

RESEARCH ARTICLE

Hydrochemistry and stable isotopes in a coastal lagoon affected by evaporation, Cabo de Gata (Almería)

Hidroquímica e isótopos estables de una laguna costera sometida a evaporación, Cabo de Gata (Almería)

Fernando Sola¹, Antonio Pulido-Bosch^{1,2}, Angela Vallejos¹

¹ G.I. Recursos Hídricos y Geología Ambiental. Universidad de Almería. Almería, 04120. fesola@ual.es, apulido@ual.es, avallejo@ual.es

² Departamento de Geodinámica. Universidad de Granada. Granada, 18071.

Corresponding author: fesola@ual.es (Fernando Sola)

Key points

Salinas de Cabo de Gata are anthropically transformed to favor the entry of seawater and its evaporation

Precipitation changes chemical composition of waters, reducing ion concentration in the minerals that precipitate

Gypsum precipitation reduces the proportions of ¹⁸O/¹⁶O and ²H/¹H in the pond water

ABSTRACT

The Salinas de Cabo de Gata are a natural coastal lagoon that has been anthropically transformed to favor the entry of seawater and its evaporation until saturation in sodium chloride. For this, it is compartmentalized in a series of ponds in which the seawater is guided by a circuit along which the salinity increases. Sediment samples have been taken at the bottom of these ponds and water samples to recognize which hydrogeochemical processes occur along the route. In the first ponds (evaporators) the suspended solids are decanted and carbonate precipitation occurs, along with the formation of pyrite linked to the high concentration of organic matter. On the other hand, in the last ponds (crystallizers) gypsum precipitation occurs when 70% evaporation is reached and, finally, halite when it reaches 90%. This precipitation notably changes the chemical composition of the waters, reducing the concentration of the ions present in the minerals that precipitate. From the isotopic point of view, gypsum precipitation also has its mark, reducing the proportions of ¹⁸O/¹⁶O and ²H/¹H in the pond water. The study of these processes, in a mesoscale system, has great advantages for making palaeoenvironmental inferences at the basin scale, such as knowing what percentage of seawater must be evaporated so that gypsum or halite can precipitate in a basin.

Keywords: Seawater; Halite; Precipitation; Salt pan; Gypsum.

Article History:

Received: 29/10/2020

Accepted: 28/11/2020

Puntos clave

Las Salinas de Cabo de Gata son una laguna costera natural transformada antrópicamente que favorece la entrada de agua de mar y su evaporación.

La precipitación cambia la composición química del agua, disminuyendo la concentración de los iones presentes en los minerales precipitados

La precipitación de yeso reduce las proporciones de ¹⁸O/¹⁶O y ²H/¹H en el agua del estanque

RESUMEN

Las Salinas de Cabo de Gata son una laguna costera natural transformada antrópicamente para favorecer la entrada de agua de mar y su evaporación hasta la saturación en cloruro sódico. Para ello, está compartimentada en una serie de estanques en los cuales el agua de mar es guiada por un circuito a lo largo del cual se incrementa la salinidad. Se ha tomado una serie de muestras de sedimentos del fondo de estos estanques y de su agua con el fin de reconocer qué procesos hidrogeoquímicos se producen a lo largo del recorrido. En los primeros estanques (evaporadores) se decantan los materiales en suspensión y se produce la precipitación de carbonatos, junto con la formación de pirita ligada a la alta concentración de materia orgánica. Por su parte, en los últimos estanques (cristalizadores) se produce la precipitación de yeso cuando se alcanza el 70% de evaporación y, finalmente, halita al llegar al 90%. Esta precipitación cambia notablemente la composición química de las aguas, disminuyendo la concentración de los iones presentes en los minerales que precipitan. A nivel isotópico, la precipitación de yeso también tiene su impronta, reduciendo las proporciones de ¹⁸O/¹⁶O y ²H/¹H en el agua del estanque. El estudio de estos procesos, en un sistema de mesoescala, tiene grandes ventajas para hacer inferencias paleoambientales a escala de cuenca, como por ejemplo saber qué porcentaje de agua de mar es necesario evaporar para que en una cuenca llegue a precipitar yeso o halita.

Palabras clave: Agua de mar; Halita; Precipitación; Salina; Yeso.

