

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

Dionisio Ignacio Cendón Sevilla



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0. Spain License.**



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

Dionisio Ignacio Cendón Sevilla

FACULTAD DE GEOLOGIA
Departamento de Cristalografía, Mineralogía
y Depósitos Minerales

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
"JAUME ALMERA" - CSIC

DIRECTORES DE LA TESIS:

Dr. Juan José Pueyo Mur
Dr. Carlos Ayora Ibáñez.

Barcelona, 1999

1. INTRODUCCIÓN

El trabajo que a continuación se presenta, se ha desarrollado en el marco del proyecto de investigación DGICYT PB93-0165 titulado, “Evolución de la composición isotópica del sulfato disuelto en el océano durante el Terciario”, llevado a cabo en el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (IJA, CSIC) y en el Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica de la Universitat de Barcelona (UB).

Los depósitos evaporíticos han suscitado durante este último siglo grandes controversias que han dado lugar a diversas teorías sobre su génesis. Desde los primeros estudios modernos (Usiglio, 1849; Van't Hoff, 1912) se ha relacionado la precipitación de la mayoría de las formaciones evaporíticas con un origen marino. Sin embargo, al comparar algunas de las evaporíticas del registro geológico con la paragénesis mineral esperada de la evaporación de agua marina actual, existen contradicciones evidentes que han propiciado diferentes interpretaciones.

El término cuenca evaporítica, lleva asociado unas condiciones fisico-químicas, climáticas y geológicas especiales. Para que precipite una formación evaporítica importante, se requiere la intensa evaporación de una masa de agua, que se concentren los solutos, superando los diferentes productos de solubilidad de las especies minerales disueltas, y que el aporte de solutos a la cuenca compense la pérdida de los mismos por precipitación. Por lo general, las condiciones climáticas que permitirán el desarrollo de una intensa evaporación suelen darse en zonas áridas, latitudes tropicales, subtropicales o climas templados cálidos. Para la formación de grandes secuencias es necesario, además, un emplazamiento geológico adecuado. Generalmente estos emplazamientos óptimos, donde se acumularon las mayores secuencias conocidas, se generan en zonas tectónicamente activas como zonas de *rift*, cuencas tipo *strike-slip*, antepaís, etc.

También existen discrepancias a la hora de clasificar las cuencas evaporíticas, si bien, como norma general se pueden clasificar según la fuente principal de solutos primarios. En ocasiones la secuencia ha sufrido procesos de alteración, que han borrado totalmente su quimismo original. En estos casos se ha de manifestar su condición de secuencias de evaporitas secundarias. En las secuencias de evaporitas primarias, en las que el océano ha constituido la fuente principal de solutos, no siempre la mayoría de los aportes de aguas son, volumétricamente, marinos. Por otra parte, algunas aguas continentales pueden llevar suficientes solutos como para precipitar importantes secuencias evaporíticas. En general existe una tendencia histórica a asociar evaporitas marinas con paragénesis del tipo yeso, halita y potasa, lo cual no es siempre cierto y puede llevar en muchos casos a errores importantes.

Debido a la indiscutible influencia marina en muchas de las cuencas evaporíticas, las formaciones evaporíticas marinas constituyen los materiales más importantes para la reconstrucción de la historia geológica del agua del océano (Holland, 1972). La obtención de información sobre el quimismo de los océanos antiguos y su comportamiento, es de vital importancia para afinar la evaluación y modelización de cambios climáticos y del comportamiento global de la atmósfera. A pesar de la valiosa información que puede deducirse de las formaciones evaporíticas sobre la evolución de las cuencas en las que se generaron, no todas son adecuadas para la obtención de conclusiones globales sobre los océanos. En este trabajo se mostrará cómo un estudio detallado de las secuencias evaporíticas

desde el punto de vista de diferentes disciplinas (sedimentología, mineralogía, petrología, hidrogeología y especialmente geoquímica), es la metodología adecuada para comprender y cuantificar la naturaleza y origen de las salmueras que aportan los solutos necesarios para la precipitación mineral, así como los procesos geoquímicos que tienen lugar durante la evolución de la cuenca.

