón, o con una cuchilla a la que se le puede regular la altura de corte. El corte tiene que ser limpio y lo más plano posible (figura 2-3). Para ello ya se ha dispuesto la muestra con los planos de exfoliación ($\{001\}$ para la halita) paralelos al portamuestras, o con una raya hecha con una punta de diamante paralela al portamuestras para minerales no exfoliables como el cuarzo. Posteriormente se sitúa la muestra en el lugar adecuado para metalizarla y hacerla conductora.

La cámara criogénica dispone de un evaporador diseñado originalmente para evaporar grafito o metalizar con oro (*sputtering*), aunque se utiliza para evaporar aluminio. La utilización de otros elementos presenta diferentes problemas (Marshall, 1977 y 1988). Así, la toxicidad del berilio precisa de un tratamiento especial de la muestra, algunas energías características del oro se solapan con la $K\alpha$ del azufre, la alta temperatura de fusión del grafito puede producir sublimación de hielo y los recubrimientos de Cr o Ag producen una elevada absorción de radiación X. Para efectuar el recubrimiento con Al, previamente a la introducción de la muestra en la cámara criogénica, se ha enrollado un hilo de aluminio de 0.5 mm de diámetro alrededor de un filamento de tungsteno que se coloca entre los electrodos del evaporador. El evaporador se sitúa sustituyendo la ventana situada junto a B en la figura 2-2. Una vez la muestra ha sido cortada se hace circular entre los electrodos una corriente alterna de 10 A y 0.5 V durante 2-3 segundos, lo que produce una vaporización homogénea del Al y el recubrimiento de la muestra. En ocasiones el recubrimiento presenta heterogeneidades que pueden provocar errores analíticos, especialmente en el caso de los elementos más ligeros (Na y Mg). Se han observado ligeras faltas de homogeneidad en el recubrimiento, en forma de un mayor espesor de Al sobre los patrones B y C (figura 2-1 y 2-4), situados directamente bajo el evaporador. Para obtener un recubrimiento homogéneo, es recomendable obtener el mejor

vacío posible en la cámara criogénica, abriendo durante unos segundos la válvula de comunicación entre la cámara criogénica y la cámara del SEM antes de la metalización. Otra forma de evitar heterogeneidades es efectuar el corte de la muestra lo más próximo posible a las gotas patrón, minimizando así efectos topográficos de sombra de la muestra sobre los patrones durante el recubrimiento.

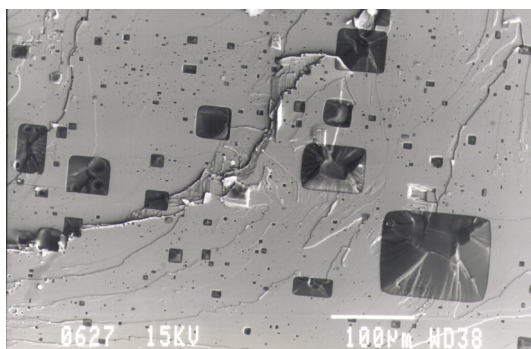


Figura 2-3. Superficie obtenida tras rotura y recubrimiento con aluminio de una muestra de halita.

Después del recubrimiento, y una vez recuperada la pérdida de vacío producida por la vaporización de aluminio, se abre la válvula que comunica la cámara criogénica con el estativo del SEM (figura 2-2, C), también refrigerado con nitrógeno líquido, y se inserta la muestra definitivamente en el SEM, retirándose la varilla de transporte y cerrando la válvula de comunicación entre la cámara criogénica y el microscopio.

2.1.2.2 Condiciones óptimas de análisis

Las condiciones y parámetros de análisis son descritas y discutidas detalladamente por García-Veigas (1993). Aquí sólo se resumen las condiciones principales de análisis así como los parámetros que han sido optimizados para el análisis de inclusiones fluidas en halita, (tabla 2-1).

Una vez se comprueba que la formación de hielo sobre los patrones es mínima, de que el corte de la muestra es plano y de que el recubrimiento (entre 50 y 100 nm) es homogéneo, se dispone el microscopio para el análisis de las inclusiones. El estativo del microscopio tiene que mantenerse a temperaturas inferiores a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante los análisis. Esto se consigue añadiendo continuamente N_2 líquido a un contenedor que enfría un flujo continuo de N_2 gas que circula por un serpentín dentro del contenedor. El gas enfriado refrigera el pedestal de la muestra. Un aumento de la temperatura del pedestal provocaría la sublimación del hielo y de elementos volátiles como el cloro tanto en las inclusiones como en los patrones. El control de temperaturas se efectúa desde la unidad de control del equipo criogénico, gracias a tres pantallas que proporcionan en continuo la lectura de la temperatura en diversos puntos.

El voltaje de aceleración de los electrones, para las muestras analizadas, se ha fijado en 15 kV. Potenciales de aceleración superiores podrían provocar la excitación del mineral huésped en el caso de las inclusiones de tamaño más pequeño. Por el contrario potenciales menores darían lugar a una menor emisión de las radiaciones características de interés analítico, provocando una disminución en la precisión. Además, una disminución del

potencial reduciría el volumen de excitación dentro de la inclusión magnificando relativamente la señal del recubrimiento (Al) frente al resto de radiaciones. La intensidad de la corriente de sonda determina el número de electrones primarios que llegan a la muestra por unidad de tiempo. Para los análisis realizados se ha utilizado un valor de 1.5 nA. Un incremento de la intensidad de la corriente de sonda aumenta el número de cuentas por segundo si bien también aumenta el riesgo de cargar la muestra electrostáticamente. El descenso de la intensidad de la corriente de sonda produce una disminución en la emisión de fotones X, y del número de cuentas por segundo. La distancia focal se mantiene constante a 39 mm y el ángulo del detector con la superficie de la muestra a 40°. Estos parámetros garantizan una adquisición máxima de fotones por parte del detector utilizado. El tiempo de adquisición para todos los espectros registrados ha sido de 200 s, tiempo mínimo necesario para asegurar la reproducibilidad de los análisis. Durante los primeros 50 segundos la generación de rayos X no es estable y existe una tendencia a incrementar hasta los 150 s. Transcurrido este tiempo la generación de rayos X es constante hasta los 300 s cuando comienza de nuevo un comportamiento aleatorio. Tiempos superiores a 200 s podrían afectar a la muestras por un excesivo calentamiento, provocando la sublimación del hielo y elementos volátiles como el Cl (Quinton, 1978; Morgan y Davies, 1982).

Durante el análisis, un pequeño volumen de aproximadamente 10 μm^3 de la inclusión fluida y de los patrones es excitado por el haz de electrones focalizado, los rayos X emitidos son analizados mediante un detector y convertidos en un espectro de EDS convencional (figura 2-4).

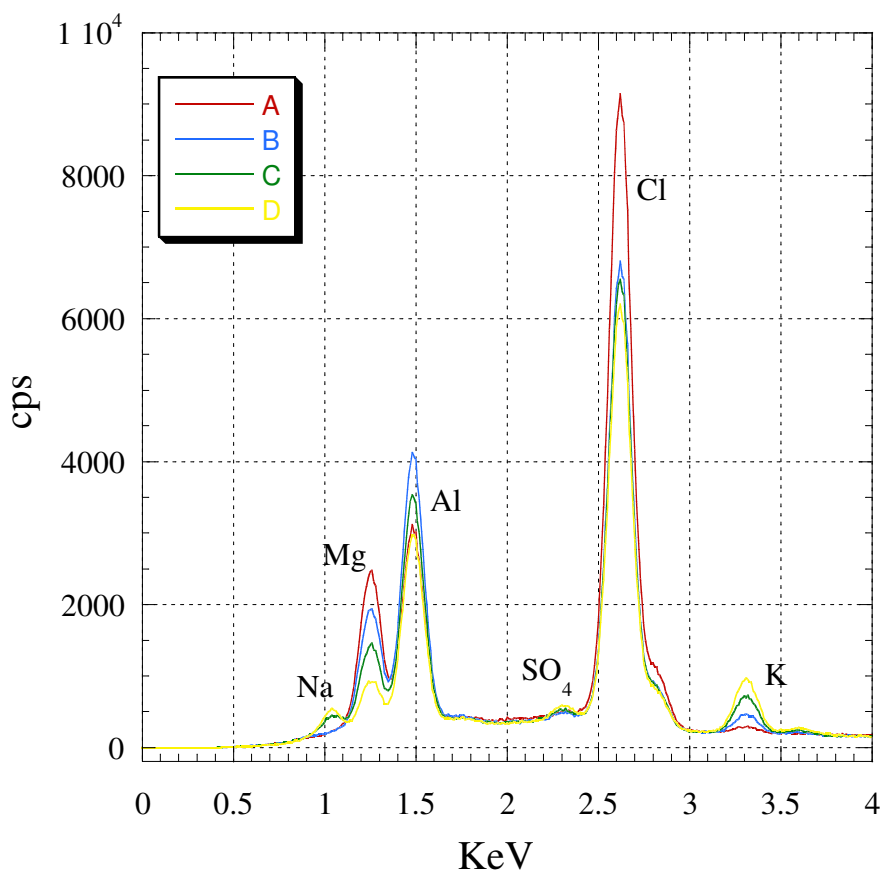


Figura 2-4. Espectros EDS obtenidos a partir del análisis de las soluciones patrón A, B, C, D en la muestra E2011.

Tabla 2-1. Condiciones de operación óptima para Cryo-SEM-EDS.

Tamaño aproximado de la muestra:	10x8x1 mm
Gotas patrón :	4
Cámara criogénica (CC) :	CT1500 Oxford Instruments Ltd.
CC temperatura y presión :	-160 °C y $1.33 \cdot 10^{-5}$ Bars
Grosor recubrimiento de Al:	50-100 nm
Temperatura N ₂ aguanieve:	<-200 °C
Microscopio:	Microscopio electrónico de barrido JSM-840 Jeol®
Voltaje:	15 kV
Intensidad corriente de sonda:	1.5 nA
Temperatura y presión de trabajo:	-170 a -190 °C y $1.33 \cdot 10^{-9}$ Bars
Distancia de trabajo:	39 mm
Detector rayos X:	Detector AN10000 Link Analytical Ltd. de estado sólido Si(Li).
Ventana del detector:	Berilio, 8µm
Tiempo de adquisición de fotones:	200 s
Resolución:	166 eV (anchura a media altura del pico K α del Mn)

2.1.2.3. Análisis cuantitativo en el sistema Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄

Generalmente el microanálisis de muestras geológicas se realiza sobre muestras pulidas. En el caso de las muestras analizadas en este trabajo, la superficie es lo más plana posible pero siempre presenta pequeñas irregularidades debidas a la rotura de la muestra (figura 2-3). Para minimizar el efecto topográfico, el análisis cuantitativo más apropiado se basa en la relación pico/fondo del espectro EDS (Hall, 1971; Zs-Nagy et al., 1977 y 1982) en lugar de la comparación entre área total del pico menos área del fondo.

Con las relaciones pico fondo de los 4 patrones (A, B, C, D) (tabla 2-2) y las concentraciones (mol/kg H₂O) de los mismos, se construyen rectas de regresión para cada uno de los elementos analizados (figura 2-5). Los errores tenidos en cuenta para cada elemento son : error de precisión y error de calibración. El error de precisión es la desviación estándar respecto a 3 o 4 análisis sucesivos en diferentes puntos sobre un mismo patrón y en igualdad de condiciones experimentales. Los errores de precisión varían para cada elemento y para cada análisis si bien son siempre inferiores al 10%. El error de calibración es función de los coeficientes de regresión (r), siempre un orden de magnitud inferior al error de precisión, por lo que éste se considera incluido en el error de precisión. Se aceptan como válidas aquellas rectas con coeficientes de regresión (r) superiores a 0.90 (ver figura 2-5). Las rectas de regresión de un elemento varían ligeramente para cada análisis incluso para muestras realizadas el mismo día, por lo que es recomendable hacer un nuevo conjunto de rectas de regresión y patrones para cada muestra analizada. Las diferencias entre las rectas de regresión pueden ser debidas a diferencias en el recubrimiento de aluminio, diferente ángulo de inclinación de la superficie del patrón respecto al detector o diferencias en la altura de la pared de separación entre de las gotas patrón. Así, el error del microanálisis se debe a la precisión del método y es siempre, salvo para el cloro, inferior al 10%. A modo de comprobación estadística se ha evaluado el error de precisión sobre un total de 462 análisis con la media de la media de desviaciones estándar para cada elemento, obteniéndose los resultados siguientes,

Na: 5%, Mg: 6%, SO₄: 2%, Cl: 15%, K: 4%. El Ca no se ha estimado debido al reducido número de análisis efectuado si bien se suponen errores semejantes a los del K.

Las soluciones patrón contienen los mismos electrolitos que las inclusiones que se van a analizar y se intenta que sus concentraciones sean lo más parecidas posible para reducir los efectos de matriz. En ocasiones, para muestras de composición completamente desconocida es recomendable hacer un análisis previo a modo de ensayo, que facilitará los datos necesarios para hacer unos patrones óptimos.

