

# COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE LAS EVAPORITAS TERCIARIAS CONTINENTALES DE LA CUENCA DEL EBRO: RELACIÓN CON LOS AMBIENTES DEPOSICIONALES

R.Utrilla (1), F.Ortí (2), C.Pierre (3) y J.J.Pueyo (2)

(1) Instituto de Ciencias de la Tierra (Jaume Almera), CSIC, c/ Martí i Franqués s/n, 08028 BARCELONA.

(2) Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica, Universidad de Barcelona, Zona Universitaria de Pedralbes, 08028 BARCELONA.

(3) Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75252 PARIS Cedex 05.

## RESUMEN

La composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) de los sulfatos de diversas formaciones evaporíticas continentales de la cuenca terciaria del Ebro indica que estas evaporitas se han originado a partir del reciclaje de las evaporitas triásicas (Keuper y "Zona de Anhidrita"), que presentan valores entre 8,9‰ y 14,9‰ en  $\delta^{18}\text{O}$  y entre 10,9‰ y 16,3‰ en  $\delta^{34}\text{S}$ . Además, los valores de la composición isotópica de los sulfatos continentales reflejan la existencia de dos tipos de medios deposicionales diferentes, sistemas lacustres marginales y centrales, establecidos anteriormente en base a trabajos sedimentológicos. En los sistemas marginales ( $13 < \delta^{18}\text{O} < 17,4$  y  $12 < \delta^{34}\text{S} < 16,6$ ) se produce principalmente una precipitación fraccionada del ión sulfato, mientras que en los sistemas centrales ( $12,7 < \delta^{18}\text{O} < 18,3$  y  $8,8 < \delta^{34}\text{S} < 14,5$ ) intervienen predominantemente procesos de sulfato-reducción bacteriana. No se ha podido poner de manifiesto un posible reciclaje de otras evaporitas marinas (como las eocenas de la cuenca Surpirenaica), ni tampoco de sulfuros paleozoicos.

**Palabras clave:**  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ , Evaporitas, Terciario, Cuenca del Ebro.

## ABSTRACT

Stable isotope compositions ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) of sulfate rocks from several continental evaporitic formations of the Tertiary Ebro basin allow to deduce that dissolved Triassic (Keuper and "Anhydrite zone") sulfate evaporites ( $8,9 < \delta^{18}\text{O} < 14,9$  and  $10,9 < \delta^{34}\text{S} < 16,3$ ) were the main source of sulfate ions further reprecipitated through evaporation of the solution within the basin. Furthermore, the isotopic variations depict two different depositional settings which were distinguished previously by sedimentological analysis. The isotopic composition indicates the dominance of sulfate bacterial reduction in central systems ( $12,7 < \delta^{18}\text{O} < 18,3$  and  $8,8 < \delta^{34}\text{S} < 14,5$ ), whereas, marginal systems ( $13 < \delta^{18}\text{O} < 17,4$  and  $12 < \delta^{34}\text{S} < 16,6$ ) were largely affected by fractionated crystallization of sulfate minerals. No evidences have been found of sulfate recycling neither from Eocene marine evaporites nor from oxidation of Paleozoic sulfide deposits.

**Key words:**  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ , Evaporites, Tertiary, Ebro basin.

Utrilla, R., Ortí, F., Pierre, C. y Pueyo, J.J. (1991): Composición isotópica de las evaporitas terciarias continentales de la Cuenca del Ebro: relación con los ambientes deposicionales. *Rev. Soc. Geol. España*, 4: 353-360.

Utrilla, R., Ortí, F., Pierre, C. and Pueyo, J.J. (1991): Isotopic composition of continental Tertiary evaporites from Ebro Basin: relation with depositional environments. *Rev. Soc. Geol. España*, 4: 353-360.

## 1. INTRODUCCIÓN.

El Terciario continental de la Cuenca del Ebro presenta una importante sedimentación de evaporitas, que se distribuyen de forma prácticamente continua desde el Paleoceno hasta el Mioceno superior. Estas formaciones evaporíticas se originaron, principalmente, por el reciclaje de las formaciones triásicas (Birnbau y Coleman, 1979; Utrilla, 1989, 1990).

A partir de las características sedimentológicas y

de su situación en la cuenca, las diferentes formaciones evaporíticas continentales han sido clasificadas como pertenecientes a dos tipos de sistemas lacustres: centrales y marginales (Ortí *et al.*, 1989).

