

# **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 DEL SULFATO  
DISUELTO EN EL MAR DURANTE EL TERCIARIO**

**Dioni I. Cendón Sevilla**



# **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

**EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA DE CUENCAS EVAPORÍTICAS TERCIARIAS :  
IMPLICACIONES EN LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL SULFATO  
DISUELTO EN EL MAR DURANTE EL TERCIARIO**

---

RESUMEN .. .. .	VI
ABSTRACT .. .. .	IX
ABREVIACIONES .. .. .	XII
<b>1. INTRODUCCIÓN .. .. .</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos .. .. .</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Cuencas seleccionadas .. .. .</b>	<b>3</b>
<b>1.3. Metodología general .. .. .</b>	<b>4</b>
<b>1.3.1. Estudio sedimentológico, petrográfico y mineralógico</b>	<b>4</b>
<b>1.3.2. Estudio de inclusiones fluidas</b>	<b>4</b>
<b>1.3.3. Estudio isotópico</b>	<b>5</b>
<b>1.3.4. Cálculo numérico .. .. .</b>	<b>5</b>
<b>1.4. Estructuración de la memoria .. .. .</b>	<b>5</b>

**PARTE I**

---

<b>2. METODOLOGÍA .. .. .</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Análisis de inclusiones fluidas .. .. .</b>	<b>7</b>
<b>2.1.1. Técnicas aplicadas al estudio de inclusiones fluidas: recopilación</b>	<b>8</b>
2.1.1.1. Técnicas no destructivas .. .. .	8
2.1.1.2. Técnicas destructivas .. .. .	8
<b>2.1.2. Microanálisis de inclusiones fluidas mediante Cryo-SEM-EDS</b>	<b>10</b>
2.1.2.1. Preparación de las muestras .. .. .	10
2.1.2.2. Condiciones óptimas de análisis .. .. .	13
2.1.2.3. Análisis cuantitativo en el sistema Na-K-Mg-Ca-Cl-SO <sub>4</sub> .. .. .	15
2.1.2.4. Límites de detección .. .. .	17
<b>2.1.3. Microanálisis de inclusiones fluidas mediante LA-ICP-MS</b>	<b>18</b>
2.1.3.1. Preparación de las muestras .. .. .	18
2.1.3.2. Condiciones óptimas de análisis .. .. .	19
2.1.3.3. Análisis cuantitativo .. .. .	20
2.1.3.4. Límites de detección .. .. .	20
<b>2.1.4. Muestras utilizadas para la comparación de resultados</b>	<b>20</b>
<b>2.1.5. Comparación de resultados .. .. .</b>	<b>21</b>



durante el segundo tramo de la UHI .. .. .	86
3.2.4.6. Modelización durante la precipitación de la potasa en Súría	88
<b>3.2.5. Composiciones isotópicas (<math>\delta^{34}\text{S}</math> y <math>\delta^{18}\text{O}</math>) en el sondeo Súría-19</b>	<b>90</b>
3.2.5.1. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de los sulfatos marginales y anhidritas basales .. ..	90
3.2.5.2. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la UHI .. .. .	96
3.2.5.3. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la potasa .. .. .	97
<b>3.3. Comparación general entre las dos subcuencas .. ..</b>	<b>98</b>
<b>3.4. Conclusiones .. .. .</b>	<b>104</b>
<b>4. FOSA RENANA, EOCENO-OLIGOCENO .. .. .</b>	<b>118</b>
<b>4.1. Cuenca de Mulhouse, introducción geológica .. ..</b>	<b>118</b>
<b>4.1.1. Mineralogía y petrología de las unidades S2, S1, S, Mi y Ci</b>	<b>123</b>
<b>4.1.2. Composición de las inclusiones fluidas en las unidades S1, Mi y Ci .. .. .</b>	<b>125</b>
<b>4.1.3. Modelización de la evolución química de las salmueras</b>	<b>129</b>
4.1.3.1. El caso de un medio con aportes totalmente marinos	129
4.1.3.2. El caso de un medio con aportes totalmente continentales	131
4.1.3.3. El caso de un medio con otros aportes .. .. .	132
<b>4.1.4. Composiciones isotópicas (<math>\delta^{34}\text{S}</math> y <math>\delta^{18}\text{O}</math>) en las unidades S2, S1, S, Mi y Ci .. .. .</b>	<b>138</b>
4.1.4.1. Modelización de la evolución isotópica del azufre .. ..	142
4.1.4.2. Modelización de la evolución isotópica del oxígeno .. ..	145
<b>4.1.5. Evolución isotópica del <math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math> en las unidades S2, S1, S, Mi y Ci</b>	<b>148</b>
<b>4.2. Conclusiones .. .. .</b>	<b>150</b>
<b>5. CUENCA PRECARPÁTICA, MIOCENO MEDIO .. .. .</b>	<b>154</b>
<b>5.1. Cuenca de antesurco Precarpática, Wojnicz y Cieszanów (SE, Polonia) .. .. .</b>	<b>154</b>
<b>5.1.1. Mineralogía y petrología de los sondeos Wojnicz IG-4 y Cieszanów-1 .. .. .</b>	<b>157</b>
<b>5.1.2. Composición de las inclusiones fluidas en el sondeo Wojnicz IG-4</b>	<b>162</b>
<b>5.1.3. Evolución en la concentración de bromo en halita .. ..</b>	<b>164</b>
<b>5.1.4. Modelización de la evolución química de las salmueras</b>	<b>165</b>
5.1.4.1. El caso de un medio con aportes totalmente marinos	166
5.1.4.2. El caso de un medio con aportes totalmente continentales	169
5.1.4.3. El caso de un medio con otros aportes .. .. .	170
<b>5.1.5. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de los sulfatos marginales .. .. .</b>	<b>175</b>
<b>5.1.6. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la secuencia halítica .. .. .</b>	<b>177</b>