Tabla 2-2. Relaciones pico-fondo (I_p/I_b) obtenidas para 4 soluciones patrón (A, B, C, D) en los 5 análisis realizados para cada patrón, media y desviación estándar (σ) para cada elemento. Las concentraciones (mol/kg H₂O) presentes en cada patrón pueden verse en la segunda columna. Estos datos pertenecen a la muestra E2011 cuyos espectros (EDS) para la quinta repetición de todos los patrones puede verse en la figura 2-4.

	mol/kg H ₂ O	A(1), I_p/I_b	A(2), I_p/I_b	A(3), I_p/I_b	A(4), I_p/I_b	A(5), I_p/I_b	A(media)	σ A
Na	0	-0.009	-0.008	-0.010	0.010	-0.008	-0.005	0.008
Mg	4.75	3.262	3.309	3.510	3.097	3.110	3.256	0.169
SO ₄	0.05	0.027	0.024	0.028	0.003	0.015	0.019	0.011
Cl	9.50	9.314	9.348	9.275	9.277	9.169	9.277	0.067
K	0.10	0.219	0.221	0.262	0.254	0.240	0.239	0.019
		B(1), I_p/I_b	B(2), I_p/I_b	B(3), I_p/I_b	B(4), I_p/I_b	B(5), I_p/I_b	B(media)	σ B
Na	0	-0.001	-0.013	-0.007	-0.017	-0.008	-0.009	0.006
Mg	3.85	2.468	2.718	2.235	2.363	2.368	2.430	0.181
SO ₄	0.10	0.069	0.055	0.077	0.058	0.065	0.065	0.009
Cl	7.90	7.990	8.085	7.564	7.889	7.928	7.891	0.197
K	0.40	0.818	0.805	0.773	0.818	0.789	0.801	0.019
		C(1), I_p/I_b	C(2), I_p/I_b	C(3), I_p/I_b	C(4), I_p/I_b	C(5), I_p/I_b	C(media)	σ C
Na	1.50	0.349	0.345	0.324	0.290	0.328	0.327	0.023
Mg	2.75	1.566	1.484	1.520	1.491	1.475	1.507	0.037
SO ₄	0.15	0.106	0.090	0.130	0.129	0.128	0.117	0.018
Cl	7.40	7.699	7.654	7.641	7.463	8.246	7.741	0.296
K	0.70	1.467	1.504	1.582	1.445	1.496	1.499	0.052
		D(1), I_p/I_b	D(2), I_p/I_b	D(3), I_p/I_b	D(4), I_p/I_b	D(5), I_p/I_b	D(media)	σ D
Na	2.50	0.716	0.734	0.556	0.633	0.696	0.667	0.073
Mg	1.80	0.999	1.018	0.817	0.894	0.950	0.936	0.082
SO ₄	0.20	0.182	0.180	0.210	0.174	0.195	0.188	0.014
Cl	6.70	7.795	7.832	6.871	7.463	7.175	7.427	0.410
K	1.00	2.048	2.044	1.942	1.900	2.027	1.992	0.067

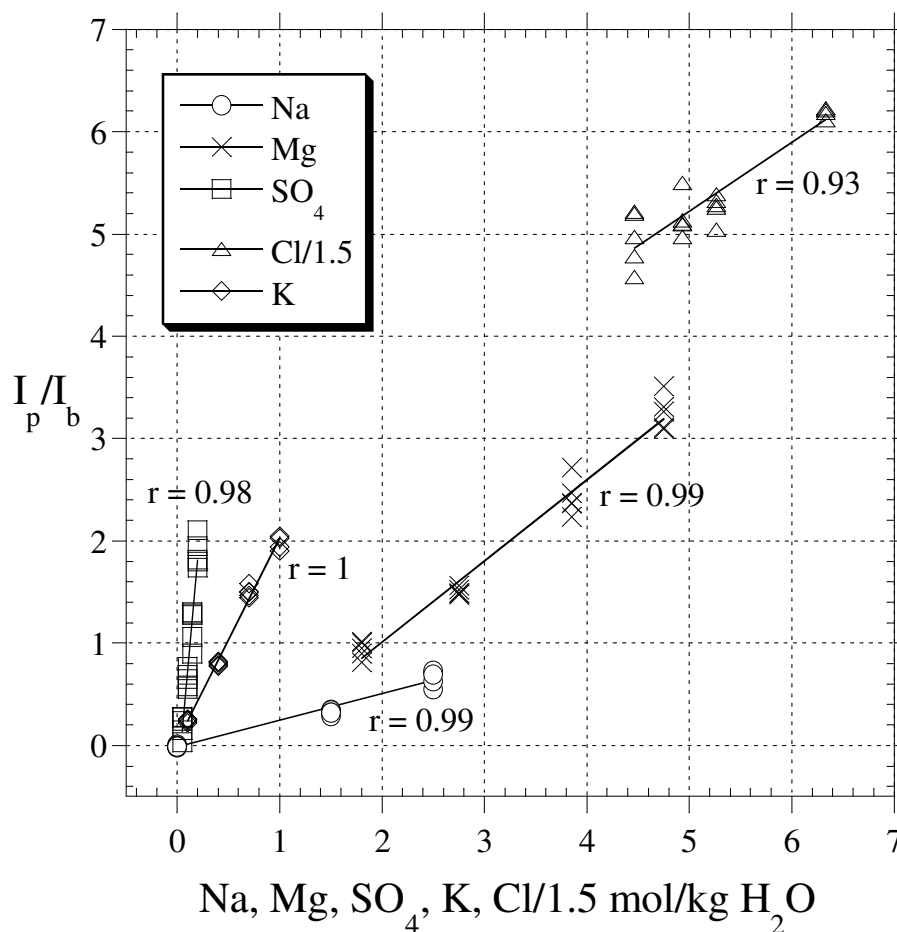


Figura 2-5. Rectas de regresión para los diferentes elementos analizados. En abscisas, la concentración en los patrones de Na, K, Mg, Cl/1.5 y SO₄. En ordenadas se representa la relación pico-fondo (I_p/I_b). Junto a las rectas (r) el coeficiente de regresión obtenido para cada una de las rectas en este ejemplo.

2.1.2.4. Límites de detección

Los límites de detección aumentan al disminuir el número atómico (tabla 2-3), siendo el Na ($Z=11$) el elemento mayoritario más ligero que puede detectarse. Para el caso de Na y Mg su límite de detección varía en función de su abundancia relativa. En el caso del Na su límite de detección puede aumentar con el tiempo debido al deterioro de la ventana del detector. Este deterioro supone una pérdida de resolución del espectrómetro. Partiendo de una ventana nueva, y determinando el número de cuentas netas entre la región de la $K\alpha$ Cu (≈ 8 keV) y de la $L\alpha$ Cu (≈ 1 keV, coincidente en la posición de la $K\alpha$ Na) la pérdida de resolución es de 5% al cabo de dos años de uso, viéndose incrementada hasta un 40% después de 10 años. En el caso del Br y con el equipo disponible, existen diversos problemas: a) su concentración en las inclusiones fluidas analizadas es baja (< 0.06 mol/kg H₂O), b) las bandas de energía L del Br están solapadas con la $K\alpha$ del Al del recubrimiento, c) se necesitan concentraciones superiores a 0.09 mol/kg H₂O y voltajes superiores a 20 keV para excitar la $K\alpha$ del Br, a estos voltajes existe riesgo de sublimación tanto para inclusiones como patrones. Otros elementos importantes como Li y C no pueden analizarse ya que sus radiaciones características Li $K\alpha$ y C $K\alpha$ son absorbidas por la ventana de berilio del detector. Con excepción del sodio en

salmueras muy concentradas en magnesio, todos los elementos principales son detectados y cuantificados permitiendo la interpretación geoquímica de los fluidos analizados.

Tabla 2-3. Límites de detección para análisis de inclusiones fluidas en halita mediante Cryo-SEM-EDS. Z: número atómico. n.d. límite no determinado.

Elemento	Z	Límite detección mol/kg H ₂ O
Na	11	0.54 y 0.97 (Mg>1.75)
Mg	12	0.31
S (como SO ₄)	16	0.05
Cl	17	n.d.
K	19	0.01
Ca	20	0.01

2.1.3. Microanálisis de inclusiones fluidas mediante LA-ICP-MS

LA-ICP-MS (espectrometría de masas con ionización por plasma de acoplamiento inductivo y ablación láser) se basa en una técnica bien establecida como el ICP-MS (Wendt y Fassel, 1965; Houk et al., 1980; Jarvis et al., 1992). Esta técnica ha sido adaptada para permitir el microanálisis de componentes mayoritarios, minoritarios y traza, contenidos en inclusiones fluidas. El microanálisis es posible gracias a la abertura de la inclusión e inmediata vaporización del contenido mediante el impacto de un rayo láser. El contenido de la inclusión es arrastrado por un flujo constante de argón y analizado mediante ICP-MS. Las principales mejoras de esta técnica en los últimos años se basan en la optimización de las fuentes láser, cada vez de longitud de onda menor, así como en las mejoras de las celdas de ablación. Ramsey et al. (1992) y Wilkinson et al. (1994) utilizan una fuente láser de rubí (694 nm) que permite el análisis de relaciones entre elementos para inclusiones mayores de 30 μm . Wilkinson y coautores obtienen precisiones medias entre 19.4% y 37.6% según los elementos. Shepherd y Chenery (1995) mejoran la resolución mediante un láser Nd:YAG (266 nm), e introducen mejoras en la cámara de ablación. Recientemente Günther et al. (1997) han presentado nuevos avances en la fuente láser utilizada (láser 193nm excímero (ArF)), así como una mejora en la precisión de los datos obtenidos, con desviaciones estándar relativas menores del 20% para 39 inclusiones naturales analizadas utilizando el Na como estándar interno.

Los análisis realizados, para la comparación que se ha efectuado entre esta técnica y la Cryo-SEM-EDS (Shepherd et al., 1998), se efectuaron en el BGS (British Geological Survey) con la supervisión del Dr. Shepherd y el Dr. Chenery, y es la metodología empleada en este laboratorio la que se describe a continuación.

2.1.3.1. Preparación de las muestras

La preparación es muy sencilla, sólo se necesita un fragmento pulido de material como los utilizados para microscopía óptica, que puede introducirse directamente en la cámara o bien montarse sobre un portamuestras de vidrio. Las dimensiones de la muestra vienen determinadas por el tamaño de la cámara de ablación.

2.1.3.2. Condiciones óptimas de análisis

La fuente láser (LA) es un Spectron Nd:YAG acoplado a un microscopio Leitz® Aristomet con objetivos Cassegrain. El láser se utiliza en la forma cuadrupolar (*Q-switched*) obteniéndose un haz con una longitud de onda de 266 nm (ultravioleta lejano). Esta longitud de onda asegura una fuerte absorción de la mayoría de los minerales y un ritmo de ablación eficaz. Las muestras se colocan dentro de una cámara o celda de ablación construida con Perspex®, que tiene un volumen interno de 25 cm³. Esta cámara está diseñada aerodinámicamente para minimizar el tiempo de residencia del material vaporizado mejorando de esta forma la relación pico/fondo de los diferentes elementos analizados. La parte superior de la cámara dispone de una ventana de vidrio de sílice transparente a la radiación láser. Después de seleccionar una inclusión, se enfoca el láser en la superficie de la muestra y se comienza la perforación de la misma a la potencia mínima necesaria para producir ablación. Generalmente la potencia dependerá del material que contiene las inclusiones (cuarzo > carbonatos > fluorita > halita). Al progresar la ablación, ésta disminuye su eficacia debido a que el haz se desenfoca, por lo que es necesario reenfocar a medida que se perfora. Para inclusiones situadas a unos 10 μm de la superficie la apertura es casi instantánea, mientras que para inclusiones situadas a unos 50 μm bajo la superficie se puede tardar hasta 100 s para abrir la inclusión. Los parámetros normales de funcionamiento de la fuente láser se muestran en la tabla 2-4.

Tabla 2-4. Condiciones óptimas de funcionamiento para la fuente láser y el espectrómetro.

Láser	Spectron SL803 Nd:YAG
Longitud de onda	266 nm (a partir de 1064 nm)
Energía máxima	70 mJ (regulable según tamaño de cráter necesario)
Modo de operación	<i>Fully Q-switched, TEM₀₀</i>
Duración del pulso	10 ns
Frecuencia de repetición	10 Hz
Microscopio	Leitz Aristomet
Objetivo de enfoque del rayo láser	Ealing Electro-Optics 36X lente de reflexión revestida para 266 nm
Espectrómetro	VG PlasmaQuad 2+
Potencia	1100 W
Flujo de gas refrigerante	13 L min ⁻¹
Flujo de gas auxiliar	0.8 L min ⁻¹
Flujo de gas en la cámara de ablación	0.6 L min ⁻¹
Flujo del nebulizador de gas	0.4 L min ⁻¹
Nebulizador	De Galaan V-groove
Flujo de gas inyector	1 L min ⁻¹
Modo de adquisición de datos	Salto de pico
Puntos por pico	3
Tiempo de adquisición	5 ms
Modo de integración	Análisis de resolución por tiempo (<i>Time resolved analysis</i>)
Tiempo de obtención del espectro isotópico seleccionado	1-2 s

Uno de los principales problemas durante la ablación es la rotura térmica, que puede provocar el escape de fluido de la inclusión a través de microgrietas. La rotura se evita trabajando siempre a la mínima potencia posible que produzca la ablación.

Durante la ablación el material vaporizado es transportado hacia el ICP-MS gracias a un flujo continuo de argón a través de la celda de ablación. El sistema está dotado de dos entradas de gas, una que permite la entrada simultánea en el ICP-MS de una solución (0.1% HNO₃) para ajustar el fondo y otra por la que entra el flujo de argón con los solutos de la inclusión vaporizados.

Con objeto de mejorar la respuesta de elementos ligeros se ajustó el flujo de gas y el voltaje de las lentes iónicas para mejorar la señal de ⁵⁹Co al tiempo que se disminuía la señal de la relación ¹⁵⁶Ce/¹⁵⁶CeO, minimizando posibles interferencias debidas a oxidación.

La adquisición de los datos se realiza en el método de resolución por tiempo (*time resolved*) con el modo de salto de picos para un número limitado de isótopos, con el objeto de maximizar la señal pico/fondo. Este método de adquisición tiene varias ventajas: la sustracción de la señal de la matriz justo antes de abrir la inclusión, la observación de cualquier contaminación procedente de la matriz, la integración de la señal de la inclusión sólo cuando está significativamente por encima del fondo y la observación de cualquier deriva de la señal en función del tiempo.