### 1.1. *Sistemas centrales.*

Se originan en ambientes lacustres de gran extensión geográfica que dieron lugar a formaciones evapo-

ríticas con potencias sedimentarias del orden de los centenares de metros. Alternan facies laminadas de lago somero y nodulares de margen lacustre y de sabkha. En sus núcleos se encuentran, frecuentemente, intercalaciones salinas y/o de sulfato sódico-cálcico (glauberitas). Estas formaciones suelen estar muy empobrecidas en carbonatos y no presentan sílex ni indicios de bioturbación en los yesos. El sulfato cálcico se encuentra siempre como anhidrita o como yeso secundario, y sólo excepcionalmente se preserva el yeso primario en las formaciones de edad miocena.

## 1.2. *Sistemas marginales.*

Se originaron en lagos pequeños, con sabkhas asociadas, pero sin sal ni sulfatos sódicos. Los momentos de mayor dilución se registran por la presencia de intercalaciones carbonosas y por el cambio lateral de los yesos a carbonatos con carófitas y gasterópodos. En estos ambientes se depositaron numerosos cuerpos evaporíticos de pequeña dimensión y con potencias sedimentarias del orden de decenas de metros, que se sitúan periféricamente al centro de la cuenca. Estas formaciones se encuentran adosadas tanto al borde de los Catalánides (Eoceno-Oligoceno inferior) como de la Cordillera Ibérica (Oligoceno-Mioceno inferior-medio; Muñoz, 1991). En el margen pirenaico existe un caso puntual de este tipo de formaciones durante el Paleoceno superior. Las litofacies evaporíticas que predominan en estos lagos someros son: yesos primarios micro-lenticulares bioturbados, y nódulos y meganódulos de anhidrita diagenética temprana, siendo ocasionales los yesos detríticos. Es muy frecuente encontrar sílice nodular, de reemplazamiento diagenético temprano, asociada a los yesos.

Ambos tipos de sistemas lacustres pueden presentarse de modo independiente, o bien pasar lateralmente de uno a otro, como probablemente ocurre, por ejemplo, entre los Yesos de Pira y los Yesos de Talavera (Oligoceno), o entre los Yesos de Borja-Pozuelo y los Yesos de Zaragoza (Mioceno). En estos casos es posible observar, de borde a centro de la cuenca, un decrecimiento en el tamaño de los meganódulos diagenéticos de anhidrita.

El objetivo del presente trabajo es determinar en qué grado las diferencias sedimentológicas y paleoambientales existentes entre los dos tipos de sistemas lacustres quedan reflejadas en la señal isotópica de los sulfatos. Las muestras analizadas correspondientes a sistemas lacustres centrales pertenecen a las siguientes formaciones (Figura 1): Yesos de Barbastro y Yesos de Puente la Reina (Eoceno superior-Oligoceno inferior); Yesos de Clariana (o de Copons) y Yesos de Talavera (Oligoceno inferior); Yesos de Falces y Yesos de Lerín (Oligoceno); Yesos de Zaragoza y Yesos de Cerezo (Mioceno). De las evaporitas depositadas en sistemas marginales se ha analizado muestras pertenecientes a las unidades: Yesos de Tremp-Ager (Paleoceno superior); Yesos del Complejo Ulldemolins (Eoceno); Yesos de Pi-

	SISTEMAS MARGINALES	SISTEMAS CENTRALES
MIOCENO	Yesos de Monteagudo Yesos de Borja Yesos de Azaila	Yesos de Cerezo Yesos de Zaragoza
OLIGOCENO	Yesos de Pira	Yesos de Lerín Yesos de Falces Yesos de Talavera Yesos de Clariana
EOCENO	Y. Comp. Ulldemolins	Yesos de Pte. la Reina Yesos de Barbastro
PALEOCENO	Yesos de Tremp-Ager	

Fig. 1.- Formaciones evaporíticas del Terciario continental de la Cuenca del Ebro analizadas isotópicamente en este trabajo.

Fig. 1.- Continental Tertiary evaporite formations from the Ebro Basin (where isotopic analysis have been made).

ra (Oligoceno inferior); Yesos de Monteagudo, Yesos de Borja y Yesos de Azaila (Mioceno inferior) (Figura 2). Las características más importantes de estas formaciones evaporíticas se detallan en Ortí *et al.* (1989) y Ortí y Salvany (1990).

## 2. METODOLOGÍA.

Se ha determinado la composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) en 39 muestras de yeso y anhidrita. La preparación de las muestras para el análisis isotópico se ha realizado según los procedimientos descritos por Longinelli y Craig (1967) para el oxígeno y por Filly *et al.* (1975) para el azufre. Los análisis se han realizado en un espectrómetro de masas de triple colector (Iso-gas, modelo Sira 9) con una precisión analítica ( $2\sigma$ ) de  $0,03 \pm 0,02$  ‰; la reproducibilidad de los resultados es de 0,1 ‰. Los resultados obtenidos se expresan en términos de  $\delta$ , que corresponde a la diferencia relativa en ‰ de la muestra en relación a una referencia. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  se dan en relación a la referencia SMOW (Craig, 1961) y los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  en relación a la referencia CDT (Nakai y Jensen, 1964).