5.1.7. Composición isotópica del sulfato disuelto en el mar Badeniense	180
5.2. Conclusiones .. .. .	181
<b>6. CUENCA MEDITERRÁNEA, MIOCENO SUPERIOR</b>	187
<b>6.1. Cuenca de Lorca (Murcia, España) .. .. .</b>	187
6.1.1. Mineralogía y petrología de los sondeos Lorca-4 y Lorca-5	190
6.1.2. Composición de las inclusiones fluidas en los sondeos de Lorca	192
6.1.2.1. Modelización de la evolución química de las salmueras durante la precipitación de la Unidad Salina tramo inferior (USTI)	195
6.1.2.2. Modelización de la evolución química de las salmueras durante la precipitación de la Unidad Salina tramo superior (USTS)	196
6.1.3. Composiciones isotópicas ( $\delta^{34}\text{S}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ) en el sondeo Lorca-4	197
6.1.3.1. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la USTI .. .. .	198
6.1.3.2. Modelización y evolución isotópica durante la precipitación de la USTS .. .. .	202
6.1.4. Composición isotópica del sulfato disuelto en el mar messiniense	206
<b>6.2. Cuenca de Caltanissetta (Sicilia, Italia) .. .. .</b>	207
6.2.1. Generalidades de los sondeos empleados .. .. .	209
6.2.2. Composición de las inclusiones fluidas en los diferentes sondeos	210
6.2.3. Modelización de la evolución química de las salmueras durante la precipitación de la Unidad halítica inferior	212
6.2.4. Modelización de la evolución química de las salmueras durante la precipitación de la Unidad halítica superior	214
6.2.5. Composiciones isotópicas ( $\delta^{34}\text{S}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ) en los sondeos Siculiana-1 y Cattolica-5 .. .. .	216
<b>6.3. Conclusiones .. .. .</b>	223

### PARTE III

---

<b>7. EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA DEL SULFATO DISUELTTO EN EL OCÉANO .. .. .</b>	225
<b>7.1. El problema del <math>\text{SO}_4</math> en las cuencas evaporíticas y el origen de la silvita .. .. .</b>	225
7.1.1. Cambios globales en la composición del océano a lo largo del tiempo .. .. .	226
7.1.2. Cambios locales del quimismo de una salmuera dentro de una cuenca restringida .. .. .	227
7.1.2.1. Mezclas con aguas continentales .. .. .	228
7.1.2.2. Procesos de sulfato-reducción bacteriana .. .. .	228
7.1.2.3. Procesos de dolomitización de carbonatos .. .. .	229