2.1.3.3. Análisis cuantitativo

La ablación de las soluciones contenidas en las inclusiones fluidas produce una señal registrada en cuentas por segundo por el espectrómetro. Las señales, para poder ser transformadas en unidades de concentración, necesitan estar referidas a un elemento de concentración absoluta conocida. En estos análisis se asignó a las cuentas del Cl la concentración absoluta obtenida para la misma muestra en Cryo-SEM-EDS; el resto de concentraciones para los otros elementos se obtienen respecto al Cl. El Cl es elegido debido a la buena relación pico/fondo y a ser un elemento mayoritario fácilmente analizado mediante Cryo-SEM-EDS. De esta forma las concentraciones absolutas de varios elementos analizados pueden compararse para ambas técnicas. Las precisiones obtenidas para los elementos mayoritarios varía entre 7% y 37%.

2.1.3.4. Límites de detección

Los límites de detección están determinados por la cantidad de solutos extraídos de la inclusión y por las posibles interferencias generadas en el plasma. Por lo tanto no pueden darse valores orientativos, de forma general el límite de detección decrece al aumentar el número atómico.

2.1.4. Muestras utilizadas para la comparación de resultados

Con objeto de mostrar la calidad de los resultados de Cryo-SEM-EDS mediante otra técnica y establecer comparaciones y posibles procedimientos analíticos para completar los

resultados de ambas técnicas, se seleccionaron siete muestras, que cubrían un amplio rango de concentraciones y de ambientes geológicos tanto fósiles como actuales.

Las muestras BI-425 y BI-389 proceden de la formación evaporítica surpirenaica del Eoceno superior (Priabonense), en concreto del sondeo realizado en las proximidades de la localidad de Biurrun (Navarra). Esta formación evaporítica alcanza, en el área de Navarra, unos 100 m de potencia y está formada principalmente por cuatro unidades (Rosell, 1983) que, de base a techo, son : a) Unidad anhídrica basal b) Unidad halítica inferior (sal de muro) c) Unidad potásico magnésica (silvita y carnalita) d) Unidad halítica superior (sal de techo). La muestra BI-425 pertenece a la Unidad halítica inferior de, aproximadamente, 14 m de potencia . La muestra, de origen marino, corresponde a un ambiente evaporítico en un estado evolutivo anterior a la precipitación de sulfatos magnésicos. La muestra BI-389 procede de la Unidad halítica superior y corresponde a un ambiente con gran influencia continental, posterior a la precipitación de potasa.

Las muestras L-212 y L-147 proceden de la formación evaporítica del Mioceno superior (Messiniense) de la cuenca de Lorca (Murcia), en concreto del sondeo L-4 (IGME, 1982). Esta serie evaporítica alcanza potencias de hasta 250 m (García-Veigas, 1993) y en ella puede distinguirse una unidad salina, subdividida en una parte superior y otra inferior (García-Veigas, 1993; García-Veigas et al., 1994) y una unidad yesífera por encima de la unidad salina. La muestra L-212 procede de la parte inferior de la unidad salina y corresponde a un ambiente evaporítico marino muy somero, en el que no llegan a precipitar sales potásicas. La muestra L-147, situada en el límite entre la parte inferior y superior, registra una mayor importancia de aportes continentales.

La muestra A8/3 corresponde al Mioceno Superior (Messiniense) de la cuenca de Caltanissetta (Sicilia). Se recogió en la formación gessoso solfifera (zona C), en la mina de Realmonte a una profundidad de 128 m bajo el nivel del mar.

La muestra SR-825, fue recogida en una secuencia de halitas cuaternarias del margen del Salar del Rincón, (Andes centrales N Argentina), a una profundidad de 12.25 m. Esta secuencia salina precipitó en una cuenca cerrada de ambiente continental.

La muestra DS1B procede de halita precipitada sobre un cable en el fondo de la cuenca norte del Mar Muerto (Israel). Esta muestra fue facilitada por el Dr. A. Starinsky.

2.1.5. Comparación de resultados

Los resultados de los análisis se resumen en la tabla 2-5. Se muestran las medias en ppm de las concentraciones de solutos, su desviación estándar (1σ) y el número de inclusiones analizadas por ambos métodos.

Todos los análisis tienen índices de saturación (I.S.) entre ± 0.15 y balances de carga de ± 0.20 , aceptados como válidos para Cryo-SEM-EDS.

En los análisis de EDS se pueden determinar los solutos mayoritarios de la inclusión fluida Na, K, Mg, Ca, Cl, y SO_4 . El resto de solutos se encuentra en concentraciones muy por debajo de los límites de detección (Br, Sr) o son demasiado ligeros para ser analizados con el

detector disponible (Li, B) En el caso del calcio, a excepción de la muestra DS1B, todas las concentraciones se encuentran próximas o por debajo del límite de detección (0.01 mol/kg H₂O). En la tabla 2-5 los valores de calcio de EDS (excluyendo DS1B) se han calculado asumiendo que la salmuera estaba saturada respecto a la anhidrita, mineral accesorio incluido en la roca halítica de todas las secuencias muestreadas. No tenemos datos de Na y S para ICP-MS. La ausencia de datos de S se debe a las interferencias poliatómicas en m/e 32 y 34 (³²S y ³⁴S) que impiden la detección del mismo. El Na, en cambio, presenta una relación señal/fondo mala que impide la obtención de resultados fiables. En los análisis de ICP-MS realizados sólo se han seleccionado algunos de los elementos interesantes para nuestra comparación: ⁷Li, ¹¹B, ²⁴Mg, ²⁶Mg, ³⁵Cl, ³⁹K, ⁴⁴Ca, ⁷⁹Br y ⁸⁸Sr. Los datos obtenidos en los análisis de ICP-MS no son absolutos y necesitan referirse a otro elemento. En dichos análisis las concentraciones relativas de ICP-MS están referidas a las concentraciones de Cl obtenidas en los análisis de Cryo-SEM-EDS.

No es posible una comparación total debido a las diferencias entre ambas técnicas, si bien de los datos parciales obtenidos para varios elementos podemos sacar conclusiones importantes. La primera (tabla 2-5) es que tanto las concentraciones absolutas (Cryo-SEM-EDS) como las relativas (LA-ICP-MS) para K y Mg son del mismo orden de magnitud y sus desviaciones se solapan a escala de 1σ . Los valores de calcio muestran una mayor variabilidad debido a que se están tratando concentraciones próximas al límite de detección para ambas técnicas. En el caso de la muestra DS1B, muy por encima del límite de detección, el acuerdo está en el rango de 1σ .

Así pues, contamos con tres elementos para establecer la comparación entre ambas técnicas: potasio, magnesio y calcio.

Tabla 2-5. Concentraciones medias en ppm de los diferentes elementos para todas las muestras. En todos los casos se presenta la desviación estándar respecto a la media de las concentraciones. Se presentan los resultados de ICP-MS y bajo éstos, los resultados obtenidos mediante Cryo-SEM-EDS. Las concentraciones originales de Cryo-SEM-EDS en mol/kg H₂O han sido transformadas en ppm gracias a la relación empírica de McCaffrey et al. (1987). (n) representa el número de inclusiones analizadas con cada una de las técnicas para cada muestra.

Muestra	Li	B	Na	Mg	SO ₄	Cl	K	Ca*	Br	Sr	K/Mg	Ca/Mg
A8/3												
ICP	4	57		10878		(179645)	4478	619	408	39	0.41	0.06
n=8	±0.9	±21		±2085			±571	±157	±58	±6	±0.07	±0.01
EDS			112931	10027	12632	179645	3087	(702)			0.31	0.07
n=7			±1052	±632	±842	±3113	±343	±175			±0.03	±0.02
L-147												
ICP	20	288		66640		(222677)	11008	447	3340	17	0.17	0.007
n=11	±5	±61		±11580			±3981	±32	±1638	±7	±0.03	±0.001
EDS			38287	58088	17389	222677	10617	(363)			0.18	0.006
n=7			±2919	±5611	±2217	±23730	±902	±46			±0.02	±0.001
L-212												
ICP	14	243		54510		(199456)	8099	342	1927	9	0.15	0.006
n=10	±3	±66		±20437			±2868	±192	±1127	±10	±0.08	±0.002
EDS			51699	50935	28629	199456	9887	(217)			0.19	0.004
n=6			±4274	±2825	±8930	±4531	±2726	±93			±0.05	±0.002
BI-389												
ICP	201	381				(236430)	2667		32	22		
n=13	±33	±55					±525		±25	±7		
EDS			40480	54432	6720	236430	4301	(508)			0.08	0.009
n=7			±350	±2920	±1920	±5280	±1560	±40			±0.03	±0.001
BI-425												
ICP	48	747		56514		(213666)	25935	931	2587	24	0.46	0.018
n=10	±41	±33		±7441			±4322	±376	±848	±19	±0.081	±0.006
EDS		1	52602	43502	11973	213666	22627	(357)			0.52	0.008
n=7			±4540	±3953	±1116	±13589	±2725	±47			±0.08	±0.001
SR-825												
ICP	268	251		2521		(173869)	5145	392	45	9	2.04	0.16
n=13	±66	±87		±405			±889	±112		±3	±0.270	±0.03
EDS			120157	3679	9273	173869	6069	(1051)			1.66	0.29
n=9			±2471	±212	±879	±9062	±149	±9			±0.13	±0.03
DS1B												
ICP	22	69		51687		(213928)	6925	21480	3501	407	0.14	0.40
n=9	±3	±10		±8114			±1239	±2508	±1108	±51	±0.02	±0.05
EDS			33664	45604	<900	213928	7912	19504			0.17	0.43
n=9			±1058	±3012		±4899	±360	±120			±0.01	±0.01
DSW agua*												
ICP	20	40		30610		(179625)	4970	14240	4420	300	0.16	0.47
n=18	±10	±10		±9080			±1210	±2890	±1120	±70	±0.03	±0.002
Agua Mar Muerto**												
	17		30253	36145		179625	6487	13602	4303	269	0.18	0.38

* Dato normalizado con la media de la concentración del Cl del mar Muerto (Nissenbaum, 1977).

** Agua del Mar Muerto a 310 m de profundidad (Nissenbaum, 1977).

En la figura 2-6, se muestra la correspondencia para las relaciones de elementos. Esta relación elimina posibles errores debidos a la determinación del Cl. Para $(Ca/Mg)_{ICP}/(Ca/Mg)_{EDS}$ y $(K/Mg)_{ICP}/(K/Mg)_{EDS}$ los coeficientes de regresión ($r = 0.96$ y $r = 0.99$ respectivamente) indican el grado de acuerdo entre ambas técnicas. La única muestra que se aparta ligeramente del comportamiento general es la SR-825, cuya relación Ca/Mg para Cryo-SEM-EDS es mayor. Posiblemente esta muestra necesitaría un análisis directo de calcio con Cryo-SEM-EDS, ya que se encuentra por encima del límite de detección. No se ha realizado porque no es posible introducir en los patrones SO_4 y Ca simultáneamente ya que precipitarían en forma de yeso, al tener dicho mineral un producto de solubilidad pequeño.

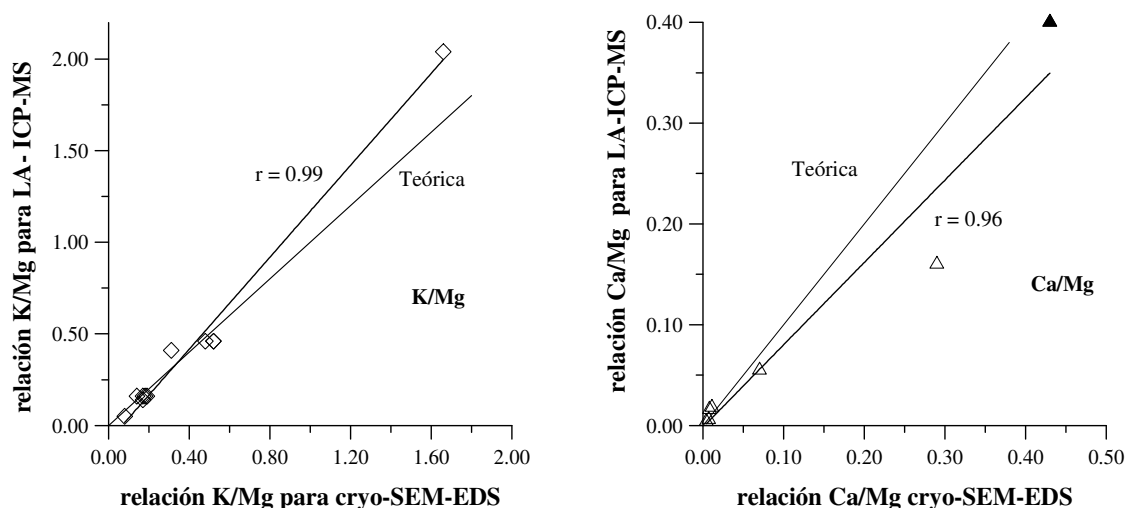


Figura 2-6. Relación de concentraciones para las medias de todos los análisis, K/Mg con rombos y Ca/Mg con triángulos. En el gráfico Ca/Mg las concentraciones de Ca para Cryo-SEM-EDS son calculadas salvo la muestra de mayor concentración (triángulo en negro) que es un valor experimental en el que se han utilizado patrones con Ca. La recta de trazo continuo corresponde a la recta de regresión calculada para los datos obtenidos y la recta en trazo discontinuo la recta teórica 1:1.

En los casos en que ha sido posible se han comparado los resultados obtenidos con otros datos disponibles como el análisis de agua del mar Muerto. También en el caso de formaciones evaporíticas fósiles se ha comprobado que los resultados obtenidos concuerden tanto con el ambiente geológico como con modelos de evaporación adecuados para cada una de las cuencas. En el caso de las muestras de Subiza y Lorca todas las concentraciones pueden explicarse a partir de la evaporación de agua marina con pequeños aportes de aguas continentales según la cuenca estudiada (Ayora et al., 1994a; Ayora et al., 1994b).