Historial del artículo:

Recibido: 29/10/2020

Aceptado: 28/11/2020

1. Introducción

Las llanuras costeras son planicies adyacentes a la línea de costa cuyo origen está ligado al ascenso y estabilización del nivel del mar acaecido durante el Holoceno. Procesos de sobre-excavación, subsidencia diferencial o procesos sedimentarios como el cierre de una antigua bahía debido al avance de una flecha litoral, pueden generar áreas deprimidas dentro de estas llanuras, las cuales pueden llegar a cotas por debajo del nivel del mar. Estas depresiones tienden a estar rellenas por una mezcla de agua dulce procedente de la precipitación directa, escorrentía superficial, escorrentía subterránea, y agua salina por entrada de agua de mar en temporales, o a través de la cuña salina que se introduce a través del medio acuífero tierra adentro (Menció *et al.*, 2017).

Así pues, la salinidad del agua que rellena estas lagunas costeras va a depender de los porcentajes de mezcla entre los aportes de agua dulce y salada que les llegue, así como de las tasas de evaporación a las que estén sometidas (Sánchez Martos *et al.*, 2014). En general, en ambientes climáticos húmedos, estas lagunas presentan aguas más dulces que aquellas situadas en ambientes áridos o semi-áridos, donde se acumulan aguas salinas o hipersalinas dando lugar a los ambientes conocidos como sabkhas (Yechieli and Wood, 2002).

En la cuenca mediterránea, estas lagunas costeras han sido utilizadas desde antiguo como áreas de producción de sal o salinas. Para ello, es necesario modificar la dinámica natural del sistema creando sub-ambientes en los que el agua está cada vez más concentrada en cloruro sódico, hasta su precipitación. Actualmente se sigue utilizando el mismo sistema para la producción de sal marina, la cual es principalmente usada tanto como sal de mesa y como para fundente de nieve en carreteras. En el Mediterráneo peninsular existen numerosas salinas, siendo la más meridional de todas ellas las Salinas de Cabo de Gata, en la provincia de Almería.

En este trabajo se estudia la evolución hidroquímica e isotópica del agua que rellena la Laguna de Cabo de Gata desde las aguas menos salinas hasta los estanques en los que se produce la sal marina. Con esto se pretende comparar la precipitación mineral observada en campo con los índices de precipitación de fases minerales obtenidos a partir de modelos hidrogeoquímicos.

A diferencia de lo que ocurre con los estudios de laboratorio, donde las condiciones están muy controladas, el estudio de los procesos de precipitación en este tipo de medios está más acorde con los procesos naturales que se producen a nivel de cuenca, por lo que son un buen modelo para la realización de inferencias paleoclimáticas (Lowenstein and Hardie, 1985; Lowenstein *et al.*, 2001; Evans *et al.*, 2015; Levy *et al.*, 2018).

2. Encuadre geológico

El presente estudio se encuadra en la llanura costera de Cabo de Gata, en el extremo sureste de la provincia de Almería (Figura 1). Esta llanura está limitada al este por relieves volcánicos pertenecientes al Complejo Volcánico Cabo de Gata, de edad Mioceno medio a superior (Scotney *et al.*, 2000; Rutter *et al.*, 2014). Las rocas volcánicas que componen este complejo son muy diversas, con composiciones que abarcan desde rocas básicas hasta intermedias-ácidas, si bien, las más comunes son las andesitas.

El extremo occidental del área de estudio está limitado por la Falla de Carboneras. Este es uno de los accidentes tectónicos activos más importantes de la Península Ibérica, con una longitud de 50 km en tierra firme y otros 100 km bajo el Mar de Alborán (Gràcia *et al.*, 2006). El área comprendida entre los relieves volcánicos de Cabo de Gata y la Falla de Carboneras está rellena por una secuencia de sedimentos Plio-Pleistocenos que varían entre sedimentos depositados en un ambiente marino de plataforma externa hasta continentales (Boorsma, 1992). Esta se-