7.1.2.4. Entrada de salmueras ricas en CaCl <sub>2</sub> .. .. .	229
<b>7.1.3. La presencia de silvita en las secuencias evaporíticas .. ..</b>	<b>230</b>
<b>7.2. Composición isotópica (<math>\delta^{34}\text{S}</math> y <math>\delta^{18}\text{O}</math>) del sulfato disuelto en el mar .. .. .</b>	<b>232</b>
7.2.1. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar eoceno .. .. .	234
7.2.2. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar oligoceno .. .. .	237
7.2.3. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar mioceno .. .. .	238
7.2.3.1. Cuenca Precarpática Polaca (Badeniense)	238
7.2.3.2. Cuenca Mediterránea marginal de Lorca (Messiniense) ..	239
7.2.3.3. Cuenca Mediterránea central de Caltanissetta (Messiniense)	240
7.2.4. Composición isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el mar terciario .. .. .	241
<b>7.3. Conclusiones .. .. .</b>	<b>245</b>
<hr/>	
<b>8. CONCLUSIONES GENERALES .. .. .</b>	<b>247</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA .. .. .</b>	<b>249</b>
<b>ANEXO-1, Tablas de los análisis completos de inclusiones fluidas.</b>	
<b>ANEXO-2, Tablas de análisis de Br en halita.</b>	



## RESUMEN

Esta memoria trata de la evolución geoquímica de cuencas evaporíticas terciarias y de su utilidad en la reconstrucción de la evolución isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) del sulfato disuelto en el océano durante el Terciario. Para ello se ha dividido el texto en tres partes principales:

**Parte I.** Se tratan los aspectos metodológicos y se describen las técnicas empleadas. El microanálisis de inclusiones fluidas mediante Cryo-SEM-EDS, permite el análisis cuantitativo de los solutos en inclusiones fluidas congeladas de tamaños de hasta 15  $\mu\text{m}$ . Los electrolitos analizados son los componentes mayoritarios presentes en las salmueras atrapadas, Na, K, Mg, Ca, Cl y  $\text{SO}_4$ . La precisión del método varía según los casos, pero es inferior al 6% para todos ellos salvo para el Cl (< 15%). Con el objeto de ampliar el número de elementos analizados a minoritarios y traza, se han realizado análisis mediante otra técnica, LA-ICP-MS, demostrándose que ambas técnicas son complementarias.

También se describe la metodología empleada en el análisis isotópico, en especial el funcionamiento de las líneas de extracción de gases y la manipulación de las muestras. Otra parte fundamental es la descripción del funcionamiento de las simulaciones numéricas y sus fundamentos teóricos. Todos los datos analíticos obtenidos de forma sistemática a lo largo de las secuencias evaporíticas son comparados con simulaciones numéricas en diferentes escenarios. Estas comparaciones permiten refinar un modelo de evolución de las cuencas evaporíticas durante la precipitación de las evaporitas, en especial de las halitas. De esta forma se obtienen los parámetros fundamentales en la evolución hidrológica de la cuenca: el índice de restricción, que indica lo abierta o cerrada que está la cuenca a los aportes externos, y las proporciones de recarga, que son las proporciones aproximadas de los distintos tipos de aguas que llegan a la cuenca (continentales, marinas, reciclajes, etc.).

Las composiciones isotópicas también están introducidas en los modelos, de forma que una vez determinados el índice de restricción y las proporciones de recarga puede ajustarse la evolución isotópica de las unidades evaporíticas. Al establecerse el carácter marino de la totalidad o de parte de las unidades, éstas pueden ser utilizadas para deducir la composición isotópica de las salmueras y del océano original del que proceden. Los datos de composición isotópica del mar, obtenidos a partir de estas unidades están corregidos de los fraccionamientos provocados por cristalización o por variaciones en el índice de restricción de la cuenca. Por otra parte pueden detectarse otros fenómenos que modifican la composición isotópica, tales como la sulfato-reducción bacteriana o el reciclaje de evaporitas previamente formadas. En el caso del reciclaje puede llegar a cuantificarse de forma aproximada.

**Parte II.** En esta parte se aplica la metodología descrita a diferentes cuencas evaporíticas.

*Cuenca Surpirenaica (subcuenca navarra).* En este caso ya existen trabajos anteriores en los que se aplica la metodología descrita y en los que se muestra el carácter marino de la unidad halítica inferior (UHI) y el carácter continental de la unidad halítica superior (UHS). En esta memoria se aplica de forma complementaria, el estudio de inclusiones fluidas al estudio de las zonas estériles en los yacimientos de

silvita de Subiza (Navarra). Se determina el carácter primario de la silvita y el origen sinsedimentario de las zonas estériles.