Los análisis de agua del mar Muerto (tabla 2-5) reflejan la estratificación de salmueras según su densidad (Anati et al., 1987; Ganor y Katz, 1989; Anati y Stiller, 1991) siendo las muestras de aguas superficiales, con un índice de saturación respecto a la halita (I.S.= -0.73), menos concentradas que las muestras de I.F. correspondientes a muestras procedentes del fondo.

2.2. Estudio isotópico

Las relaciones entre isótopos estables en los minerales precipitados reflejan el origen de los materiales así como la química y temperatura del agua de la que precipitaron (Worden et al., 1997). Generalmente la geoquímica isotópica de S y O en sulfatos ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) se ha utilizado como un criterio para distinguir el origen marino o continental de las evaporitas, detectar posibles reciclajes de formaciones evaporíticas preexistentes o, incluso, asociar una composición isotópica a una edad determinada del material evaporítico (Claypool et al., 1980; Utrilla et al., 1991 y 1992). En este trabajo se ha realizado un análisis sistemático de todas las secuencias estudiadas, tanto de yesos seleníticos, de anhidritas como de sulfatos atrapados entre la halita. Este muestreo sistemático permite la comparación con los cálculos teóricos y conocer de forma más precisa la evolución isotópica de la cuenca.

En esta memoria se han realizado un total de 265 análisis isotópicos en sulfatos y 6 análisis de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las diferentes cuencas estudiadas. Los resultados de los análisis de S y O en este trabajo se expresan en términos de composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de modo que la composición isotópica de un compuesto cualquiera A será:

$$\delta_A = \left(\frac{\left(\frac{\text{raro A}}{\text{abundante A}} \right)_{\text{muestra}}}{\left(\frac{\text{raro A}}{\text{abundante A}} \right)_{\text{patrón}}} - 1 \right) * 10^3 (\text{‰})$$

donde $\left(\frac{\text{raro A}}{\text{abundante A}} \right)_{\text{muestra}}$ representa la relación de abundancias entre el isótopo menos común y el más abundante en la muestra y $\left(\frac{\text{raro A}}{\text{abundante A}} \right)_{\text{patrón}}$ la misma relación pero en el patrón, todo ello expresado en tanto por mil (‰).

En toda la memoria se utilizan los estándares clásicos CDT (Troilita del meteorito del Cañón Diablo) para el caso de la $\delta^{34}\text{S}$ (Jensen y Nakai, 1962) y SMOW (*sea mean ocean water*) para el $\delta^{18}\text{O}$ (Craig, 1961). La precisión general y la exactitud del método utilizado se ha calculado mediante series de patrones y repetición de muestras, incluidos entre las muestras analizadas. Esta precisión puede variar ligeramente de una serie a otra pero nunca es superior a $\pm 0.5\text{‰}$.

Los análisis isotópicos de este trabajo se han realizado en su mayoría en el *Laboratoire de Oceanographie Dynamique et Climatologie* (LODYC, París). Los datos isotópicos ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en SO_4) de las series de Biurrun, Súrria y Lorca los obtuvieron el Dr. Juan José Pueyo y la Dra. Conxita Taberner. Los de los sondeos de Alsacia (MAX, F1 y F2), Sicilia (Cattolica y Siculiana) y la cuenca precarpática (Wojnicz y Cieszanów) los obtuvo el autor de esta memoria. Parte de las series de Sicilia fueron también enviadas al *Environmental Isotope*

Laboratory (University of Waterloo, Canada) para el análisis de $\delta^{34}\text{S}$. Los datos isotópicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ fueron determinados en el *Department of Geology* del *Royal Holloway College* (Egham, Surrey, UK).

La selección de muestras para isotopía se realiza escogiendo aquellas zonas más ricas en sulfato. A simple vista pueden observarse pequeños niveles de aspecto generalmente terroso entre los niveles de halita, son éstos los que contienen la mayoría de los sulfatos. Las zonas ricas en sulfato se separan directamente de la muestra mediante un taladro de dentista. Dado que la muestra generalmente está mezclada con otros componentes minerales como carbonatos o arcillas, se procura obtener muestra en exceso para asegurar el tratamiento de suficiente sulfato, por lo general unos 20 g suelen ser suficientes. A continuación la muestra se disuelve en agua hirviendo, teniendo en cuenta que la solubilidad de los sulfatos en agua es aproximadamente de 2 g/l con lo cual, y estimando la relación sulfato-muestra total, se añade la suficiente muestra como para no superar la solubilidad del sulfato. Tras filtrar la solución con la ayuda de una trompa de vacío se añaden unas gotas de HCl 1M hasta $\text{pH} \approx 2$ para impedir la formación de BaCO_3 . A continuación se añaden 40 ml de $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,2 N (una cantidad en exceso) con lo que el ion sulfato precipita como BaSO_4 . Para asegurar la precipitación de todo el sulfato se deja hirviendo unos minutos más y se añaden unos ml más de la solución de BaCl_2 . Posteriormente se filtra la solución con un filtro 0.5 millipore[®] que retiene el BaSO_4 precipitado secándose en el horno a 100 °C, durante 12 horas, eliminando totalmente los restos de agua.

Para la obtención de CO_2 y SO_2 a partir del BaSO_4 se utilizó la metodología utilizada en el LODYC, basada en los métodos de Longinelli y Craig (1967) para el oxígeno y Filly et al. (1975) para el azufre. Con este método se obtiene primero el CO_2 para el análisis de $\delta^{18}\text{O}$, posteriormente y a partir de los restos obtenidos en el primer proceso, se obtiene el SO_2 necesario para el análisis de $\delta^{34}\text{S}$. La muestra (BaSO_4) se mezcla con grafito espectroscópicamente puro mantenido previamente durante 12 horas en un horno a 100 °C para eliminar la humedad. La mezcla se realiza en una proporción 1:1, y tras homogeneizarlo en un mortero de ágata, la muestra está preparada para la extracción del CO_2 .

El diseño básico de la línea de extracción de CO_2 puede verse en la figura 2-7. Unos 20 mg de mezcla muestra/grafito se introducen en una naveta de platino la cual ha sido previamente calentada con un soplete para eliminar cualquier tipo de impureza o humedad. La naveta cargada se coloca suspendida entre dos electrodos de platino, se cierra el horno que contiene la naveta se aplica un vacío a toda la línea que es comprobado con dos medidores de presión tipo Pirani[®]. La muestra se calienta a unos 200 °C durante dos horas, durante este tiempo se alcanza el vacío apropiado y cualquier resto de humedad o materia orgánica de la muestra es eliminado. Transcurridas las dos horas se cierra la válvula n°2 (figura 2-7) y se introduce una trampa de N_2 líquido bajo la cámara de descarga eléctrica (figura 2-7, 6), progresivamente se aumenta la temperatura incrementando el potencial que circula entre los electrodos. Gracias a los medidores de presión puede observarse el momento que se empieza a verificar la reacción a unos 1200 °C.



Al alcanzarse una presión de aproximadamente $5 \cdot 10^{-2}$ atm se activa la cámara de reacción (figura 2-7, 6) con una descarga eléctrica que fuerza la transformación de CO en CO_2 . El CO

es incondensable y permanece en la cámara mientras el CO₂ obtenido es atrapado por la trampa fría; esta descarga se mantiene hasta que prácticamente todo el CO se ha transformado en CO₂. Posteriormente se limpia la línea de incondensables y se atrapa el CO₂ en el portamuestras (figura 2-7, 4).

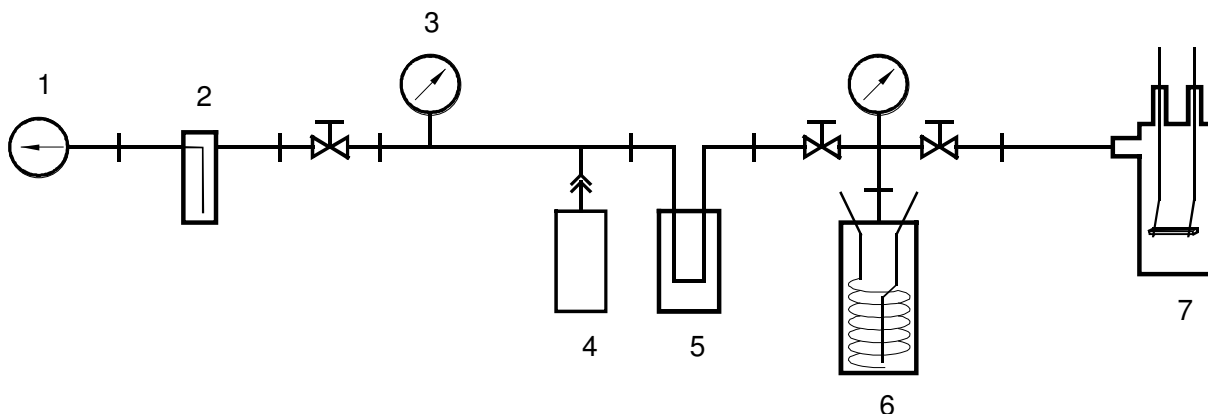
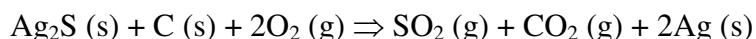


Figura 2-7.- Esquema de la línea de extracción de CO₂ del LODYC basada en el método de Longinelli y Craig (1967). 1) Conexión a la bomba de vacío, 2) trampa fría de N₂ (1), 3) medidor de presión Pirani®, 4) extracción de muestra, 5) trampa fría para atrapar CO₂, 6) cámara de descarga eléctrica para transformación de CO a CO₂, 7) Horno de reacción donde se sitúa la muestra dentro de una naveta suspendida entre los electrodos.

El resto de BaS obtenido en la línea de CO₂ se vierte en un vaso de precipitados con 30 ml de una solución de AgNO₃, obteniéndose Ag₂S que se utilizará en la línea de extracción de SO₂ (figura 2-8). Una vez el Ag₂S se ha lavado con agua destilada y secado en un horno a 100 °C. El Ag₂S así obtenido y dentro de una naveta de molibdeno, se introduce en un tubo de cuarzo (figura 2-8, 7). El tubo de cuarzo se monta con el resto de la línea, haciendo vacío para eliminar el aire. Tras alcanzar el vacío adecuado se vuelve a cerrar la válvula situada después de filtro (figura 2-8, 6) y se introduce una cantidad controlada de O₂ puro desde una botella a presión. Con un soplete se calienta el tubo de cuarzo provocando la combustión total del Ag₂S:



Diferentes trampas de CO₂ (s), N₂ (l) e isopropano sirven para purificar el SO₂, eliminando el H₂O y el CO₂ que se genera en el proceso.

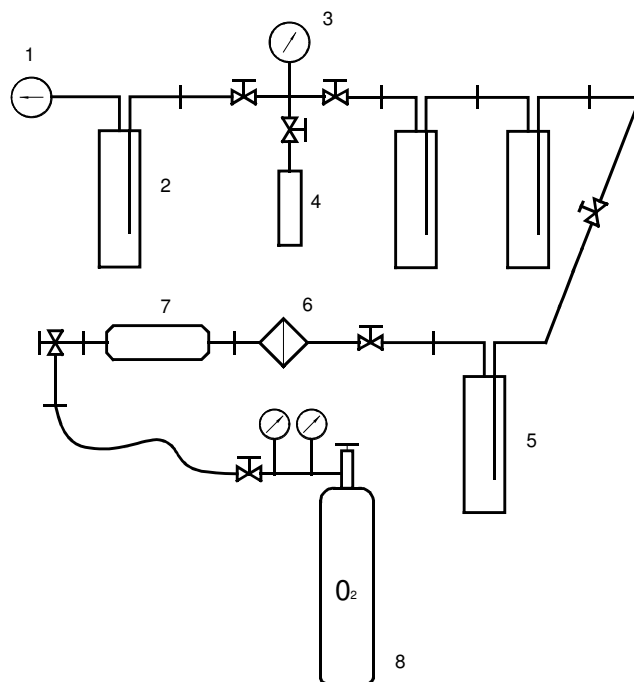


Figura 2-8. Esquema de la línea de extracción de SO₂ usada en el LODYC basada en el método de Filly et al. (1975). 1) Conexión a la bomba de vacío, 2) trampa fría de N₂ (l), 3) medidor de presión Pirani®, 4) extracción de muestra, 5) trampa fría de CO₂ (s) para atrapar restos de H₂O, 6) filtro para evitar la entrada de partículas sólidas desde el tubo de cuarzo al resto de la línea, 7) tubo de cuarzo donde se efectúa la combustión de la muestra calentando externamente con un soplete, 8) botella de O₂ (g) para suministrar el O₂ necesario para la combustión.

Las muestras de CO₂ (g) y SO₂ (g) obtenidas han sido analizadas con un espectrómetro de triple colector Isogas® Sira 9. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ fueron transformados de la escala PDB (Belemnite de la Fm. Pee Dee) a SMOW mediante la relación $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.0412 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 41.2$ (Friedman y O'Neil, 1977).

2.3. Simulación numérica de escenarios de evaporación

El desarrollo de programas de ordenador capaces de calcular la evolución de solutos y predecir la formación de secuencias minerales, ha permitido la simulación de los procesos de evaporación-precipitación que tienen lugar en las cuencas evaporíticas. La modelización en cuencas evaporíticas permite comparar los datos experimentales obtenidos en el campo y mediante las diferentes técnicas analíticas descritas en este capítulo con los datos calculados. Mediante la comparación de datos experimentales y calculados se pueden acotar parámetros que sirven para describir la evolución general de la cuenca.