Los yesos estudiados son en su totalidad secundarios, en el sentido de proceder de la hidratación en superficie de la anhidrita, tal como se indica en las Tablas I y II.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los valores de las composiciones isotópicas obtenidos en los sulfatos de las formaciones continentales estudiadas son diferentes a las de los sulfatos marinos terciarios ( $10,4 < \delta^{18}\text{O} < 14,7$  y  $20,1 < \delta^{34}\text{S} < 23,8$ ; Utrilla, 1989), y presentan una clara similitud con los correspondientes a las formaciones evaporíticas triásicas pertenecientes al Keuper y a la Zona de Anhidrita ( $8,9 < \delta^{18}\text{O} < 14,9$  y  $10,9 < \delta^{34}\text{S} < 16,3$ ; Utrilla *et al.* 1987; Utrilla, 1989).

En las formaciones evaporíticas correspondientes a los sistemas lacustres marginales se ha analizado 15 muestras, en las que se ha obtenido unos valores isotó-

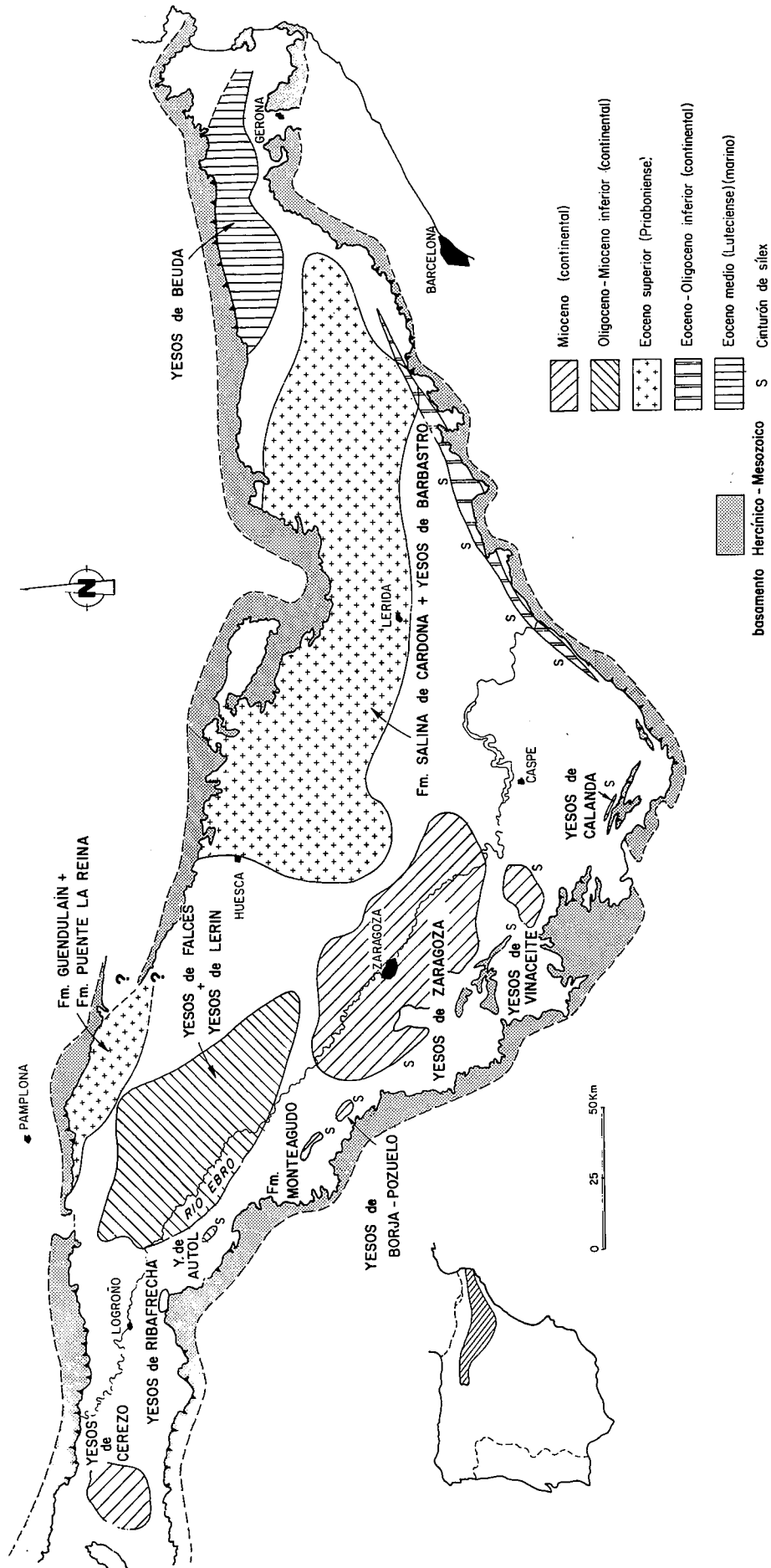


Fig. 2.-Esquema geológico de la Cuenca del Ebro, con la situación de las principales formaciones evaporíticas terciarias, tanto marinas como continentales (Ortí, 1990).  
 Fig. 2.-Location of main Tertiary evaporite formations (marine and continental) from Ebro Basin (Ortí, 1990).