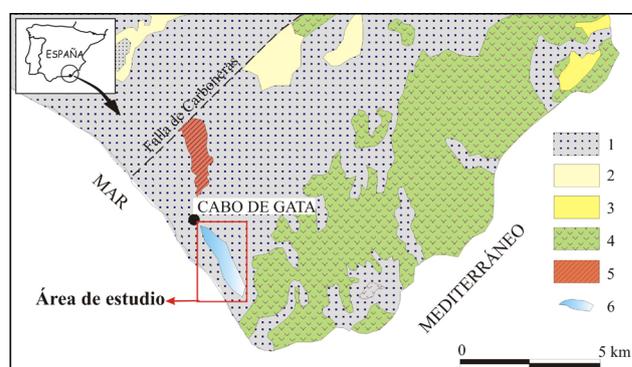


Figura 1. Localización del área de estudio. 1: depósitos aluviales, 2: limos Pliocenos, 3: calcarenitas Miocenas; 4: basamento volcánico, 5: depósitos de lagoón, 6: lagoón actual.

Figure 1. Location of the study area. 1: Alluvial deposits; 2: Pliocene silt; 3: Miocene calcarenite; 4: Volcanic basement; 5: Lagoon deposits; 6: Present lagoon.

cuencia sedimentaria conforma un acuífero detrítico, que en su parte más próxima a la costa alberga aguas subterráneas con una salinidad ligeramente superior al agua de mar (Daniele *et al.*, 2011). Dataciones mediante ^{14}C de estas aguas subterráneas sugieren que su infiltración ocurrió al inicio del Holoceno a partir de un antiguo lagoon que ocupaba buena parte de esta llanura costera (Sola *et al.*, 2014; Vallejos *et al.*, 2018). En la actualidad este lagoon aún existe, aunque su extensión se ha reducido notablemente, conformando las actuales Salinas de Cabo de Gata, con una extensión de 300 ha.

Las Salinas de Cabo de Gata son un lagoon costero antrópicamente modificado. Este lagoon se habría generado como consecuencia de una subsidencia diferencial del terreno, generando cotas por debajo del nivel del mar. Esta depresión está desconectada del mar por una barra arenosa costera que se habría formado como consecuencia de las corrientes de deriva litoral. La edad de formación de este lagoon es Holoceno (Harvey *et al.*, 1999). De manera natural, este paraje presentaría aguas salobres fruto de la mezcla de aguas dulces procedentes tanto de la precipitación directa como de los aportes de aguas subterráneas, y de aguas salinas procedentes de la cuña de agua de mar que se infiltra a través del medio acuífero. Además, de forma puntual, el agua de mar puede entrar de manera directa hasta el lagoon en momentos de oleaje extremo o eventos de tsunami (Reicherter and Becker-Heidmann, 2009).

En la actualidad, este régimen natural ha sido modificado por la acción humana, para convertir el lagoon en una salina. Para ello, se ha abierto una conexión directa entre el mar y el lagoon, de forma que el agua marina pueda entrar en la salina. Esta agua marina es conducida hasta una serie de estanques denominados concentradores, en los que se deja durante un determinado tiempo expuesta a la evaporación. Estos estanques están conectados mediante compuertas, de modo que el agua se va conduciendo de un estanque hasta el siguiente conforme la salinidad de agua se va incrementando como consecuencia de su evaporación. Además, en los concentradores las partículas en suspensión, como arcillas y materia orgánica presentes en el agua, decantan en el fondo del estanque, y ciertas fases minerales precipitan. Finalmente, esta agua es conducida a otros estanques conocidos como cristalizadores. En ellos van precipitando las fa-



Figura 2. Localización de los puntos de muestreo. SW: agua de mar.

Figure 2. Location of sampling points. SW: seawater.

ses minerales según el índice de saturación mineral que adquiere el agua, conforme ésta se va concentrando iónicamente como respuesta a la evaporación. La potencia de la lámina de agua en los estanques a lo largo del circuito se va reduciendo paulatinamente, de modo que en los estanques evaporadores es aproximadamente de medio metro y en los estanques en los que precipita la halita es solo de unos centímetros. Un esquema del circuito que tiene el agua, desde su entrada en la salina hasta la precipitación de la sal, puede verse en la Figura 2.