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para identificar cuantitativamente los diferentes procesos que afectan la evolución geoquímica de una cuenca evaporítica. Esta metodología se basa principalmente en el análisis sistemático de los solutos contenidos en las inclusiones fluidas primarias en halita, determinaciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en sulfatos primarios precipitados y la utilización de un programa de ordenador que simula la evolución hidrológica de una cuenca abierta y el cálculo termodinámico de la solubilidad de los diferentes minerales evaporíticos. La comparación de las predicciones con la evolución de

solutos y composiciones isotópicas observadas se utiliza para restringir los diferentes procesos que tienen lugar en la cuenca y para deducir la composición isotópica del sulfato disuelto en el agua oceánica.

2.3.1. Funcionamiento del modelo

La evolución geoquímica de la cuenca evaporítica se simula usando el modelo conceptual de cuenca abierta (figura 2-9), propuesto por Sanford y Wood (1991) y descrito en García-Veigas (1993); Ayora et al.(1994a; 1994b;1995). El principio fundamental del cálculo es la conservación del volumen de la salmuera:

$$\frac{dV}{dt} = Q_{SW} + Q_{RW} + Q_{HW} - Q_L - Q_E \quad (1)$$

y la conservación de la masa de cada soluto **i** :

$$\frac{d(Vc_i)}{dt} = Q_{SW}c_{SW} + Q_{RW}c_{RW} + Q_{HW}c_{HW} - Q_Lc_i - \sum_{j=1}^{N_M} v_{ji} \frac{dm_j}{dt} \quad i=1,\dots,N_c \quad (2)$$

donde:

c_i , es la concentración (mol/L) de los **i** solutos de la cuenca rellena con **V** litros de agua. **Q_{SW}** y **Q_{RW}**, son las entradas de agua (L/unidad tiempo) desde el mar y continente (ríos y aguas subterráneas).

Q_{HW}, es la entrada de agua continental (de escorrentía o subterránea) que recicla evaporíticas previamente formadas en la misma cuenca.

Q_E, es la salida del sistema debido a evaporación.

Q_L, es la salida debida a reflujos hacia el mar o filtración hacia acuíferos.

c_{SW}, **c_{RW}**, **c_{HW}**, son las concentraciones (mol/L) de las diferentes aguas que entran a la cuenca.

m_j, es la masa del mineral **j** formado (mol mineral/unidad tiempo).

v_{ji}, es el coeficiente estequiométrico del soluto **i** en el mineral **j**.

N_c, es el número de solutos.

N_M, el número de minerales presentes en el sistema.

El último término en la ecuación 2 representa la masa total de solutos (mol/unidad de tiempo) precipitados como fases minerales. El modelo asume proporciones variables de **Q_{SW}**, **Q_{RW}**, **Q_{HW}** y **Q_L** mientras la composición del agua de mar y/o continental (**c_{SW}**, **c_{RW}**, **c_{HW}**) se considera constante. Los valores de **c_{SW}** pertenecen a una media de composiciones de agua marina (Holland et al., 1986), los valores de **c_{RW}** y **c_{HW}** pueden ser diferentes según la cuenca estudiada.

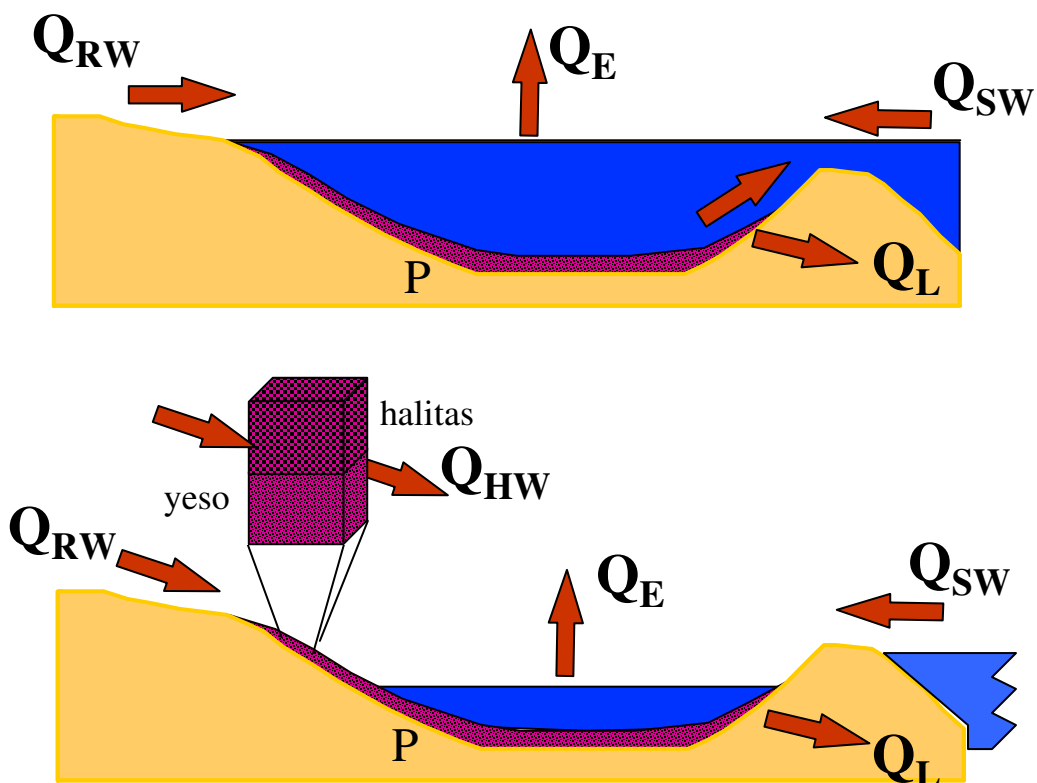


Figura 2-9. Esquema del modelo conceptual de cuenca abierta propuesto por (Sanford y Wood, 1991). En el primer dibujo se muestra una cuenca abierta con comunicación marina continua. En el segundo dibujo puede verse una situación de desconexión del mar en el que se produce la erosión de evaporitas previamente formadas.

El reciclaje de evaporitas (Q_{HW} c_{HW}) se ha considerado, durante la sedimentación de halitas y en estadios más avanzados de evaporación. El reciclaje puede jugar un papel determinante en la evolución de algunas cuencas debido a la importante mezcla de aportes con composiciones isotópicas diferenciadas. La mezcla puede deberse al reciclaje de evaporitas precipitadas en estados de evaporación menos avanzados de la misma cuenca o del reciclaje de evaporitas de edades diferenciadas. Dicho reciclaje y mezcla unido al fraccionamiento isotópico entre los minerales y la salmuera, puede modificar los valores de $\delta^{34}S$ y $\delta^{18}O$, por esta razón el reciclaje posee gran interés.

La termodinámica del equilibrio químico se usa para calcular la cantidad de cada una de las fases precipitadas así como la concentración de solutos en las salmueras. Se establece un sistema de N_C ecuaciones de balance de masas y N_M ecuaciones de ley de acción de masas. El modelo utilizado para describir el comportamiento termodinámico de iones en soluciones muy concentradas se basa en el modelo de interacción de Pitzer. Los parámetros termodinámicos y los productos de solubilidad a 25 °C se obtuvieron de Harvie et al. (1984). Los detalles del desarrollo y solución de las ecuaciones están explicados en Ayora et al. (1994b).

La masa de mineral precipitado, se transforma en metros de sedimento por unidad de superficie, usando el volumen molar de los diferentes minerales. Con objeto de comparar con el registro geológico se asume una porosidad cero. Los cálculos están normalizados para una profundidad de la salmuera de 1 m. De esta forma se pueden calcular los metros de mineral precipitado multiplicando el resultado del cálculo para un metro por la profundidad de la salmuera. Esta profundidad representa el agua directamente responsable del proceso de

evaporación/precipitación y se denomina profundidad efectiva. La profundidad real de agua en la cuenca puede ser igual o mayor pero no puede deducirse del modelo. Generalmente las texturas encontradas en las evaporitas y criterios estratigráficos son los indicadores utilizados para deducir, cuando ello es posible, la profundidad aproximada en la cuenca.

Los valores $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del sulfato disuelto en la salmuera se calculan usando las restricciones de las ecuaciones de balance de masas 1 y 2:

$$\frac{d(Vc_B\delta^{34}\text{S}_B)}{dt} = Q_{\text{SW}}c_{\text{SW}}\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} + Q_{\text{RW}}c_{\text{RW}}\delta^{34}\text{S}_{\text{RW}} + Q_{\text{HW}}c_{\text{HW}}\delta^{34}\text{S}_{\text{HW}} - Q_{\text{L}}c_{\text{B}}\delta^{34}\text{S}_B - \sum_{j=1}^{N_{\text{M}}} v_j \frac{d(m_j\delta^{34}\text{S}_j)}{dt} \quad (3)$$

donde:

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{RW}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{HW}}$ y $\delta^{34}\text{S}_B$, son las composiciones isotópicas de los sulfatos en el agua de mar, continental, agua del reciclado de evaporitas previamente formadas y la salmuera de la cuenca.

Del mismo modo para los valores de $\delta^{18}\text{O}$ se obtienen ecuaciones equivalentes.

2.3.2. Situación de estado estacionario

Como se discute en detalle en Sanford y Wood (1991), el único mecanismo razonable para acumular espesores significativos de evaporitas es la evolución de la cuenca bajo condiciones de estado estacionario. Es decir, masa constante de cada soluto en la cuenca, volumen constante y concentración de solutos en la salmuera constante. En esta situación los cambios de una a otra litología se deben a variaciones en el grado de restricción de la cuenca. La restricción de la cuenca puede describirse fácilmente con el índice de restricción (relación de fuga), es decir, la relación entre las salidas y entradas totales de la cuenca, $Q_{\text{L}}/Q_{\text{I}}$, donde Q_{L} son las pérdidas o fugas del sistema y $Q_{\text{I}} = Q_{\text{SW}} + Q_{\text{RW}} + Q_{\text{HW}}$ o entradas al sistema.

El valor del índice de restricción varía de 0, en una cuenca completamente cerrada, donde la cantidad de solutos en la salmuera incrementaría indefinidamente si no hubiese precipitación, a 1 para el océano abierto, donde los solutos que entran en la cuenca se dispersan en la masa del océano considerado como un reservorio prácticamente infinito (figura 2-10). Para cualquier valor de $Q_{\text{L}}/Q_{\text{I}}$ se alcanza, transcurrido cierto tiempo, un estado estacionario. Una vez alcanzado un estado estacionario no se producirán cambios en la precipitación a no ser que exista una variación del grado de restricción. No solo la litología y las concentraciones de solutos permanecen invariables en cada estado estacionario, también la composición isotópica de los sulfatos permanece constante (figura 2-11). Esto se comprueba en algunas de las grandes secuencias halíticas precipitadas, que pueden tener espesores de cientos de metros, y cuya composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) se ha comprobado que es constante durante grandes espesores de las mismas. Ello sucede, por ejemplo, en las secuencias de la cuenca Surpirenaica, cuenca Precarpática, cuenca Mediterránea (Messiniense). Gracias a este hecho se puede deducir información sobre la composición isotópica del agua a partir de la que precipitó la secuencia evaporítica.

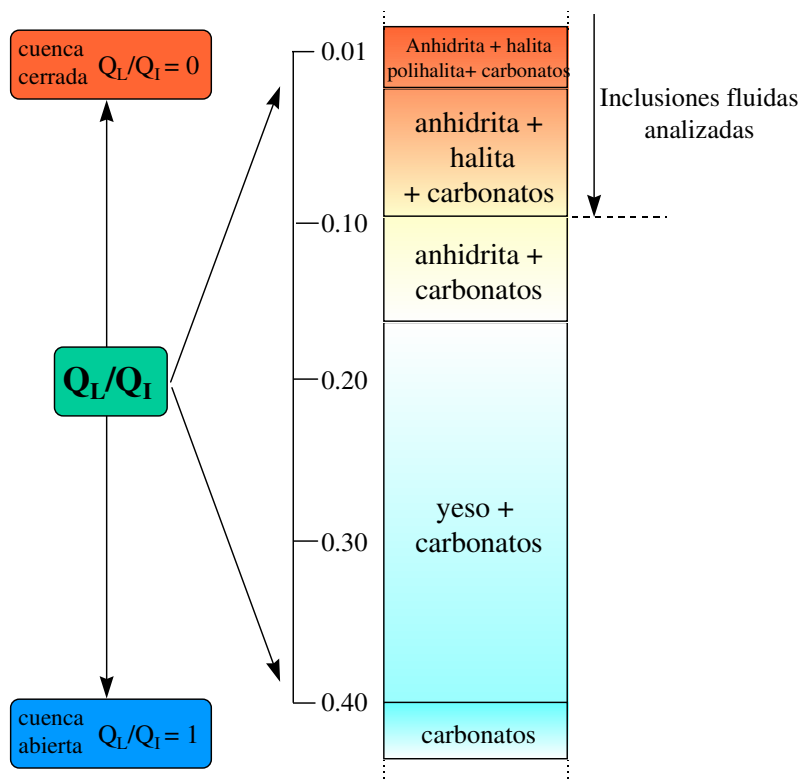


Figura 2-10. Relación entre el índice de restricción (Q_L/Q_I) y la paragénesis formada.

Las variaciones del estado estacionario en las cuencas evaporíticas se reflejan en la evolución isotópica, de forma que un cierre de la cuenca con respecto al mar produce un efecto reservorio en la evolución isotópica del sulfato, cuyos aportes se ven restringidos por la menor entrada de dicho anión desde el mar y por la precipitación de fases como la anhidrita. La incorporación preferente de isótopos pesados durante la cristalización de la anhidrita provoca el aligeramiento de las composiciones isotópicas de los sulfatos precipitados antes de alcanzarse nuevamente un estado estacionario. Por el contrario una mayor comunicación con aportes marinos provocaría un ligero enriquecimiento. Indiferente de que se produzca el cierre o apertura de la cuenca alcanzado de nuevo el estado estacionario, y si no se producen nuevos cambios en la restricción, los valores isotópicos permanecerán constantes. Este comportamiento se puede observar para diferentes casos en la figura 2-11. Escogiendo una de las evoluciones representadas (línea punteada fina) se parte de una cuenca con agua de composición marina que sufre una restricción ($Q_L/Q_I = 0.13$), puede verse el descenso inicial de la $\delta^{18}O$ hasta llegar a un estado estacionario que no variaría si no se cambia su índice de restricción. El aumento de la restricción a ($Q_L/Q_I = 0.01$) supone un nuevo descenso en la composición isotópica del sulfato precipitado que de nuevo alcanza un estado estacionario.