La discusión sobre el origen marino o no marino de las evaporitas queda superada al cuantificarse numéricamente las proporciones de recarga de las cuencas. De esta forma se ve como cuencas, que inicialmente contienen salmueras originadas por evaporación de agua marina, pueden evolucionar hidrológicamente hacia recargas principalmente continentales, a medida que las condiciones geológicas y la restricción de la cuenca varían. Todas las cuencas muestran aportes de salmueras condicionados por la geología regional que pueden influir en la evolución general de la cuenca de una manera más o menos importante según la proporción de solutos de origen diferenciado (marino, continental, hidrotermal, etc.) que llega a la cuenca. Dichas cuencas podrán ser llamadas continentales, marinas, etc. en función de cual es su aporte principal de solutos. Otros aportes de menor importancia volumétrica (hidrotermales, diagenéticos procedentes de dolomitización de calizas, etc.) harán que las secuencias resultantes contengan fases minerales diferentes a las esperadas de la evaporación normal de agua marina.

La importancia del estudio de los depósitos evaporíticos se ha incrementado en los últimos años. A su secular importancia en la obtención de sal común y potasa se ha de añadir su utilización como criterio de prospección petrolífera y, más recientemente, los diferentes usos de interés como el almacenamiento de residuos radioactivos y químicos altamente tóxicos (Hovorka, 1992; Herrmann y Knipping, 1993).

1.1. Objetivos

El objetivo principal que motivó el presente trabajo fue la determinación de la composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$) del sulfato disuelto en el océano y describir su evolución durante el Terciario. Claypool et al. (1980) presentaron la evolución de estos isótopos para el Fanerozoico, en un importante y extenso trabajo. Sin embargo, el tipo de muestras utilizadas por dichos autores es decir la falta de conocimientos sobre el origen preciso de las formaciones evaporíticas, que sirvieron como base de su estudio, así como la metodología empleada en la que se consideran medias ponderadas, llevaron a plantearse el presente trabajo.

Para conseguir ésto se planteó otro objetivo, la reconstrucción detallada de la evolución de cuatro cuencas evaporíticas *a priori* marinas y de edad terciaria: 1) cuenca de antepaís Surpirenaica en sus subcuencas navarra y catalana (Eoceno superior), 2) cuenca de la fosa Renana (Eoceno superior-Oligoceno), 3) cuenca Precarpática polaca (Mioceno medio), 4) cuenca marginal messiniense de Lorca y cuenca central messiniense de Caltanissetta (Mioceno superior).

Otro de los objetivos incorporados en esta memoria ha sido el estudio de los procesos que llevan a la precipitación de potasa. Para ésto se ha estudiado zonas estériles en las capas de potasa de la mina de Subiza (Navarra). Se ha probado su origen sinsedimentario y se han obtenido conclusiones sobre la precipitación de la potasa y el quimismo de las cuencas evaporíticas. Estos estudios se han incorporado al apartado de la cuenca Surpirenaica.

Desde el punto de vista de las técnicas analíticas empleadas en el estudio de inclusiones fluidas se han comparado los resultados obtenidos en el microanálisis cuantitativo de inclusiones fluidas con Cryo-SEM-EDS y LA-ICP-MS. La comparación de resultados ha reforzado la bondad de los análisis realizados mediante Cryo-SEM-EDS y ofrece la posibilidad de utilizar LA-ICP-MS como técnica complementaria para el análisis de elementos minoritarios y traza. Otro objetivo planteado en el marco de esta memoria ha sido la agilización del procesamiento de los datos contenidos en los espectros de Cryo-SEM-EDS. Para ello se han desarrollado una serie de programas informáticos, que no son descritos en la memoria, pero que han sido de gran utilidad en el desarrollo de la misma al reducir el tiempo necesario para la obtención de datos cuantitativos a partir de los espectros.

1.2. Cuencas seleccionadas

1) Cuenca de antepaís Surpirenaica (Eoceno superior) tanto en su depocentro navarro como en el catalán. Ambas situadas al N de la península Ibérica y en la vertiente S de los Pirineos. Las muestras utilizadas en el estudio de esta memoria han sido recuperadas principalmente de dos sondeos. En el caso del depocentro Navarro el sondeo de Biurrun facilitado por POSUSA, Potasas de Subiza S.A. En el depocentro Catalán se ha muestreado el sondeo Súrria-19, propiedad de la empresa SURIA K explotadora del yacimiento, y cuyos muestreos se conservan en el LIFS (laboratorio de investigación de formaciones salinas) de la Universitat de Barcelona. Para ambos depocentros también se han recuperado diferentes muestras en galería que se han completado en el depocentro Catalán con muestras de superficie para el estudio de los yesos marginales de dicha cuenca, sección del Torrent de Calaf.