*Cuenca surpirenaica (subcuenca catalana).* Ésta tiene aportes fundamentalmente marinos, si bien se pone de manifiesto la importante influencia del reciclaje de los yesos marginales durante la precipitación de la halita. Esta influencia queda registrada en las composiciones isotópicas más pesadas de la subcuenca catalana respecto de la navarra. Ambas subcuencas siguen una evolución paralela, aunque la mayor influencia continental en la subcuenca catalana parece sugerir una menor conexión entre ambas subcuencas. Para ambas subcuencas se deduce la composición isotópica del mar durante el Eoceno superior.

*Fosa Renana (Cuenca de Mulhouse, Alsacia).* La evolución de esta cuenca durante la precipitación de la Sal IV es fundamentalmente continental como indican la evolución de solutos en las inclusiones fluidas, composiciones isotópicas y determinaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Es posible la existencia de una influencia marina en la base de la Sal IV, cerca de la llamada zona fosilífera, si bien no se preserva según evoluciona el medio. En esta cuenca se ponen de manifiesto procesos de mezclas de aguas de diferentes orígenes y en proporciones variables en el tiempo. También se identifican procesos redox con reequilibración del oxígeno del sulfato con el oxígeno disuelto en la salmuera. Estos procesos provocan el enriquecimiento de la  $\delta^{18}\text{O}$  hasta valores de +22‰ y parecen estar relacionados a una mayor actividad bacteriana en la cuenca. Los datos obtenidos no permiten deducir la composición isotópica del mar durante el Oligoceno.

*Cuenca Precarpática.* Se pone de manifiesto la importancia del reciclaje durante la precipitación de toda la unidad halítica. La fuente de solutos es mayoritariamente marina, al principio de la precipitación de halita, y se pone de manifiesto un incremento notable del reciclaje de evaporitas. La composición isotópica de los sulfatos intercalados entre halita y de los yesos marginales es muy semejante. Se plantea el reciclaje de los sulfatos precipitados en el margen activo de la cuenca como posible fuente de solutos. A partir de los datos obtenidos y una vez determinada la influencia del reciclaje, se deduce una composición isotópica para el mar durante el Badeniense.

*Cuenca de Lorca.* Las conclusiones de los estudios preexistentes sobre inclusiones fluidas se ven confirmados por los nuevos datos isotópicos obtenidos. Se diferencia en la unidad salina un tramo inferior de origen marino, con variaciones en el índice de restricción y aportes continentales puntuales que provocan ligeras variaciones isotópicas. Por encima se distingue un tramo superior, de origen continental, con una evolución isotópica que se interpreta por el reciclaje de diferentes proporciones de sulfatos de la propia cuenca y sulfatos de origen Triásico. A partir de los datos de la unidad salina (tramo inferior) se deduce la composición isotópica del mar messiniense.

*Cuenca de Caltanissetta.* Los datos de inclusiones fluidas preexistentes y los realizados para esta memoria diferencian un tramo halítico inferior, de origen marino, y un tramo superior, separado por sulfatos de K y Mg, que muestra su carácter marino, pero con influencias del reciclaje de evaporitas de la propia cuenca. Se ha determinado la evolución isotópica de dos sondeos diferentes, siendo los resultados iguales para ambos, y en concordancia con los resultados de las inclusiones fluidas. A partir del tramo marino se obtiene un rango para la composición isotópica  $\delta^{34}\text{S}$  del océano

messiniese que coincide con la deducida en la cuenca de Lorca. Las  $\delta^{18}\text{O}$  obtenidas son aproximadamente +3‰ más pesadas e incompatibles con las deducidas en Lorca. Se propone la existencia de procesos redox generalizados de forma semejante a como sucede en medios actuales de origen marino.

**Parte III.** En esta parte se realizan diversas consideraciones sobre la evolución del sulfato disuelto en el océano. A partir de los datos obtenidos en diferentes cuencas evaporíticas, se concluye que el déficit de sulfato (respecto a la evaporación del mar actual) común a muchas cuencas evaporíticas, no se debe a cambios globales en la composición del océano sino a variaciones locales dentro de las propias cuencas evaporíticas. Procesos de dolomitización o la entrada de salmueras ricas en Ca, son las responsables del descenso en la concentración de sulfato. Una de las consecuencias directas del déficit de sulfato es la precipitación de silvita como mineral primario a partir de la evaporación de agua marina. En cuanto a la composición isotópica, se insiste en la necesidad de conocer con exactitud el origen marino de las evaporitas empleadas para deducir la evolución isotópica del sulfato disuelto en el océano. La metodología empleada en trabajos anteriores en la que se utilizan evaporitas de orígenes diversos, y en ocasiones desconocidos, provocan la imprecisión de las curvas de evolución isotópica deducidas. La metodología presentada en esta memoria permite el refinamiento de dichas curvas y la obtención de datos precisos sobre la composición isotópica del sulfato disuelto en el océano.