3. Materiales y Métodos

En julio de 2018 se llevó a cabo el muestreo de sedimentos procedentes del fondo de cada uno de los estanques que conforman las Salinas de Cabo de Gata, así como del agua de estos estanques. Un total de 13 muestras fueron tomadas a lo largo del circuito que sigue el agua de mar hasta la precipitación de la halita. Se programó su realización en pleno verano para que las condiciones ambientales fuesen lo más propicias para la evaporación y para que los aportes de agua dulce procedentes de los abanicos aluviales que drenan superficial y subterráneamente a las Salinas fuesen lo más reducidos posible.

Las muestras de sedimentos fueron tomadas en los diferentes estanques. Posteriormente, fueron desecadas y analizadas mediante Difracción de Rayos-X en los Servicios Técnicos de la Universidad de Almería, para conocer su composición mineral. Por su parte, pH y temperatura del agua fueron medidas en campo. La alcalinidad (como HCO_3) fue determinada por valoración también in situ. Las muestras fueron tomadas por duplicado y almacenadas en botellas de polietileno a 4°C. Para los cationes, fue necesario acidificar con ácido nítrico uno de los duplicados hasta alcanzar $\text{pH} < 2$, evitando así problemas de absorción o precipitación. Los iones mayoritarios fueron analizados mediante Fluorescencia de Rayos-X en los Servicios Técnicos de la Universidad de Almería, mientras que la concentración isotópica en $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ fue determinada mediante el analizador isotópico Picarro® L2140i del Laboratorio de Isótopos estables de la Universidad de Almería.

El simulador geoquímico PhreeqC con la base de datos Pitzer (Parkhurst and Appelo, 1999) se utilizó para los siguientes cálculos: (1) índices de saturación (IS) de las muestras de agua respecto a diferentes minerales; (2) evolución en la composición iónica de una muestra como consecuencia de un proceso de evaporación.

4. Resultados

4.1. Muestras de sedimentos

El análisis mediante difracción de rayos-X en cada uno de los estanques que conforman el circuito de las Salinas de Cabo de Gata ha permitido reconocer qué fases minerales decantan y/o precipitan a lo largo de dicho circuito. Las aguas

que se bombean desde el mar hasta la laguna por su extremo sur son conducidas a través de un canal abierto de unos 2 km de longitud por el lateral de la laguna hasta su extremo norte (Figura 2). Este flujo a lo largo del canal se genera por gravedad, y dada la baja pendiente de la zona, la corriente del agua es insignificante dando un agua transparente con salinidad idéntica al agua de mar en la que proliferan abundantes organismos marinos. Una vez el agua llega a la primera represa el flujo se detiene y las aguas quedan estancadas. Las primeras represas de las Salinas o concentradores tienen por objeto, por un lado, la evaporación y concentración de sales en las aguas, y por otro, la decantación de las partículas que puedan estar en suspensión. La poca profundidad de la lámina de agua, unida a la fuerte insolación a la que está sometida, hace que la temperatura del agua en estos estanques sea alta, favoreciendo el desarrollo de microorganismos, lo que provoca que los sedimentos del fondo de los estanques sean muy ricos en materia orgánica. Las fases minerales reconocidas en cada uno de los estanques pueden verse en la Tabla 1.

4.2. Muestras de agua

La composición química e isotópica de las muestras de agua tomadas para llevar a cabo este estudio se muestra en la Tabla 2. Las trece muestras de agua tomadas en las Salinas de Cabo de Gata presentan facies clorurada sódica. Su representación sobre un diagrama Piper (Figura 3a) desvela cómo todas las muestras se concentran en un área con valores de ion cloruro del 90% y de sodio del 80%, a excepción de la muestra 13, en la cual estos valores se reducen al 80% y 50%, respectivamente (Figura 3a).

MUESTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cuarzo	•	•	•	•	•	•	•	•					
M. Arcilla	•	•	•	•	•	•	•	•					
Calcita	•	•	•	•	•	•	•	•					
Pirita				•		•							
Yeso									•	•	•	•	
Halita													•

Tabla 1. Principales minerales obtenidos en los sedimentos mediante difracción de rayos-X.

Table 1. Main minerals obtained by X-ray diffraction in sediments.