2) Fosa Renana, fosa tectónica del Rin (Eoceno superior-Oligoceno), situada en la cuenca del río Rin en la frontera franco-alemana. Para el muestreo de esta serie, se han utilizado los sondeos F1, F2 y MAX conservados en el *Muséum National d'Histoire Naturelle* (París, Francia) y cuyo acceso y muestreo fue supervisado por la Dra. Blanc-Valleron.

3) Cuenca de antesurco Precarpática (Mioceno inferior). Las unidades halíticas se han recuperado del sondeo WOJNICZ (IG-4) (Polonia) y la información de los sulfatos marginales relacionados, del sondeo Cieszanów-1 (Polonia). En ambos el acceso a los sondeos y el muestreo fue facilitado por el Dr. Peryt del *Panstwowy Instytut Geologiczny* (Varsovia, Polonia).

4) Cuenca mediterránea messiniense (Mioceno superior) en dos zonas diferenciadas, A) en la cuenca marginal de Lorca (Murcia, España) y B) la cuenca central de Caltanissetta (Sicilia, Italia). En la cuenca de Lorca se han utilizado las muestras de los sondeos Lorca-4 y Lorca-5 (I.G.M.E., 1982). En la cuenca de Caltanissetta se han obtenido las muestras de los sondeos Cattolica-5 y Siculiana-1 conservados en el laboratorio de geología del *Muséum National d'Histoire Naturelle* (París, Francia) cuyo acceso y muestreo fue supervisado por el Dr. Rouchy.

Estas cuencas fueron elegidas principalmente por ser supuestamente marinas y todas ellas de edad terciaria. La edad terciaria de las cuencas reduce la posibilidad de procesos y transformaciones importantes tras su sedimentación y compactación. Por otra parte, la

disponibilidad de sondeos e información detallada existente de las mismas también condicionó su elección.

1.3. Metodología general

1.3.1. Estudio sedimentológico, petrográfico y mineralógico

Se han determinado las principales litofacies que componen las secuencias evaporíticas en los sondeos estudiados. Las relaciones entre diferentes unidades, formaciones, así como la geología regional y específica de cada cuenca, han sido recopiladas de la bibliografía existente en todas las cuencas estudiadas.

Los fragmentos muestreados de los testigos en cada uno de los sondeos han sido cortados con una sierra *Well*[®] de corte lento refrigerada con parafina, instalada en el LIFS. Una parte de la muestra ha sido pulida, fotografiada y utilizada para realizar una lámina delgada, la otra mitad se ha utilizado para obtener muestras para el estudio de inclusiones fluidas, análisis de difracción de rayos X, análisis de Br total en halita y análisis isotópicos. En alguna de las cuencas también se han muestreado otros sondeos para el estudio isotópico.

Se ha preparado un conjunto de 95 láminas para la observación en detalle de la petrología y complementado con láminas ya existentes en diferentes secuencias. En aquellos casos en los que las fases minerales eran de difícil identificación se ha recurrido al análisis cualitativo SEM-EDS para deducir la fase mineral a partir de los elementos presentes.

Mediante difracción de rayos X (DRX) se han determinado las principales fases minerales presentes. Los análisis se han realizado en el difractómetro Siemens[®] D-501 con monocromador secundario de grafito y tubo de Cu del Instituto Jaume Almera (IJA, CSIC). Los análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) para la determinación de Br total en halita se han efectuado en un espectrofotómetro secuencial de rayos X, X Philips[®] PW2400 instalado en los *Serveis Científico Tècnics* de la Universitat de Barcelona.