En el caso de una cuenca cerrada sin aportes que compensen la evaporación se registraría un continuo descenso en las composiciones isotópicas al progresar la evaporación, eso sin tener en cuenta que tan sólo podría formarse un espesor muy limitado de minerales debido al corte en el aporte de solutos procedente del mar o del continente. A modo de ejemplo, la evaporación teórica de una columna de agua marina de 1000 m en una cuenca cerrada produciría la precipitación de sólo unos 20 m de sales, de los que 12 m serían halita (Braitsch, 1971).

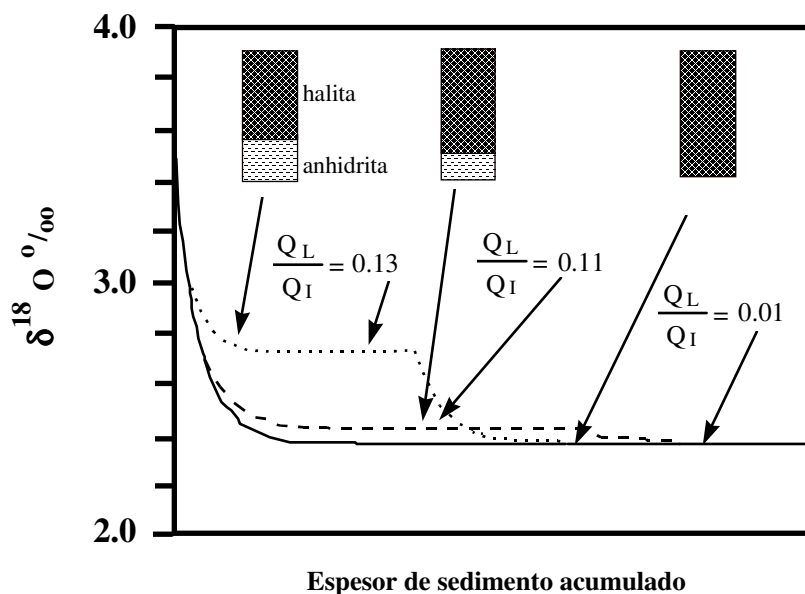


Figura 2-11. Variación litológica y de composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) con la variación del índice de restricción Q_L/Q_I . Los cambios bruscos de pendiente en las líneas punteadas representan la ruptura del estado estacionario y el cambio al índice de restricción menor ($Q_L/Q_I = 0.01$) (cuenca más cerrada).

Si se mantiene constante la composición química isotópica de la salmuera (estado estacionario) el primer término de la ecuación de balance de masas 3 se anula y se obtiene la siguiente expresión:

$$\delta^{34}\text{S}_B = \frac{Q_{\text{SW}}c_{\text{SW}}\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} + Q_{\text{RW}}c_{\text{RW}}\delta^{34}\text{S}_{\text{RW}} + Q_{\text{HW}}c_{\text{HW}}\delta^{34}\text{S}_{\text{HW}} - Q_{\text{L}}c_{\text{B}}\delta^{34}\text{S}_{\text{B}} - \sum_{j=1}^{N_M} v_j \Delta_j \frac{dm_j}{dt}}{Q_{\text{SW}}c_{\text{SW}} + Q_{\text{RW}}c_{\text{RW}} + Q_{\text{HW}}c_{\text{HW}} - Q_{\text{L}}c_{\text{B}}}$$

(4)

donde:

Δ_j , es el factor de enriquecimiento de los j sulfatos ($\delta^{34}\text{S}_j - \delta^{34}\text{S}_B$). A no ser que estemos en estados de evaporación muy avanzados como en la precipitación de las sales potásicas, el factor de enriquecimiento (Δ) puede asumirse con seguridad como constante durante toda la evaporación e igual para todos los sulfatos precipitados. Siguiendo los datos de Thode y Monster (1965) y Lloyd (1968), consideramos valores para el enriquecimiento por precipitación de +1.65‰ para $\delta^{34}\text{S}$ y +3.5‰ para $\delta^{18}\text{O}$.

Así, asumiendo un único y constante factor de enriquecimiento Δ y sustituyendo a partir de la ecuación 4, se obtiene la siguiente expresión para la composición isotópica del sulfato muestreado:

$$\delta^{34}\text{S}_j = \frac{Q_{\text{SW}}c_{\text{SW}}(\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} - \Delta) + Q_{\text{RW}}c_{\text{RW}}(\delta^{34}\text{S}_{\text{RW}} - \Delta) + Q_{\text{HW}}c_{\text{HW}}(\delta^{34}\text{S}_{\text{HW}} - \Delta) - Q_{\text{L}}c_{\text{B}}\Delta}{Q_{\text{SW}}c_{\text{SW}} + Q_{\text{RW}}c_{\text{RW}} + Q_{\text{HW}}c_{\text{HW}}}$$

(5)

donde: $\delta^{34}\text{S}_j$ es la composición isotópica de los sulfatos muestreados en diferentes secuencias y probados que son constantes.

En aquellos casos en los que se cumple que los aportes marinos son mucho más importantes que los continentales ($Q_{\text{SW}} c_{\text{SW}} \gg Q_{\text{RW}} c_{\text{RW}}$) se puede despreciar la influencia continental de forma que $Q_{\text{I}} = Q_{\text{SW}} = Q_{\text{E}} + Q_{\text{L}}$ obteniéndose a partir de la ecuación 5 la siguiente expresión:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{B}} + \Delta \underbrace{\left[1 - \frac{Q_{\text{L}} c_{\text{B}}}{Q_{\text{I}} c_{\text{SW}}} \right]}_{\psi} \quad (6)$$

Observando la ecuación 6 se ve que la composición isotópica del sulfato marino tanto para el azufre como para el oxígeno viene determinada por la composición isotópica de la salmuera ($\delta^{34}\text{S}_{\text{B}}$) más un factor de corrección que se denomina ψ . Este factor ψ depende del índice de restricción ($Q_{\text{L}}/Q_{\text{I}}$), de la concentración en sulfato de la salmuera, agua de mar y del fraccionamiento fase mineral-salmuera. En la figura 2-12 puede verse de forma gráfica la variación de ψ durante la evolución de la secuencia evaporítica.

La ecuación 6 permite deducir la composición isotópica del mar del que precipitó la secuencia halítica. Como se puede observar en la figura 2-10 los grados de restricción en los que puede precipitar halita son mucho mayores que para los yesos y anhidritas. Esto supone que los valores isotópicos de los sulfatos (yeso-anhidrita) precipitados antes de alcanzar la precipitación de la halita tienen un rango de composiciones isotópicas mayor que los de sulfatos precipitados entre halita. Además, el análisis de las inclusiones fluidas permite deducir el índice de restricción exacta durante la precipitación de halita, por lo que puede conocerse de modo preciso los efectos de la restricción en el comportamiento hidrológico de la cuenca.

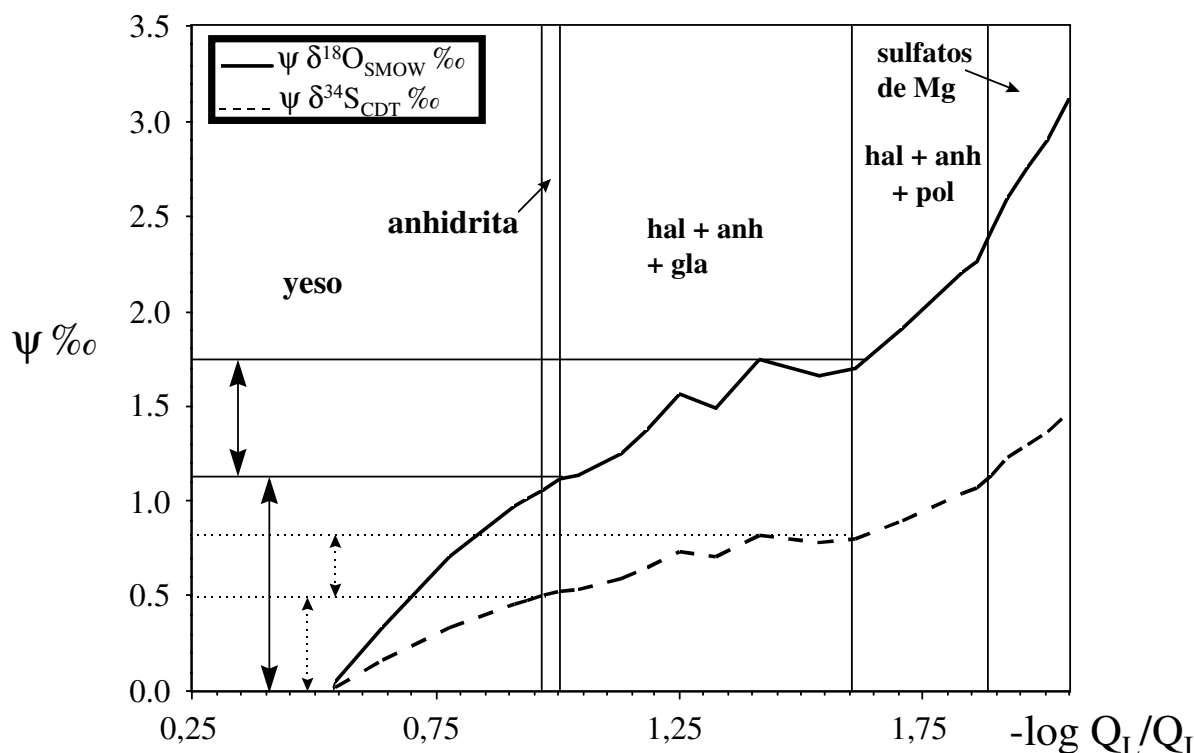


Figura 2-12. Factor de corrección ψ en función del índice de restricción de la cuenca para la evaporación de agua marina.

En el caso del azufre los errores para las deducciones de la composición isotópica del mar a partir de yeso y anhidrita pueden ser mayores de 0.5‰ , sin embargo para los valores deducidos a partir de los sulfatos intercalados entre halita son de aproximadamente 0.3‰ . Estos errores son más importantes en el caso del oxígeno donde pueden ser de 1‰ para yesos y anhidrita y 0.5‰ para sulfatos entre halita. Por lo tanto, la incertidumbre asociada al grado de restricción de la cuenca (ψ) es más importante que la debida a los análisis. Minimizando (ψ) a partir de tomar muestras de sulfato en halita, y afinando el valor de Q_L/Q_I mediante las inclusiones fluidas, se pueden afinar los valores de composición isotópica del sulfato disuelto en el mar siempre y cuando se cuente con análisis isotópicos precisos.

2.3.3. Estrategia de la modelización del medio evaporítico

La caracterización del medio evaporítico representa conocer las proporciones aproximadas de los aportes acuosos que se mezclaron en la cuenca para dar lugar a la secuencia mineral estudiada. Los cálculos numéricos tienen que ser capaces de reproducir los datos experimentales. Para ello y tras plantear diferentes escenarios de evaporación se comparan gráficamente la evolución calculada con los datos experimentales obtenidos de las I.F. La aproximación utilizada en este trabajo trata de acercarse gradualmente a la mayor coincidencia entre datos calculados y experimentales. Las hipótesis planteadas o escenarios de evaporación son, pues, validados o rechazados gracias a los datos experimentales.

A priori, conociendo la evolución de solutos de las I.F. y el comportamiento de los solutos mayoritarios durante la evaporación de agua marina, ya se podrían establecer escenarios de evaporación más semejantes a los reales. Sin embargo, resulta de gran interés plantear escenarios extremos de evaporación (100% marinos o continentales) para justificar

las diferentes proporciones de recarga en la evolución de la salmuera. Así, descartando escenarios de evaporación extremos y planteando nuevas mezclas, se llega a la que se considera solución más probable en la evolución de la salmuera y las proporciones de recarga.

En el gráfico 2-13 se resume la metodología utilizada en las cuencas estudiadas para determinar sus aportes principales y plantear un modelo evolutivo. El primer escenario propuesto es la evaporación de agua de mar de composición actual (Figura 2-13, A). La evolución de solutos calculada se compara con los análisis realizados. Si la comparación revela concentraciones muy diferentes se plantea el siguiente caso extremo, en el que los únicos aportes son de origen continental (Figura 2-13, B). Las aguas continentales pueden tener un rango de composiciones muy variables, por lo que en los primeros escenarios propuestos se utiliza un agua de composición promedio a nivel mundial a modo de aproximación (Meybeck, 1979), para posteriormente plantear escenarios con aguas continentales de composiciones variables (reciclaje de evaporitas previamente formadas, etc.) si es necesario.