MUESTRA	Na	Mg	SO ₄	Cl	K	Ca	Br	HCO ₃	δ ¹⁷ O	δ ¹⁸ O	δ ² H
	mg/L								‰		
1	11900	1270	2796	20280	463	473	100	183	0,33	0,66	5,54
2	14300	1650	3240	23790	515	650	113	159	1,28	2,45	13,42
3	15600	1570	3660	26440	569	643	126	171	1,72	3,30	17,02
4	17000	1860	4110	29300	659	705	140	183	1,85	3,57	17,90
5	20800	2110	4920	35130	797	809	163	183	2,47	4,74	23,30
6	23300	2500	5610	39720	900	901	192	201	2,90	5,58	26,89
7	30500	3360	7860	52790	1240	1241	247	171	3,50	6,75	31,56
8	32500	3460	8310	55460	1290	1291	260	171	4,02	7,71	32,72
9	39000	4110	9660	63900	1510	1491	317	165	4,03	7,77	34,68
10	43400	4870	10860	75730	1800	1411	376	226	4,31	8,31	34,95
11	55300	6600	12300	95900	2350	1061	486	281	4,69	9,07	36,31
12	77600	9710	16950	134300	3410	785	708	397	4,72	9,11	32,11
13	55000	28930	43470	139700	9770	425	1962	1171	4,42	8,47	17,59
SW	11900	1210	2748	20180	434	472	103	207	0,31	0,60	4,79

Tabla 2. Resultado del análisis químico e isotópico de las muestras de agua tomadas en las Salinas de Cabo de Gata.
Table 2. Results of chemical and isotopic analyses of water samples from the Salinas de Cabo de Gata.