Situación	<sup>(1)</sup> Tipo	Muestra Nº	<sup>(2)</sup> Lit	<sup>(3)</sup> Fac	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) SMOW	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) CDT
<b><u>SISTEMAS MARGINALES</u></b>						
<b>MIOCENO INFERIOR</b>						
<i>(Sector Aragónés)</i>						
<b>Yesos de Monteagudo</b>						
Ablitas	c	Aba-7	y	ml	13,0	12,0
<b>Yesos de Borja</b>						
Borja	a		y	n	14,5	14,8
<b>Yesos de Azaila</b>						
Azaila	a	9248	y	n	14,9	12,1
<b>OLIGOCENO INFERIOR</b>						
<i>(Sector Catalán)</i>						
<b>Yesos de Pira</b>						
Ollés	c	M-3	y	m/n	15,2	16,4
"	c	Ol-12	y	n	13,9	15,6
"	c	Ol-17	y	n	14,4	14,8
<b>EOCENO</b>						
<i>(Sector Catalán)</i>						
<b>Yesos del Complejo Ulldemolins</b>						
S. M <sup>re</sup> Montsant	c	M-5	y	m/n	15,4	16,2
"	c	M-6	y	m/n	14,6	16,6
Cornudella	c	M-8	y	n	16,1	15,5
"	c	M-9	y	n	14,3	14,6
Valdeperes	c	ACV-2	y	n	17,4	14,9
<b>PALEOCENO SUPERIOR</b>						
<b>Facies Garumn</b>						
<i>(Sector Pirenaico)</i>						
La Baronia	a	Ba-1	y	n	15,7	15,4
"	a	Ba-2	y	n	13,3	16,1
Tremp	a	SC-28	y	n	16,9	14,9
"	a	SF5Fe	y	n	15,0	15,7

<sup>(1)</sup> Tipo: a, Afloramiento; c, Cantera

<sup>(2)</sup> Litología: y, Yeso secundario

<sup>(3)</sup> Facies: ml, Microlenticular; n, Nodular; m, Masiva

Tabla 1.- Composición isotópica de los sulfatos de formaciones evaporíticas terciarias de la Cuenca del Ebro, pertenecientes a los sistemas lacustres marginales.

Table 1.- Isotopic composition of the sulfates from Tertiary evaporitic formations to the Ebro Basin, corresponding to marginal lacustrine systems.

picos promedio de  $15,0 \pm 1,17$  ‰ en oxígeno y de  $15,0 \pm 1,32$  ‰ en azufre (Tabla I). En las formaciones evaporíticas correspondientes a los sistemas lacustres centrales se ha analizado 24 muestras, en las que se ha obtenido unos valores isotópicos promedio de  $16,5 \pm 1,36$  ‰ en oxígeno y de  $11,7 \pm 1,27$  ‰ en azufre (Tabla II).

Estos resultados ponen de manifiesto la existencia de una diferencia, en función del contenido en  $^{34}\text{S}$ , entre los sulfatos pertenecientes a los sistemas marginales y los centrales, de tal forma que, en general, los marginales presentan valores más elevados en  $\delta^{34}\text{S}$  que los centrales (Figura 3). Por el contrario, en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  no se observa una diferenciación tan clara entre ambos sistemas, aunque en los centrales se aprecia un

ligero enriquecimiento en  $^{18}\text{O}$  (Figura 4). El reparto temporal (del Paleoceno al Mioceno) de las diferentes formaciones evaporíticas continentales no afecta significativamente la señal isotópica obtenida, no existiendo, tampoco, un condicionamiento debido al área fuente (pirenaica, catalánide o ibérica). Únicamente se pone de manifiesto la procedencia triásica de los aportes y la pertenencia a uno u otro sistema evaporítico, tal como se discute a continuación.