## ABSTRACT

The subject of this thesis is the geochemical evolution of tertiary evaporitic basins, and their use in reconstructing the isotopic evolution ( $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) of sulphate dissolved in the ocean during the Tertiary. The text has been divided into three parts:

**Part I.** The methodology is discussed and the techniques employed are described. Microanalysis using Cryo-SEM-EDS, allows the quantitative analysis of frozen fluid inclusions up to 15 $\mu\text{m}$  in size. The major solutes analysed from the trapped brine are Na, K, Mg, Ca, Cl and  $\text{SO}_4$ . The precision of this method varies according to the elements, but is less than 6% for all except Cl (< 15%). With the object of analysing minority and trace elements, diverse analyses have been carried out using another technique, LA-ICP-MS. Thus demonstrating that these techniques complement each other.

The methodology used in isotopic analysis is also described here, in particular the functioning of gas extraction lines and the handling of samples. The numerical simulations, how they work and their theoretical bases are also described. The analytical data -systematically obtained throughout the evaporitic sequences- are compared with numerical simulations that reproduce different scenarios. Thus a model of the evaporitic basins evolution during precipitation - of halite in particular - can be refined. From these models fundamental parameters in the basins hydrological evolution have been obtained: the restriction index, indicating how open or closed the basin is to external input, the recharge proportions, being those of the water entering the basin (continental, marine etc.)

The isotopic compositions are also introduced into the models, so that once the restriction index and the recharge proportions are determined, the isotopic evolution of the evaporitic units can be adjusted. Once the marine origin of all or part of the unit has been established, the model is used to deduce the brine's isotopic composition and that of the original ocean. The ocean's isotopic compositions obtained from these evaporitic units are corrected from fractionations caused by crystallisation and variations in the basin's restriction index. The bacterial sulphate reduction and the recycling of previously formed evaporates are also detected and approximately quantified.

**Part II.** In this section the methodology discussed above is applied to various evaporitic basins.

*The Southpyrenean basin (Navarran sub-basin).* In this case previous work applying the described methodology has proven the marine origin of the lower halite unit (LHU) and the continental origin of the upper halite unit (UHU). This thesis deals with the problem of barren bodies in the sylvite beds of the Subiza mine (Navarra). Fluid inclusion microanalyses and numerical simulations are used to determine the primary origin of the sylvite. They also help to determine the syn-sedimentary origin of the barren bodies.

*The Southpyrenean basin (the Catalanian sub-basin).* This basin's input is fundamentally marine, and clearly demonstrates the important influence of recycled marginal gypsum during halite precipitation. This influence is registered in the heaviest isotopic compositions of the Catalanian sub-basin. Both sub-basins follow a parallel

evolution, though the major continental influence on the Catalonian sub-basin suggests a minor connection between the sub-basins. The ocean's isotopic composition during the upper Eocene is deduced for both sub-basins.

*The Rhine Graben (Mulhouse basin, Alsace).* This basin's evolution during Salt IV precipitation is fundamentally continental, as the solute evolution of the fluid inclusions, isotopic compositions and  $^{37}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  determinations indicate. A possible marine influence exists at the base of the Salt IV, near the so called fossiliferous zone, although this doesn't continue throughout the basin's evolution. Evidence of water with different origins and proportions -that have varied through time- are seen in this basin. Redox processes replace oxygen from sulphate with the oxygen dissolved in the brine and lead to an isotopic reequilibrium. These processes cause an enrichment of  $\delta^{18}\text{O}$  up to values of +22‰, and may be related to bacterial activity in the basin. From the available data, the deduction of the isotopic composition of the sea during the Oligocene is not possible.