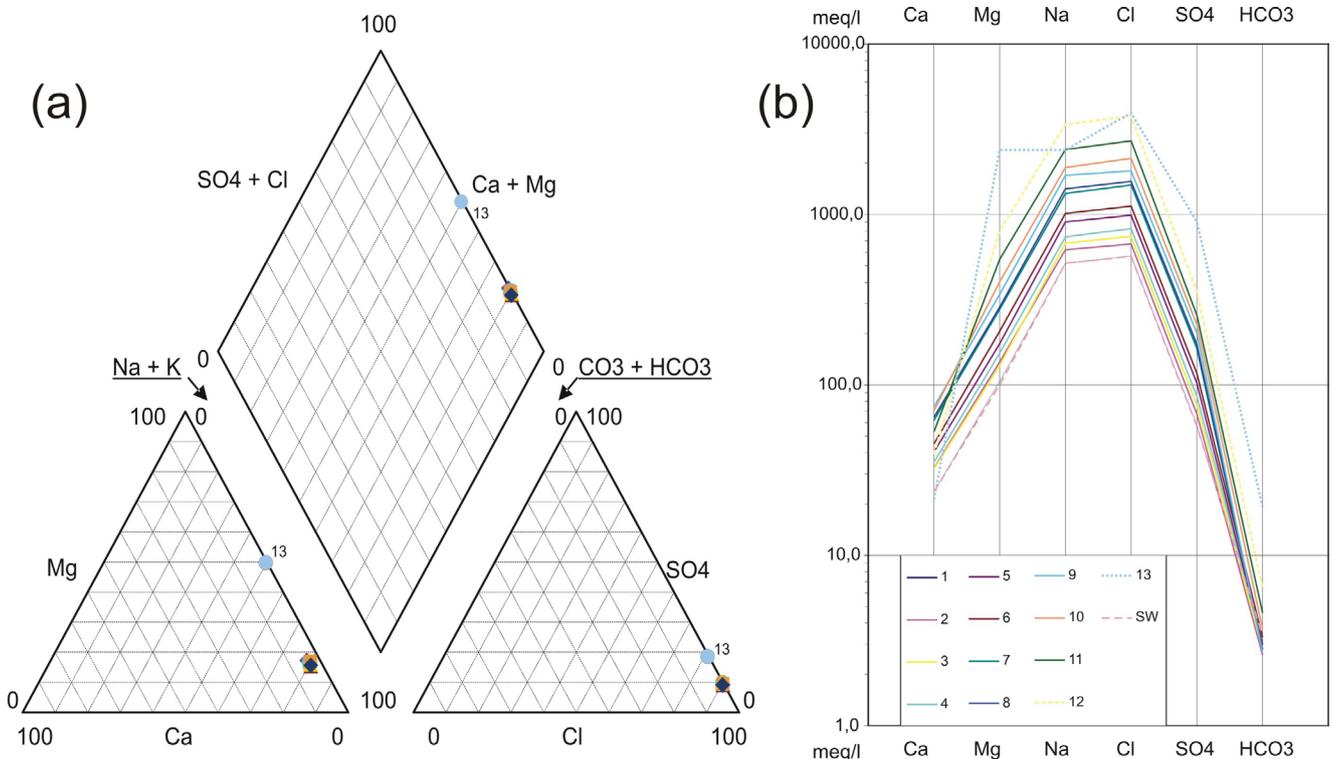


Figura 3. (a) Diagrama Piper con la representación de las muestras de agua. (b) Diagrama Schöeller-Berkaloff.
Figure 3. (a) Piper diagram corresponding to water samples. (b) Schöeller-Berkaloff diagram.

Por su parte, la representación sobre un diagrama Schöeller-Berkaloff del contenido en iones mayoritarios de las trece muestras tomadas en los estanques, así como del agua de mar (Figura 3b), además de mostrar el claro carácter clorurado sódico de las aguas, también da información de cómo se diferencian ciertos iones a lo largo del circuito de las Salinas como consecuencia de la precipitación. De este modo, de la muestra 1 a la muestra 8 la geometría de estas muestras en el diagrama es paralela con incre-

mentos sucesivos en la concentración iónica, mientras las muestras tomadas en los estanques cristalizadores (muestras 9 a 13) pierden este paralelismo, especialmente para los iones Ca y Na, los cuales forman parte de los minerales que precipitan, yeso y halita respectivamente.

Se han proyectado las concentraciones medidas en determinados iones en diagramas binarios para estudiar sus relaciones iónicas (Figura 4). La relación Cl-Na muestra un progresivo y lineal incremento en la concentración de estos iones, des-