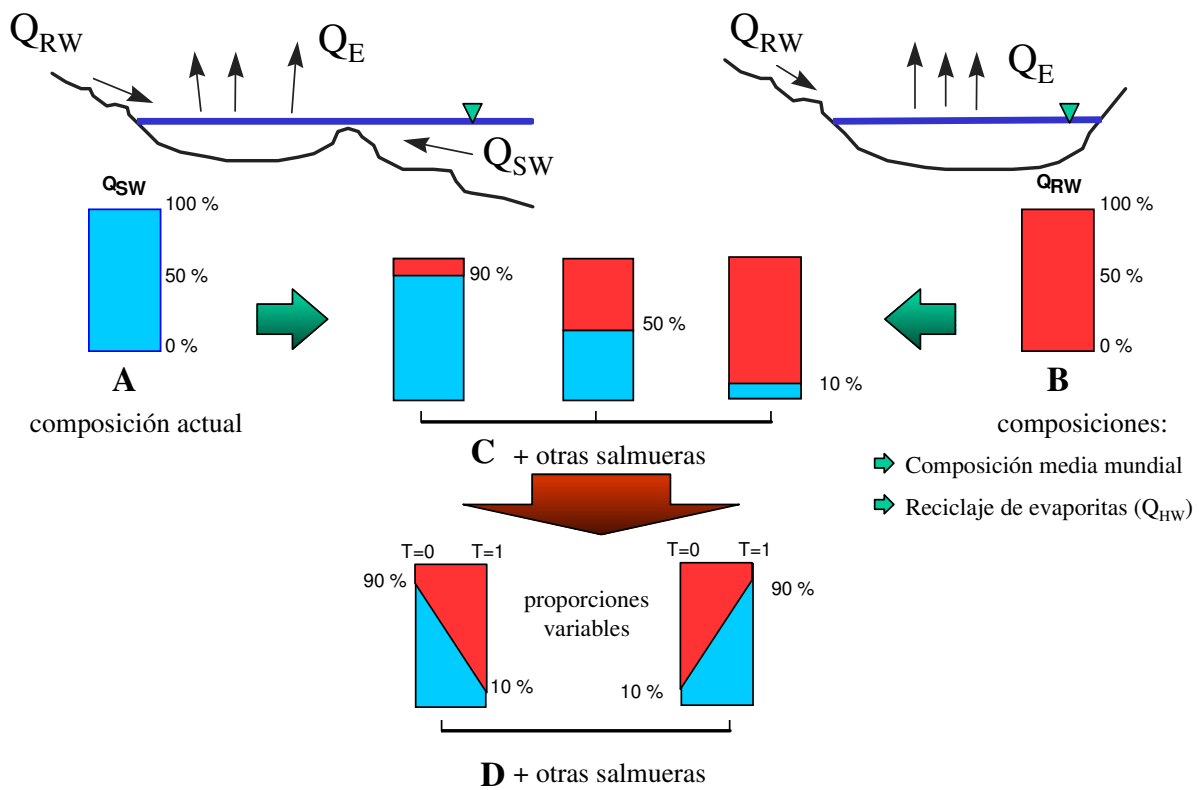


Figura 2-13. Diagrama con la secuencia de escenarios evaporíticos propuestos para obtener la evolución de la cuenca estudiada.

El fichero de instrucciones del programa que simula la evaporación (EVA) se puede ver en la tabla 2-6.

Tabla 2-6. Archivo con los datos de entrada del programa EVA.

```

0.10  !evarate(QE)= inflow water volume/total basin volume
0.50  !evaswini(QSW)= the max fraction of swater replacing evaporation at time=0
0.20  !evarwini(QRW)= id. continental water at time=0
0.30  !evahwini(QHW)= id. halite+calcite saturated continental water at time=0
0.50  !evaswfin(QSW)= the max fraction of swater replacing evaporations after nbasin
0.20  !evarwfin(QRW)= id. continental water after nbasin
0.30  !evahwfin(QHW)= id. halite+calcite saturated continental water after nbasin
0.0092 !evaca1(QCA)= id. CaCl2-rich hydrothermal brine
0.0092 !evaca2(QCA)= final id. CaCl2-rich hydrothermal brine
10    !niter1= number of iterations before print (=1/evarate)
7000  !nbasin= maximum number of evaporated basins
1     !mdepth= meters of brine in the basin
0.004 !xsea(QL)= the leakage replaced by sea water
0.00  !xriver(QL)= id. by continental water
0.0002 !xseamin= the end value of the xsea after nbasin evaporations
0.00  !xrivermin= the end value of the xriver after nbasin evaporations
10000 !xlimit= number of evaporated basins before xsea,xriver=0.0
10000 !firstclose= number of ev. basin when first time closes to sea
10000 !cicle= number of evaporated basins between two closures to sea
.0    !deltavolmax=fraction of basin volum to reduce/increase(-1. to +1.)
0.0   !tacum=initial thickness of sediment
0.0   !BACT= FRACTION OF SULFATE REDUCED/BASIN EVAPORATED
0.0   !DOLO= FRACTION OF MG LOST BY DOLOMITIZATION/BASIN EV.
0.0   !fraction of anhydrite being replaced by polyhalite
'initial water composition'
2.709 !Na (mol/kg)= initial brine composition
0.3311 !K
1.921 !Mg
0.0668 !Ca
6.550 !Cl
0.028 !SO4
0.54d-4 !CO3
3.20e-9 !H+
1.00 !H2O
100 !bromine content in ppm
21.05 !δ34S sulfate initial brine
10.53 !δ18O sulfate initial brine
'rw, sw, hw, CaCl2 compositions....

```

El programa EVA (FORTRAN) simula la evaporación normalizando los cálculos para una masa de agua de 1 kg, de forma que las variaciones en los índices de recarga (Q_{SW} , Q_{RW} , Q_{HW}) y restricción (Q_L) son fracciones de la unidad. En cada iteración la evaporación se simula mediante la introducción en el sistema de los solutos que contendría la masa de agua evaporada (Q_E), manteniendo de esta forma el volumen constante. El reemplazamiento de la masa evaporada puede ser por agua marina, continental o mezclas en diferentes proporciones. Las fugas del sistema se simulan quitando la cantidad de solutos que contiene una cantidad Q_L de salmuera y sustituyéndola por los aportes representados en la recarga. La tabla 2-6 muestra los datos necesarios para calcular el proceso de evaporación

2.3.3.1. Modelización con aportes marinos

El modelo simula la evaporación añadiendo a la salmuera los solutos que tendría un volumen de agua Q_{SW} igual al volumen Q_E evaporado, manteniendo el volumen total constante. Para una mejor comprensión conceptual del proceso simulado, se hablará de

entradas y salidas de aguas de la cuenca en las modelizaciones realizadas para éste y sucesivos capítulos.

La composición del agua de mar se considera fija y con la concentración en solutos mayoritarios de la tabla 2-7 (Holland et al., 1986). Esta composición se considera prácticamente constante durante el Fanerozoico (Holland et al., 1996) , si bien hay autores que proponen el cambio de composición en los océanos. Esta discusión se amplía en el capítulo 7.

Tabla 2-7. Composición química promedio del agua marina actual a 25 °C y 1 atmósfera de presión. Concentraciones en mol/kg H₂O, pH = 8.1, datos de Holland et al. (1986).

Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	CO ₃
0.484793	0.010575	0.055005	0.010656	0.565752	0.02926	0.000192

2.3.3.2. Modelización con aportes continentales

La concentración en solutos de las aguas continentales depende de la geología regional y del área de recarga del río o de las aguas subterráneas pudiendo ser, por ello, su composición muy variable (figura 2-14). Mediante el análisis de inclusiones fluidas no se puede conocer la concentración del agua continental que llegaba a la cuenca, pero sí cuantificar su influencia. Las aguas continentales son en la mayoría de los casos, varios órdenes de magnitud más diluidas que el agua de mar, por lo que su influencia es muy limitada y, generalmente, se reduce a retrasar la precipitación de la secuencia precipitada a partir del agua de mar. En algunas ocasiones, y debido a consideraciones paleogeográficas y geoquímicas, se sabe que parte, o la totalidad, de las aguas continentales que llegaban a la cuenca atravesaban formaciones evaporíticas preexistentes, disolviéndolas y aportando una cantidad de solutos importante. En esos casos su contribución sí puede tener gran influencia en la evolución general de la cuenca.

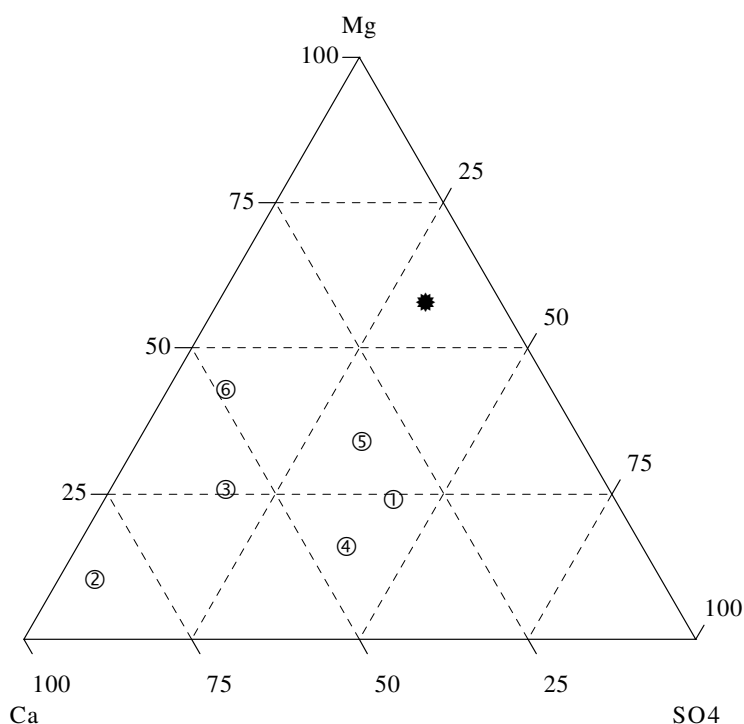
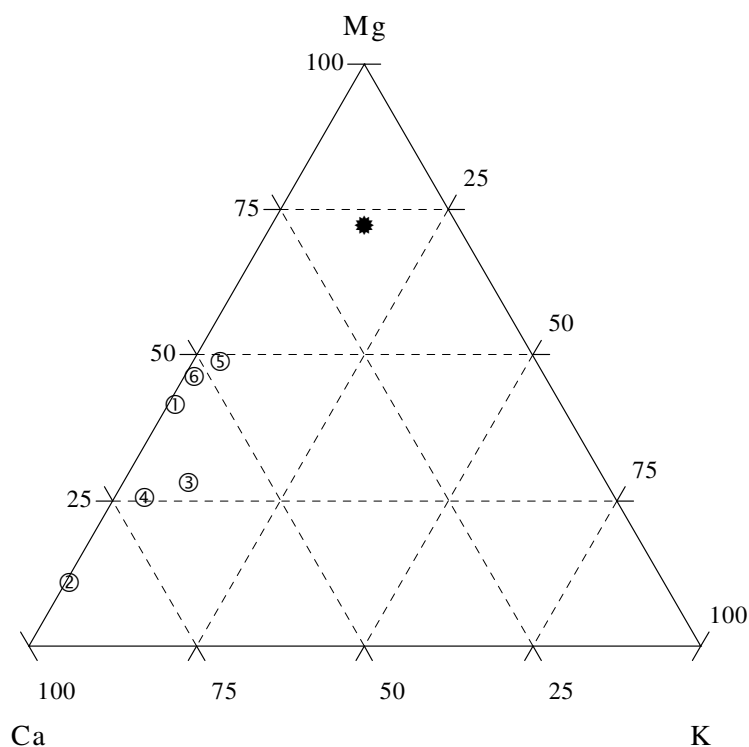


Figura 2-14. Relaciones entre K-Mg-Ca y Mg-Ca-SO₄, para diferentes aguas continentales. La estrella en ambas figuras representa el agua de mar. 1) Agua subterránea de los Monegros (Ayora, com. pers.), 2) Font de l'Alguaire (Vall d'Aran) (Freixas, com. pers.), 3) media mundial (Meybeck, 1979), 4) Río Grande (Hardie, 1990), 5) Río Guadalentín (MOPU, 1990), 6) Río Segura (MOPU, 1990).

En aquellos casos en los que el reciclaje se demuestra, se utilizan composiciones de aguas con mayor concentración de sulfatos, cloruros o de aquellos elementos necesarios. Generalmente estas composiciones corresponden a ejemplos actuales cuya concentración es

conocida. En la tabla 2-8 se detallan las composiciones de algunas de las aguas continentales utilizadas en las modelizaciones de esta memoria.

Tabla 2-8. Composiciones de las aguas continentales más relevantes usadas en esta memoria. (n.d.) concentración no determinada.

	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	CO ₃
Media de aguas superficiales continentales (Meybeck, 1979)	2.47·10 ⁻⁴	5.88·10 ⁻⁵	1.69·10 ⁻⁴	3.74·10 ⁻⁴	2.20·10 ⁻⁴	1.14·10 ⁻⁴	4.30·10 ⁻⁶
Río Segura (MOPU, 1990), mezcla de aguas.	1.78·10 ⁻³	5.11·10 ⁻⁵	1.44·10 ⁻³	1.62·10 ⁻³	1.86·10 ⁻³	2.91·10 ⁻⁴	1.98·10 ⁻³
Agua con área fuente evaporítica, Río Guadalentín (MOPU, 1990)	1.58·10 ⁻²	0.49·10 ⁻³	5.71·10 ⁻³	5.50·10 ⁻³	1.36·10 ⁻²	2.80·10 ⁻²	1.78·10 ⁻³
Font de l'Alguaire. Área montañosa con calizas devónicas, (Vall d'Aran) (Freixas comu. pers.)	7.39·10 ⁻⁵	4.09·10 ⁻⁵	6.58·10 ⁻⁵	5.39·10 ⁻⁴	1.02·10 ⁻⁵	3.54·10 ⁻⁵	5.80·10 ⁻⁴
Agua subterránea Monegros. Zona semidesértica con evaporitas en el subsuelo (Ayora, com. pers.)	1.65·10 ⁻³	3.10·10 ⁻⁴	1.16·10 ⁻²	1.60·10 ⁻²	2.39·10 ⁻³	2.09·10 ⁻²	1.48·10 ⁻⁶
Fuente hidrotermal (Dallol, Etiopía) (Gizaw, 1996)	3.240	0.133	4.279	0.536	5.111	3.0·10 ⁻³	1.3·10 ⁻²
Fuente hidrotermal Sdom (Mar Muerto) (Bentor, 1961)	1.220	0.462	1.937	1.051	7.899	3.4·10 ⁻²	n.d.