La Figura 5 muestra la diferenciación entre los sistemas marginales y centrales, en función de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$ . No obstante, existen algunas muestras, pertenecientes tanto a los sistemas marginales (Yesos de Monteagudo y Azaila) como a los centrales (Yesos de Lerín y Yesos de Barbastro), que presentan unos valo-

Situación	<sup>(1)</sup> Tipo	Muestra Nº	<sup>(2)</sup> Lit	<sup>(3)</sup> Fac	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) SMOW	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) CDT
<b>SISTEMAS CENTRALES</b>						
<b>MIOCENO SUPERIOR</b>						
<i>(Sector occidental)</i>						
<b>Yesos de Cerezo</b>						
Cerezo Río Tirón	m	t capa d	y	m	18,0	12,8
"	m	t.s.	a	n	18,3	12,1
<b>MIOCENO INFERIOR</b>						
<i>(Sector Aragón)</i>						
<b>Yesos de Zaragoza</b>						
Alfajarín	a	Alf-1	y	n	17,5	10,2
"	a	Alf-2	y	n	17,0	10,7
Remolinos	m	10301	a	n	18,0	9,9
"	m	10303	a	n	17,5	10,5
<b>OLIGOCENO</b>						
<i>(Sector Navarro)</i>						
<b>Yesos Lerín y Falces</b>						
Falces	a	Fc-1	a	n	17,7	14,5
Lerín	s	64,3	a	n	14,1	11,5
"	s	94,2	y	n	17,3	12,4
"	a	Cp-21	y	n	14,2	11,1
"	a	Cp-26	y	n	16,7	10,2
<b>OLIGOCENO INFERIOR</b>						
<i>(Sector Catalán)</i>						
<b>Yesos de Talavera</b>						
La Panadella	a	Br-7	y	n	15,5	12,4
<b>Yesos de Clariana,</b>						
Mas Jorda	c	M1-1	y	n/l	16,8	12,2
"	c	M2-1	y	n/l	17,0	11,4
<b>EOCENO SUPERIOR</b>						
<b>Yesos de Barbastro</b>						
<i>(Sector Catalán)</i>						
Alto Salve	a	Br-1	y	n	12,7	12,4
Artesa Segre	a	Br-2	y	S	16,9	12,8
Sanaüja	a	Br-3	y	n	16,6	12,3
Alfarrás	a	Br-4	y	n	17,2	11,6
La Sentiu	a	Br-5	y	n	15,8	11,9
Suria	a	Br-6	y	n	14,5	11,3
Sallent	a	Br-8	y	l/n	16,5	14,1
Peraltilla	a	Br-9	y	n	17,1	8,8
<b>Y. de Puente La Reina</b>						
<i>(Sector Navarro)</i>						
Pte. la Reina	a	Pt-1	y	m/n	16,4	11,2
"	a	Pt-2	y	m/n	16,0	12,8

<sup>(1)</sup> Tipo: a, Afloramiento; m, Mina; s, Sondeo (profundidad en metros); c, Cantera

<sup>(2)</sup> Litología: y, Yeso secundario; a, Anhidrita

<sup>(3)</sup> Facies: m, Masiva; n, Nodular; S, Selenítica; l, Laminada

Tabla 2.- Composición isotópica de los sulfatos de formaciones evaporíticas terciarias de la Cuenca del Ebro pertenecientes a los sistemas lacustres centrales.

Table 2.- Isotopic composition of the sulfates from tertiary evaporitic formations to the Ebro Basin, corresponding to central lacustrine systems.

res promedio de  $11,7 \pm 0,46$  ‰ en azufre y de  $13,9 \pm 0,79$  ‰ en oxígeno, que son próximos a los valores típicos triásicos.

Los resultados isotópicos obtenidos en los sulfa-

tos correspondientes a los sistemas marginales pueden explicarse del siguiente modo: las aguas que llegan a estos sistemas llevan sulfato en solución procedente, principalmente, del lixiviado de yeso y anhidrita de las

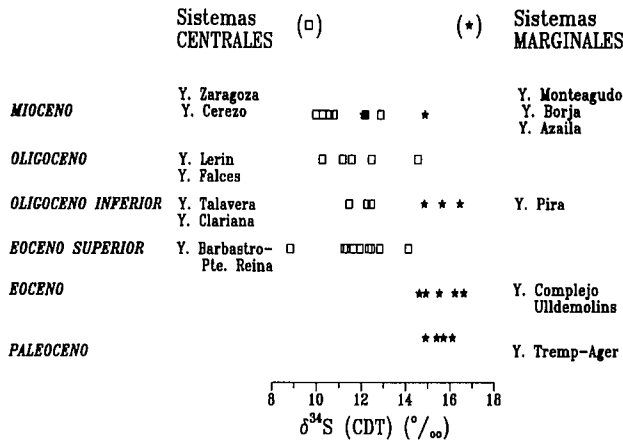


Fig. 3.-Distribución de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  obtenidos en muestras de sulfato cálcico pertenecientes a los sistemas lacustres marginales (estrellas) o centrales (cuadrados) a lo largo del Terciario.