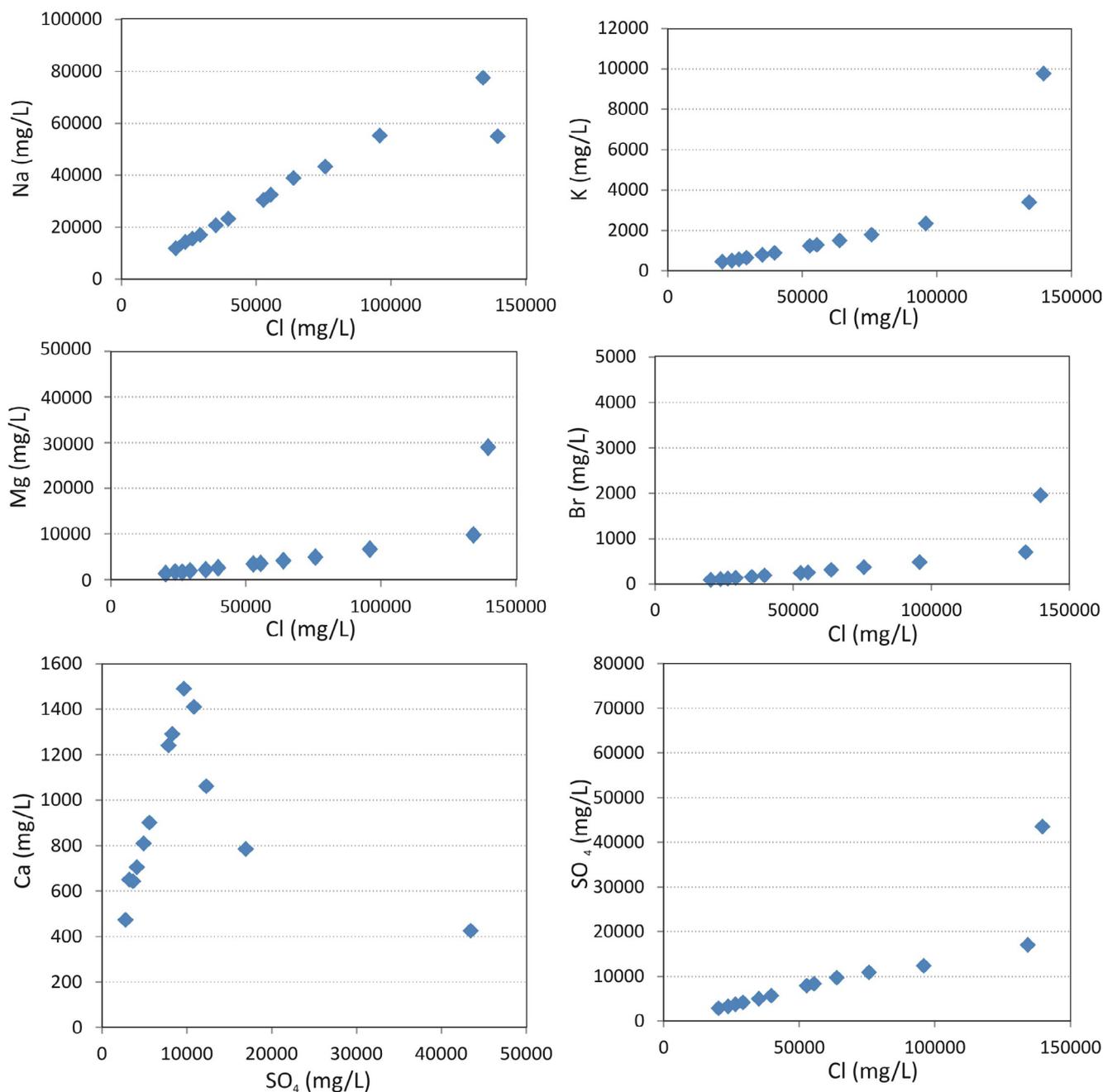


Figura 4. Relaciones hidroquímicas entre iones seleccionados en las muestras de agua de los estanques.

Figure 4. Hydrochemical relationships between selected ions in pond water samples.

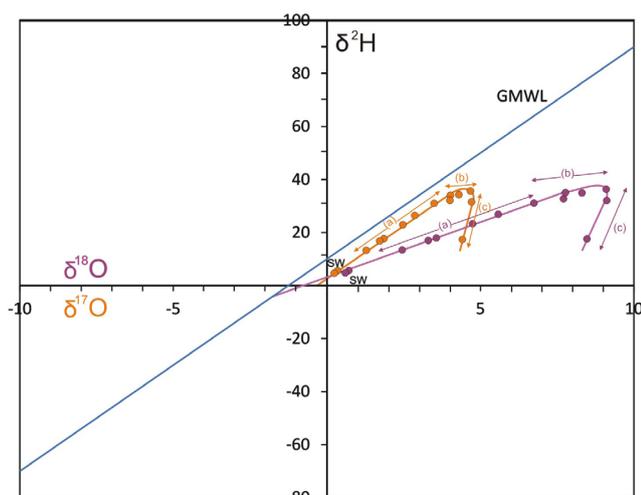


Figura 5. Relación $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}/\delta^{17}\text{O}$ en las muestras de agua tomadas en las Salinas de Cabo de Gata (SW: agua de mar; GMWL: línea meteórica global).

Figure 5. $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}/\delta^{17}\text{O}$ relationship of water samples collected in the Salinas de Cabo de Gata (SW: seawater; GMWL: global meteoric water line).

de la muestra de agua de mar hasta la muestra número 12. Por su parte, la muestra 13 se desvía de esta tendencia, cayendo claramente por debajo de la línea de tendencia que sigue el resto de muestras. Algo similar sucede con las relaciones Cl-K, Cl-Mg, Cl-Br y Cl-SO₄, pero en estos casos la muestra 13 cae muy por encima de la tendencia que siguen el resto de valores. Al proyectar la relación SO₄-Ca la tendencia que siguen las muestras es muy diferente. En este caso, se produce un rápido incremento en la concentración de Ca, para posteriormente producirse un abrupto descenso. El pico en la concentración en Ca se da en la muestra número 9, con valores de aproximadamente 1500 mg/L, donde comienza la precipitación del yeso.

Las relaciones isotópicas $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ de las muestras tomadas sigue una evolución desde las muestras menos salinas hasta las más salinas que se puede dividir en tres líneas de tendencia (Figura 5). Una primera línea (a) sigue un patrón de enriquecimiento progresivo que, a partir de la muestra 9, se ralentiza (b) y que finalmente genera un bucle de descenso en los valores en la muestra 13 (c). Estas mismas tendencias han sido observadas en la relación $\delta^2\text{H} - \delta^{17}\text{O}$.