2.3.3.3. Modelización de la concentración de bromo en halita

Durante la evaporación de agua de mar, el bromo no precipita con ningún otro elemento para formar minerales propios, tan sólo es admitido, sustituyendo al Cl, durante la precipitación de halita y otros cloruros propios de estados de evaporación más avanzados (silvita, carnalita). Esta particularidad hace que sea su coeficiente de partición (C.P.), respecto a las diferentes especies precipitadas, lo que determine su aumento de concentración en la salmuera y en los cloruros precipitados (tabla 2-9).

Tabla 2-9. Coeficientes de partición del Br durante la precipitación de sales a partir de una salmuera con MgCl₂. Datos obtenidos de Braitsch (1971, pág. 135).

Mineral	Coeficiente de partición (CP): C.P. = $\frac{\% \text{ peso Br (mineral)}}{\% \text{ peso Br (solución)}}$
Halita (25 °C):	
- Al principio precipitación NaCl	0.14 (±0.01)
- Al principio precipitación de sulfatos de Na-Mg	0.073 (±0.004)
- Al principio precipitación de carnalita	0.073 (±0.004)
Silvita (25 °C) a partir de solución rica en MgCl ₂	0.73 (±0.04)
Carnalita (25 °C)	0.52 (±0.03)
Kainita (25 °C)	0.25 (±0.22)
Bischofita (25 °C)	0.66 (±0.03)

El comportamiento del bromo durante la evaporación ha hecho que su concentración en la halita sea uno de los indicadores geoquímicos clásicos en el estudio de las formaciones evaporíticas. Ha sido utilizado como indicador del origen marino o continental de las formaciones evaporíticas, para calcular el grado de evolución de una secuencia halítica, o como método de prospección en la búsqueda de potasa (Valyashko, 1956).

Sin embargo los perfiles teóricos de evolución de bromo obtenidos en laboratorio (Holser, 1966; McCaffrey et al., 1987) así como los reales obtenidos por la evaporación en medios naturales actuales (Valyashko, 1956; McCaffrey et al., 1987), parecen no coincidir en muchos casos con los obtenidos en el registro geológico. Véase como ejemplos la cuenca Precarpática (Badeniense) (Garlicki y Wiewiórka, 1981), cuenca central siciliana (Messiniense) (Rouchy, 1982; García-Veigas et al., 1995), cuenca de Delaware (Ochoa series, Pérmico) (Holser, 1966), etc. En otros casos las concentraciones están aparentemente en el rango esperado a partir de un medio marino, como en el caso de la cuenca de Mulhouse (Oligoceno) (ver capítulo 4).

En general, la evolución en la concentración de bromo es mucho más compleja de lo esperado en los perfiles teóricos. Algunos de los factores que pueden influir notablemente en la variación de la concentración de bromo son:

A) Mezcla de aguas. Durante la precipitación de las diferentes fases minerales se puede producir la entrada de aguas con concentraciones de bromo muy variables: entradas de agua de mar con concentraciones de Br inferiores a la de la salmuera concentrada; de aguas continentales, con concentraciones en Br muy bajas; de aguas procedentes del reciclaje de evaporitas previamente formadas (yeso, halita, potasa) cuyas concentraciones en bromo pueden ser muy elevadas; de aguas de origen hidrotermal con concentraciones variables de bromo, etc. La mezcla de todas o alguna de estas aguas en la cuenca puede afectar notablemente el contenido en bromo de la fases precipitadas.

B) Procesos diagenéticos o de cualquier otra naturaleza que supongan la disolución y posterior precipitación in situ o en otro lugar de cloruros. Estos procesos originan un descenso importante en la concentración de bromo y están controlados por los coeficientes de partición de la tabla 2-9. Como ejemplo, una halita cuya concentración de bromo original sea de 75-100 ppm tras un ciclo de disolución por aguas meteóricas y precipitación, puede perder gran parte de su contenido original en bromo dando concentraciones de 10-14 ppm. Si estos procesos se repiten la reducción en el bromo se acentúa.

En general, la evolución en la concentración de bromo puede servir para deducir y controlar procesos de mezclas y estado de evaporación, pero siempre bajo un estricto control petrográfico seleccionando, si es posible, texturas primarias y aplicando un control geoquímico utilizando otros indicadores como: composición de salmueras atrapadas en inclusiones fluidas primarias, evolución isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$, etc.

Los cálculos numéricos realizados en esta memoria permiten también utilizar el contenido en bromo como otro indicador más, y seguir su evolución bajo diferentes condiciones de evaporación, recarga y restricción de la cuenca, por lo que, salvo en el caso de alteraciones diagenéticas, se puede seguir la evolución del bromo durante la precipitación de la secuencia halítica.

En la figura 2-15 se comparan los datos de evolución en la concentración de bromo a partir de la evaporación de agua de mar (McCaffrey et al., 1987) con los datos calculados por el modelo. Como puede verse, para concentraciones de hasta 2 mol/kg H₂O de Mg la evolución es semejante. Es para valores superiores, coincidiendo con la evaporación artificial de las muestras, cuando los valores se apartan de la predicción del modelo.

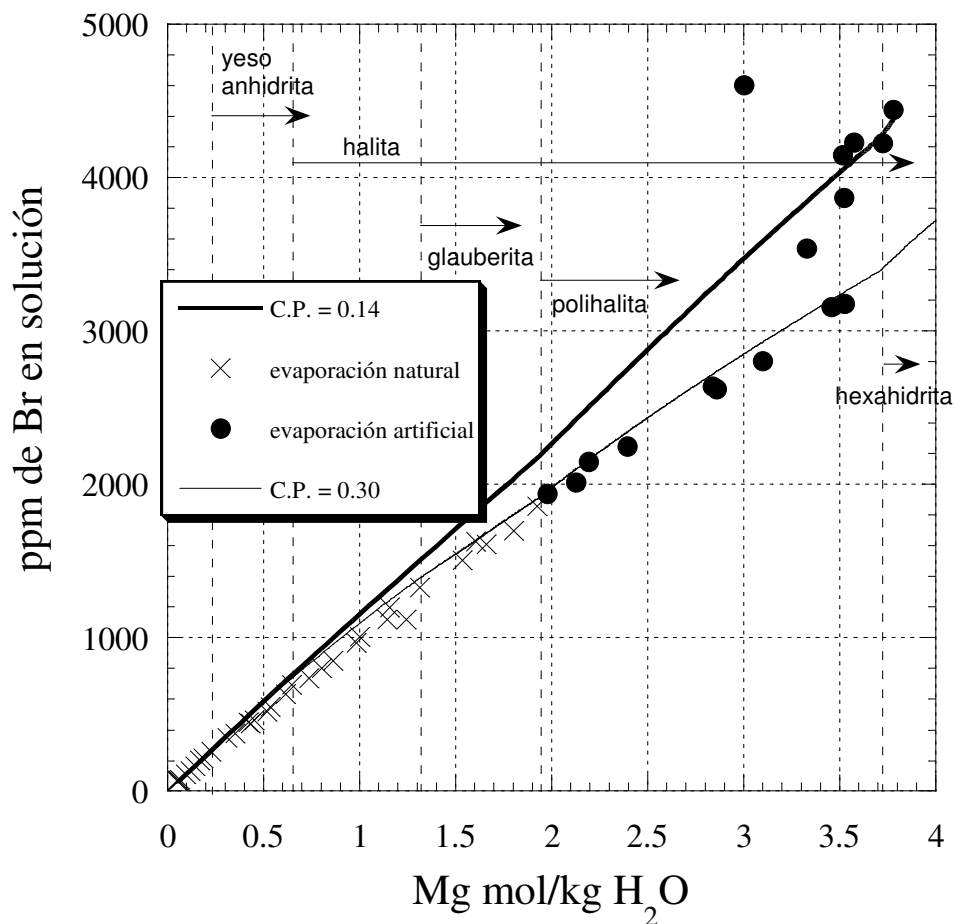


Figura 2-15. Evolución de la concentración de Br en disolución frente a Mg durante la evaporación de agua de mar. La línea continua gruesa representa los datos calculados para un coeficiente de partición de 0.14. La línea de trazo más fino corresponde a los datos calculados con un coeficiente de partición de 0.30. Las aspas corresponden a los datos de la evaporación natural de agua de mar y los puntos, a la continuación de la evaporación de forma artificial de las salmueras anteriores. Ambos datos experimentales corresponden a McCaffrey et al. (1987).

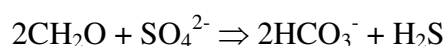
Si suponemos un coeficiente de partición mayor (C.P.= 0.30) se obtienen unos datos calculados ajustados a los datos experimentales. Sin embargo, este coeficiente significaría que la halita precipitada, a partir de dichas soluciones, tendría concentraciones de Br mucho mayores (del orden de 200-300 ppm más) que las encontradas en halitas de origen marino. Así, las desviaciones entre calculado y experimental para estados de evaporación avanzados podrían ser debidas a una mayor influencia de la temperatura en la partición, a variaciones de la misma según avanza la evaporación o incluso a errores experimentales. A pesar de los problemas planteados, la comparación de datos calculados y experimentales para el Br constituye una herramienta más en el estudio de las secuencias evaporíticas.

2.3.3.4. Modelización de los mecanismos de disminución en la concentración de sulfato en las salmueras

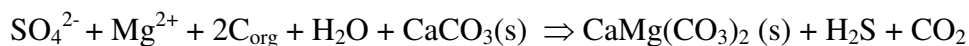
En este capítulo sólo se describe brevemente como los cálculos numéricos simulan estos procesos. La justificación de su utilización, sus consecuencias etc., se encuentra detallada para diferentes ejemplos en los capítulos 3 y 4.

2.3.3.4.1. Reducción bacteriana

Existen diferentes organismos capaces de reducir la concentración de sulfato. Sin embargo, los más importantes desde un punto de vista geológico son las bacterias pertenecientes al género *Desulfovibrio*. Estas bacterias se desarrollan en un rango amplio de condiciones anaeróbicas, incluyendo salmueras hipersalinas. Sus necesidades metabólicas son cubiertas por la oxidación de materia orgánica y la reducción del SO_4 mediante reacciones del tipo:



manteniendo el balance de cargas, el HCO_3^- producido se combina con Ca y Mg para formar carbonatos. Así se puede proponer otra reacción, por la cual se rigen los cálculos numéricos de sulfato-reducción en los modelos:

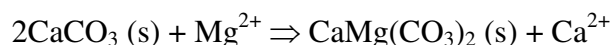


Donde el H_2S producido puede transferirse a la atmósfera o precipitar como sulfuros.

2.3.3.4.2. Dolomitización de carbonatos

Otra de las hipótesis planteadas para justificar la falta de sulfato es la posible dolomitización interna de carbonatos formados en la cuenca en estados preevaporíticos de la misma, por ejemplo, carbonatos de plataforma cinturones arrecifales y estromatolitos. También, y para algunas cuencas, se plantea la posibilidad, más difícil de demostrar geológicamente, de la dolomitización de carbonatos preexistentes en subcuencas marinas previas a la evaporación, por ejemplo en la cuenca surpirenaica del Eoceno la presencia de los mantos alóctonos pirenaicos con calizas devónicas, jurásicas y cretácicas, susceptibles de dolomitización por aguas marinas que sirvieran de recarga para la cuenca evaporítica.

Los cálculos numéricos utilizados pueden simular la dolomitización tanto interna, dentro de la propia cuenca, como externa, mediante la entrada de aguas modificadas por la dolomitización fuera de la cuenca. Para ambos casos la reacción que gobierna este proceso es:



La simulación del proceso se realiza sustituyendo en la salmuera una cantidad de Mg por Ca según avanza la evaporación.

2.3.3.4.3. Entrada de salmueras ricas en CaCl_2

La presencia de una salmuera rica en CaCl_2 se simula como la entrada (Q_{CA}) de una solución 1 mol/kg de CaCl_2 externa a la cuenca. En alguno de los ejemplos utilizados (capítulo 4) en cuencas en las que se ha comprobado la presencia de este tipo de salmueras, se utiliza la composición de ejemplos reales como las del mar Muerto o de la cuenca de Danakil (Eritrea).

2.4. Conclusiones

- Cryo-SEM-EDS es una técnica bien adaptada al análisis cuantitativo de solutos mayoritarios en inclusiones fluidas. Las concentraciones absolutas Cryo-SEM-EDS y relativas LA-ICP-MS para Mg y K son del mismo orden de magnitud y sus desviaciones se solapan a escala de 1σ . En el caso del Ca, tanto para valores experimentales como calculados se alcanza el mismo rango de desviaciones. Cryo-SEM-EDS y LA-ICP-MS son así dos técnicas complementarias que permiten el análisis cuantitativo de elementos mayoritarios y traza presentes en las inclusiones fluidas.
- Los modelos de cuenca abierta, con conservación del volumen de la salmuera y masa de cada soluto son capaces de reproducir la evolución de las salmueras de la cuenca así como de las paragénesis minerales sus, potencias así como las proporciones de minerales precipitados.
- La introducción de la composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) en los modelos numéricos permite predecir la evolución isotópica en diferentes escenarios. La comparación de cálculos teóricos y análisis experimentales del mismo modo que con las concentraciones de las salmueras en las inclusiones fluidas, permite definir un modelo de evolución isotópica de la cuenca estudiada que tiene que ser compatible con el modelo obtenido a partir de la evolución de salmueras.
- La estabilidad en las composiciones isotópicas a lo largo de la precipitación de parte de algunas secuencias halíticas de origen principalmente marino permitirá deducir la composición isotópica del sulfato oceánico. A partir del análisis de inclusiones fluidas se deduce el grado de restricción de la cuenca durante la precipitación de la halita así como las proporciones de recarga de la misma. Ésto permitirá aplicar un factor de corrección (ψ) debido al grado de restricción de la cuenca, y aproximarse más a la composición isotópica del océano.