*The pre-Carpathian basin.* Here the importance of recycling throughout the precipitation of the entire halite unit is demonstrated. At the beginning of halite precipitation the source of the solutes is mainly marine. As the basin's evolution progresses a notable increase in the recycling of evaporates and continental influence is seen. The isotopic composition of the sulphates intercalated between the halite and marginal gypsum is similar. The recycling of the precipitated sulphates in the active margin of the basin is proposed as a possible solute source. An approximate isotopic composition for the sea during the Badenian is deduced from the data obtained.

*The Lorca basin.* In this basin the isotopic evaporation is determined, this coincides with the data deduced from the fluid inclusions in previous studies. The lower section of the saline unit is marine in origin with variations in the restriction index and continental inputs that lead to slight isotopic variations. Above this the upper section of the saline unit is distinguished. This section is continental in origin with an isotopic evolution that is explained by the different proportions of recycled sulphates from the same basin, and those of Triassic origin. From the saline unit data (lower section) the isotopic composition of the Messinian sea is deduced.

*The Caltanissetta basin.* The pre-existing fluid inclusion data, and those carried out for this thesis, differentiate a lower halite section of marine origin that is separated by K and Mg sulphates from the upper section. This data demonstrates a marine origin with influences of recycled evaporates from the same basin. The isotopic evolution has been determined from two separate boreholes, the results being in the same range for both and in accordance with the fluid inclusion results. From the marine section a range of isotopic compositions for the Messinian sea are obtained. This coincides with that deduced for the Lorca basin. The  $\delta^{18}\text{O}$  values obtained are approximately +3‰ heavier and incompatible with those deduced in Lorca. The existence of generalised redox processes is proposed to explain this anomaly, similarly to those which occur today in some marine salt works.

**Part III.** This section deals with the evolution of sulphate dissolved in the ocean. According to the data obtained from different evaporitic basins it is concluded that the sulphate deficit - in respect to the evaporation of today's seawater - common in many evaporitic basins is not due to global changes in the oceans composition but rather to

local variations within the evaporitic basins. Dolomitization processes and the inflow of Ca rich brines are responsible for the decrease in sulphate concentration. One of the direct consequences of the sulphate deficit is sylvite precipitation, this being a primary mineral resulting from seawater evaporation. Regarding the isotopic compositions, it is important to assure the exact marine origin of the evaporates that are used to deduce the isotopic evolution of sulphate dissolved in the ocean. The methodology used in previous work - in which evaporates of diverse, and at the time unknown origin - caused the inaccuracy of the isotopic evolution curves that were obtained. The methodology presented in this thesis allows these curves to be refined. Further, precise data concerning the isotopic composition of sulphate dissolved in the ocean is obtained.

**Abreviaciones inglesas con su significado en español e inglés :**

**CDT.** Troilita del meteorito del Cañón Diablo. *Canyon diable troilite.*

**Cryo-SEM-EDS.** Microscopia electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía en muestras congeladas. *Cryogenic SEM-energy dispersive analysis.*

**INAA o NAA.** Análisis por activación neutrónica. *Instrumental neutron activation analysis.*

**LA-ICP-MS.** Espectrometría de masas con ionización por plasma de acoplamiento inductivo y ablación láser. *Laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometer.*

**LA-OES.** Espectroscopia de emisión óptica por ablación láser. *Laser ablation optical emission spectroscopy.*

**PDB.** Belemnite de la Fm. Pee Dee. *Pee Dee Belemnite*

**PIXE.** Emisión de rayos X inducida por protones. *Proton-induced X-ray emission.*

**SIMS.** Espectrometría de masas de iones secundarios. *Secondary ion mass spectrometry.*

**SMOW.** Patrón de agua oceánica promedio. *Standard mean ocean water.*

**SXFM.** Microsonda de fluorescencia de radiación X Sincrotron. *Synchrotron X-ray fluorescence microbeam.*

**SMOW.** Patrón de agua oceánica promedio. *Standard mean ocean water.*

**Abreviaciones y fórmula química de los minerales más frecuentes en el texto:**

Anhidrita (anh)  $\text{Ca SO}_4$

Bischofita (bis)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Carnalita (car)  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Dolomita (dol)  $\text{CaMg (CO}_3)_2$

Glauberita (gla)  $\text{Na}_2\text{Ca(SO}_4)_2$

Halita (hal)  $\text{NaCl}$

Hexahidrita (hex)  $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Kieserita (kie)  $\text{MgSO}_4 \text{H}_2\text{O}$ .

Silvita (sil)  $\text{KCl}$

Yeso (yes)  $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$