Fig. 3.-Distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  values obtained in calcium sulfate samples from marginal lacustrine systems (full stars) or central systems (open squares) during Tertiary.

pudo migrar hacia centro de cuenca, tal como sugiere el funcionamiento paleohidrologico de los bordes de la misma (Muñoz, 1991).

A los grandes sistemas centrales pueden llegar aportes de ión sulfato procedentes del lixiviado de las formaciones evaporíticas triásicas del entorno de la cuenca, así como del drenaje de los sistemas evaporíticos marginales ibérico y catalánide. En los sistemas centrales se produce una precipitación completa del ión sulfato, en general acompañada de la precipitación de cloruros, por lo que el yeso tiene un comportamiento isotópico controlado por el efecto de reserva en sistema cerrado (Pierre, 1989). Los valores relativamente altos de  $\delta^{18}\text{O}$  y bajos de  $\delta^{34}\text{S}$ , en relación a las evaporitas triásicas, indican la intervención de procesos de reducción-oxidación, vía bacteriana, relacionados con cambios en las condiciones del Eh entre el medio libre y el intersticial. La intervención de procesos bacterianos de reducción del sulfato indica que el sedimento de estos sistemas centrales contenía suficiente material orgánico para que fuera posible la actividad bacteriana.

Variaciones similares en  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$  del ión sulfato, relacionadas con los procesos de redox, han sido observadas en salinas marítimas de la costa mediterránea francesa (Pierre, 1982, 1985). En ellas los valores están

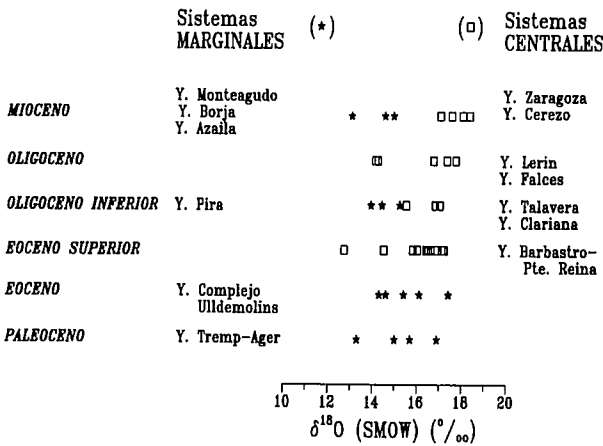


Fig. 4.-Distribución de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  obtenidos en muestras de sulfato cálcico pertenecientes a los sistemas lacustres marginales (estrellas) o centrales (cuadrados) a lo largo del Terciario.

Fig. 4.-Distribution of  $\delta^{18}\text{O}$  values obtained in calcium sulfate samples from marginal lacustrine systems (full stars) or central systems (open squares) during Tertiary.

formaciones triásicas. La composición isotópica de dicho ión sulfato es la misma que la de las evaporitas triásicas, dado que la simple disolución no implica fraccionamiento isotópico (Fontes y Letolle, 1976; Claypool *et al.*, 1980). En los sistemas marginales se produce la precipitación fraccionada de sulfato cálcico, principalmente en forma de yeso microlenticular, que queda enriquecido en isótopos pesados respecto a la solución en 1,65 ‰ en  $^{34}\text{S}$  y en 3,5 ‰ en  $^{18}\text{O}$  (Lloyd, 1968; Thode y Monster, 1965), siendo dicho enriquecimiento función de la fracción de sulfato reprecipitado (Pierre, 1989). Como consecuencia, el ión sulfato residual de la solución queda empobrecido en isótopos pesados, con una composición isotópica que globalmente será algo inferior a la triásica. Posteriormente esta solución