1.3.2. Estudio de inclusiones fluidas

El estudio y análisis de las inclusiones fluidas se ha realizado esencialmente mediante microscopio óptico y Cryo-SEM-EDS. La selección de muestras así como el estudio petrográfico de las texturas primarias que contienen la inclusiones fluidas se ha realizado con un microscopio óptico convencional Nikon[®] HFX-IIA instalado en el LIFS. La parte analítica se ha realizado mediante un microscopio electrónico de barrido Jeol[®] (JM-840) perteneciente a los *Serveis Científico Tècnics* de la Universitat de Barcelona. Dicho centro de la Universitat de Barcelona fue el pionero en la utilización de esta técnica con éxito y desde los primeros trabajos de Ayora y Fontarnau (1990) se ha mejorado y desarrollado la técnica, de modo especial en el análisis de inclusiones fluidas en halita. Los trabajos de García-Veigas (1993) permitieron establecer las condiciones óptimas de trabajo y los últimos estudios han permitido comparar los datos obtenidos con otra técnica de microanálisis como LA-ICP-MS. Ambas técnicas combinadas permiten el microanálisis cuantitativo de los principales solutos y elementos traza contenidos en las salmueras de las inclusiones fluidas.

El conocimiento de la evolución composicional de las salmueras contenidas en las inclusiones fluidas (I.F.) es esencial para comprender la historia de las salmueras que dieron lugar a las secuencias evaporíticas. El conocimiento de la composición de dichas salmueras ha supuesto, en los últimos años, un avance importante en la comprensión de los procesos que tienen lugar en las cuencas evaporíticas, permitiendo la reconstrucción de la historia de la precipitación evaporítica, las paragénesis minerales así como la composición de los océanos antiguos (entre otros: Bein et al., 1991; Horita et al., 1991; Canals et al., 1993); García-Veigas, 1993; Ayora et al., 1994a; Horita et al., 1996; Kovalevich y Petrichenko, 1997; Fanlo y Ayora, 1998).

1.3.3. Estudio isotópico

Se ha realizado el análisis isotópico sistemático de las secuencias estudiadas, tanto de los sulfatos intercalados entre la halita como de los cuerpos de sulfatos marginales relacionados con la cuenca. Un total de 153 análisis de $\delta^{18}\text{O}$ y 112 análisis de $\delta^{34}\text{S}$ y otro conjunto importante de datos bibliográficos permiten el estudio detallado de la evolución isotópica para todas las secuencias. La mayoría de los análisis se han efectuado en el *Laboratoire de Oceanographie Dynamique et Climatologie (LODYC)* con las técnicas de dicho laboratorio y especificadas en el capítulo 2. También, de forma adicional y para reforzar las conclusiones obtenidas se han analizado seis muestras de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para la secuencia de la fosa Renana. Estas muestras fueron analizadas en el *Department of Geology* del *Royal Holloway College* (Egham, Surrey, Inglaterra).

1.3.4. Cálculo numérico

Se han realizado simulaciones numéricas por ordenador (PC-IBM[®]) de la génesis de depósitos evaporíticos a partir de la evaporación de agua marina, continental y mezclas de ambas, todo ello en cuencas hidrológicamente abiertas. Los resultados obtenidos de la simulación numérica (modelización) se han contrastado con los resultados experimentales y se han obtenido modelos de la evolución hidrológica e isotópica de cada una de las cuencas en estudio.

1.4. Estructuración de la memoria

El presente trabajo se divide en tres partes fundamentales:

Parte I: Se discuten los aspectos metodológicos de las técnicas utilizadas. Primero se introduce la técnica de microanálisis cuantitativo (Cryo-SEM-EDS) y se realiza un resumen de las técnicas disponibles hoy en día para el microanálisis de inclusiones fluidas. También se discute los resultados obtenidos mediante LA-ICP-MS como técnica complementaria y su potencial para el análisis de elementos minoritarios y traza. Como parte de la metodología se hace un resumen de las técnicas isotópicas empleadas y una explicación amplia de los fundamentos teóricos básicos y de funcionamiento de la modelización numérica.

Parte II: Se tratan los estudios de cada una de las secuencias interpretadas. Las diferentes cuencas se presentan independientemente y de forma cronológica desde la más antigua a la

más moderna. En todos los capítulos se sigue la misma estructura con una introducción geológica de la cuenca y secuencias estudiadas, descripción de la evolución de solutos en los análisis de inclusiones fluidas, modelización de las proporciones de recarga y por último la presentación de resultados isotópicos y su modelización.

Parte III: Se resaltan las conclusiones isotópicas obtenidas para cada cuenca y se comparan con los resultados previamente publicados.

Estas tres partes se completan con dos anexos. En el anexo-1, se recogen de forma detallada todos los análisis de inclusiones fluidas realizados y en el anexo-2 los análisis de Br en halita.