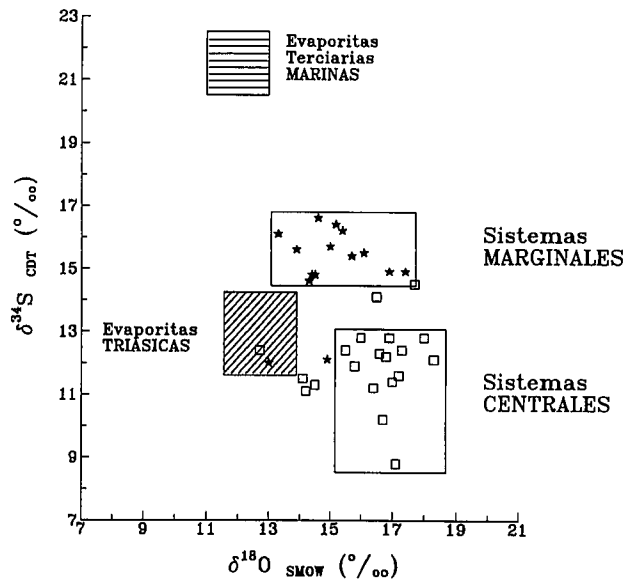


Fig. 5.-Representación gráfica de la composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$ ) de las evaporitas terciarias continentales (sistemas marginales en estrellas, sistemas centrales en cuadrados). Se dan para comparación los valores  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$  de: - las evaporitas terciarias marinas (Luteciense y Priabonense) de la Cuenca del Ebro, (32 muestras; Utrilla, 1989), - las evaporitas triásicas (Keuper y "Zona de Anhidrita") existentes en el área fuente (subsuelo y cadenas periféricas) de la Cuenca del Ebro (13 valores; Utrilla *et al.*, 1987).

Fig. 5.-Plotted of  $\delta^{34}\text{S}$  -  $\delta^{18}\text{O}$  values from continental Tertiary evaporites (full stars correspond to marginal systems, open squares correspond to central systems). Plotted, to compare, there are  $\delta^{34}\text{S}$  -  $\delta^{18}\text{O}$  values of: - Marine Tertiary evaporites (Lutetian and Priabonian) from Ebro Basin (32 samples; Utrilla, 1989), - Triassic evaporites (Keuper and Anhydrite Zone) presents in the source area (basement and margins) of Ebro Basin (13 samples; Utrilla *et al.*, 1987).

controlados por la dirección y velocidad del flujo de los compuestos oxidados y reducidos del azufre, entre la solución libre e intersticial. Cuando la concentración de ión sulfato es la misma en las dos reservas, libre e intersticial, no hay difusión de este ión entre ambas, produciéndose únicamente difusión de H<sub>2</sub>S (generado durante la reducción bacteriana del sulfato) desde el medio intersticial hacia el agua libre. El H<sub>2</sub>S (empobrecido en <sup>34</sup>S) al llegar al medio libre, con condiciones oxigenadas, es oxidado a sulfato, lo que produce una disminución de los valores de δ<sup>34</sup>S del sulfato disuelto (Pierre, 1982, 1985). El contenido en <sup>18</sup>O del sulfato generado a partir del H<sub>2</sub>S estará en función de la δ<sup>18</sup>O del agua en la que se produce la oxidación (Loyd, 1967, 1968; Taylor *et al.*, 1984; Van Evendirge y Krouse, 1985), que es elevado por tratarse de un sistema fuertemente evaporado. Estos mecanismos pueden operar en los cuerpos evaporíticos de los sistemas centrales, que se caracterizan por ser muy someros y extensos, y justifican los resultados isotópicos obtenidos en los sulfatos.

Finalmente, debemos añadir que algunos valores de δ<sup>34</sup>S extremadamente bajos (hasta 8,8 ‰) podrían indicar la existencia de aportes de azufre empobrecidos en <sup>34</sup>S. Estos aportes de azufre ligero podrían proceder de la oxidación y lixiviación de sulfuros de las formaciones paleozoicas, como sugieren los trabajos de Birnbaum y Coleman (1979) y Menduñía *et al.* (1984). Sin embargo, estos aportes parecen ser poco importantes, dado que no se ponen de manifiesto en la composición isotópica de los sulfatos de los sistemas marginales.

#### 4. CONCLUSIONES

La existencia de diferentes condiciones deposicio-

nales entre los sistemas evaporíticos marginales y centrales del Terciario continental de la Cuenca del Ebro, queda también reflejada en las diferencias de la composición isotópica de los sulfatos.

No se ha detectado variaciones significativas en la composición isotópica debidas al reparto temporal o al área fuente de las diferentes formaciones evaporíticas. Estas están condicionadas únicamente por la distribución paleogeográfica de las evaporitas dentro de la cuenca. Ello indica que las diferencias observadas en los valores de la composición isotópica de los sistemas marginales y centrales son debidas, principalmente, a la intervención de procesos que modifican parcialmente la señal isotópica triásica original.

Los sistemas marginales se comportan como sistemas en los que el efecto de reserva, junto con los procesos de disolución-precipitación del sulfato, controlan las variaciones isotópicas del oxígeno y del azufre, de tal modo que las variaciones isotópicas observadas en relación a la fuente triásica son debidas a la precipitación fraccionada del sulfato y a la eliminación, hacia centro de cuenca, de la solución residual.

En los sistemas centrales actúan, durante la sedimentación, procesos de reducción bacteriana del sulfato, seguidos de una reoxidación del sulfuro o H<sub>2</sub>S a sulfato. La mayor concentración por evaporación de las aguas de estos cuerpos centrales queda reflejada en el enriquecimiento en oxígeno-18 de los sulfatos.

#### AGRADECIMIENTOS

Los análisis isotópicos se han realizado en el "Laboratoire de Géologie Dynamique", de la Universidad Pierre et Marie Curie, Paris VI. Agradecemos al Dr. P. Anadón la lectura crítica del manuscrito.

#### BIBLIOGRAFÍA

- Birnbaum, S.J. y Coleman, M. (1979): Source of sulphur in the Ebro Basin (Northern Spain) tertiary nonmarine evaporite deposits as evidenced by sulphur isotopes. *Chem. Geol.*, 25: 163-168.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H y Zak, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28: 199-260.
- Craig, H. (1961): Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133: 1833-1934.
- Filly, A., Letolle, R. y Pusset, M. (1975): L'analyse isotopique du soufre. Aspects techniques. *Analisis*, 3: 197-200.
- Fontes, J.Ch. y Letolle, R. (1976): <sup>18</sup>O and <sup>34</sup>S in the upper bartonian gypsum deposits of the Paris basin. *Chem. Geol.*, 18: 285-295.
- Longinelli, A. y Craig, H. (1967): Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea-water and saline lakes. *Science*, 156: 1431-1438.
- Lloyd, R.M. (1967): Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. *Science*, 156: 1228-1231.
- Lloyd, R.M. (1968): Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *Jour. Geophys. Res.*, 73, 18: 6099-6110.
- Menduñía, J., Ordóñez, S. y García del Cura, M.A. (1984): Geología del yacimiento de glauberita de Cerezo del Río Tiron (Provincia de Burgos). *Bol. Geol. Min.*, XCV-I, 35-51.
- Muñoz, A. (1991): *Análisis tectosedimentario del Terciario del sector occidental de la Cuenca del Ebro (Comunidad de La Rioja)*. Tesis. Univ. Zaragoza, 406 p.
- Nakai, N. y Jensen, M.L. (1964): The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1893-1912.
- Ortí, F. (1990): Introducción a las evaporitas de la Cuenca Terciaria del Ebro. In: *Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante. Nuevas aportaciones y Guía de superficie*. (F. Ortí y J.M.<sup>a</sup> Salvany, Eds.). Universidad de Barcelona-ENRESA, 62-66.
- Ortí, F., Salvany, J.M., Rosell, L. y Inglés, M. (1989): Sistemas lacustres evaporíticos del Terciario de la Cuenca del Ebro. *Geogaceta*, 6: 103-104.

- Ortí, F. y Salvany, J.M. (1990) (Eds): *Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas y de la zona de Levante*. ENRESA, 306 p.
- Pierre, C. (1982): *Teneurs en isotopes stables ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{34}\text{S}$ ) et conditions de genèse des évaporites marines: applications à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée*. Tesis, Univ. Paris-Sur, Orsay, 266 p.
- Pierre, C. (1985): Isotopic evidence for the dynamic redox cycle of dissolved sulphur compounds between free and interstitial solutions in marine salt pans. *Chem. Geol.*, 53: 191-196.
- Pierre, C. (1989): Sedimentation and diagenesis in restricted marine basins. In: *Handbook of environmental isotope geochemistry* (P. Fritz y J. Ch. Fontes, Eds.), vol. 3, The marine environment, A. Chap. 8. Elsevier, Amsterdam, 247-315.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C. y Nodstrom, D.K. (1984): Isotope composition of sulphate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. *Nature*, 308: 538-541.
- Thode, H.G. y Monster, J. (1965): Sulphur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. In: *Fluids in subsurface environments*. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem.* 4: 367-377.
- Utrilla, R. (1989): *Les composicions isotòpiques ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) del sulfat, com a indicadors de l'origen de les evaporites del Mesozoic i del Cenozoic de la Península Ibèrica i les Illes Balears*. Tesis, Univ. Barcelona, 276 p.
- Utrilla, R. (1990): Composición isotópica de los sulfatos cálcicos del Terciario de la Cuenca del Ebro. In: *Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante. Nuevas aportaciones y Guía de superficie*. (F. Ortí y J.M.<sup>a</sup> Salvany, Eds.). Universidad de Barcelona-ENRESA, 67-69.
- Utrilla, R., Pierre, C., Ortí, F., Rosell, L., Inglés, M. y Pueyo, J.J. (1987): Estudio isotópico de los sulfatos en formaciones evaporíticas mesozoicas y terciarias continentales. Aplicación a la Cuenca del Tajo. *II Congr. Geoquim. España*, Soria, 91-94.
- Van Everdingen, R.O. y Krose, H.R. (1985): Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation. *Nature*, 315: 395-396.

Recibido el 21 de abril de 1991  
Aceptado el 11 de octubre de 1991