5. Discusión

Los sedimentos tomados en los sucesivos estanques de las Salinas registran el depósito de la

decantación (estanques de evaporación, muestras 2 a 8) y de precipitación de fases minerales (estanques de cristalización, muestras 9 a 13). Las fases minerales decantadas son las propias del entorno en el que se encuentran las Salinas. Filosilicatos del grupo de la mica moscovita, junto con cuarzo y carbonatos son minerales que proceden de los relieves metamórficos que se sitúan a varias decenas de kilómetros de la laguna y que, a diferencia de las rocas volcánicas de los relieves más próximos, son más resistentes a la meteorización. Los carbonatos detectados mediante difracción de rayos-X, tanto calcita como dolomita, pueden estar presentes como minerales neo-formados por precipitación, así como granos minerales heredados de los relieves adyacentes. En algunas de estas muestras hay presencia de pirita (Tabla 1). Esta fase mineral sería de neoformación, fruto del alto contenido en materia orgánica que hay en estos sedimentos junto con procesos bacterianos que reducirían sulfatos en estos ambientes para precipitar sulfuros de hierro (Cifuentes *et al.*, 2020).

En el caso de los estanques de cristalización, las aguas que llegan a éstos están completamente limpias de minerales en suspensión, precipitando yeso o halita según el grado de saturación que alcance la salmuera. Así, en los estanques 9, 10, 11 y 12 precipita el yeso, y en el último de todos, la halita.

Se ha llevado a cabo una modelización hidrogeoquímica mediante el código PhreeqC, simulando el proceso de evaporación y concentración en sales de una muestra de agua de mar. Para ello, se ha utilizado como muestra origen la muestra 1 (el agua de mar que entra en la laguna). Sobre esta muestra original se ha modelizado un proceso de evaporación hasta el total desecado de la muestra, y se ha visto cómo se han incrementado los índices de saturación de los minerales más importantes que intervienen en estos medios. Los datos modelizados indican que el yeso comienza a precipitar a partir de un 70% de evaporación del agua de mar, mientras que la halita lo hace a partir de un 90% (Figura 6). Otras fases minerales, tales como epsomita o silvina, requieren de casi una total evaporación del agua para que comience su precipitación.

A partir de esta simulación, también se ha obtenido cómo evolucionan los distintos iones mayoritarios presentes en el agua de mar original según va incrementando su salinidad por evaporación (Figura 7). Así, en la relación Cl/Na se ob-

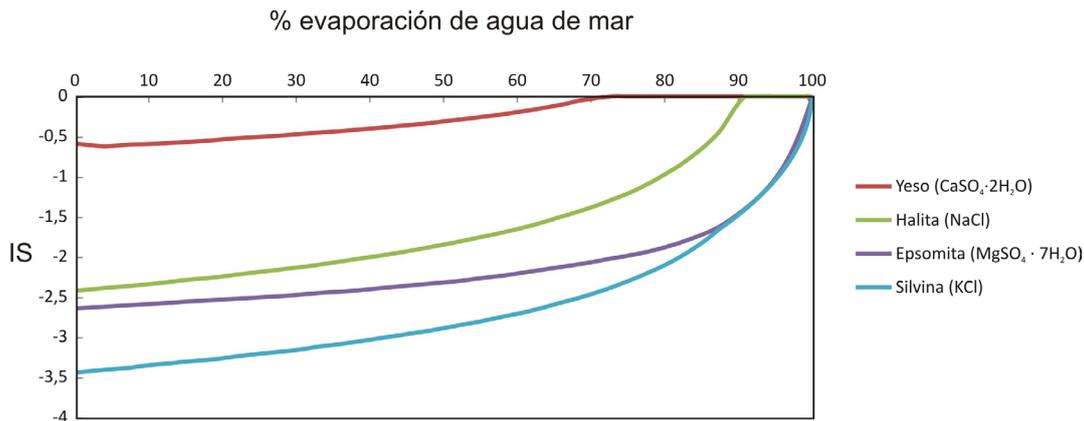


Figura 6. Índices de saturación en función del porcentaje de evaporación del agua de mar.

Figure 6. Saturation indexes according to the evaporation percentage of seawater.

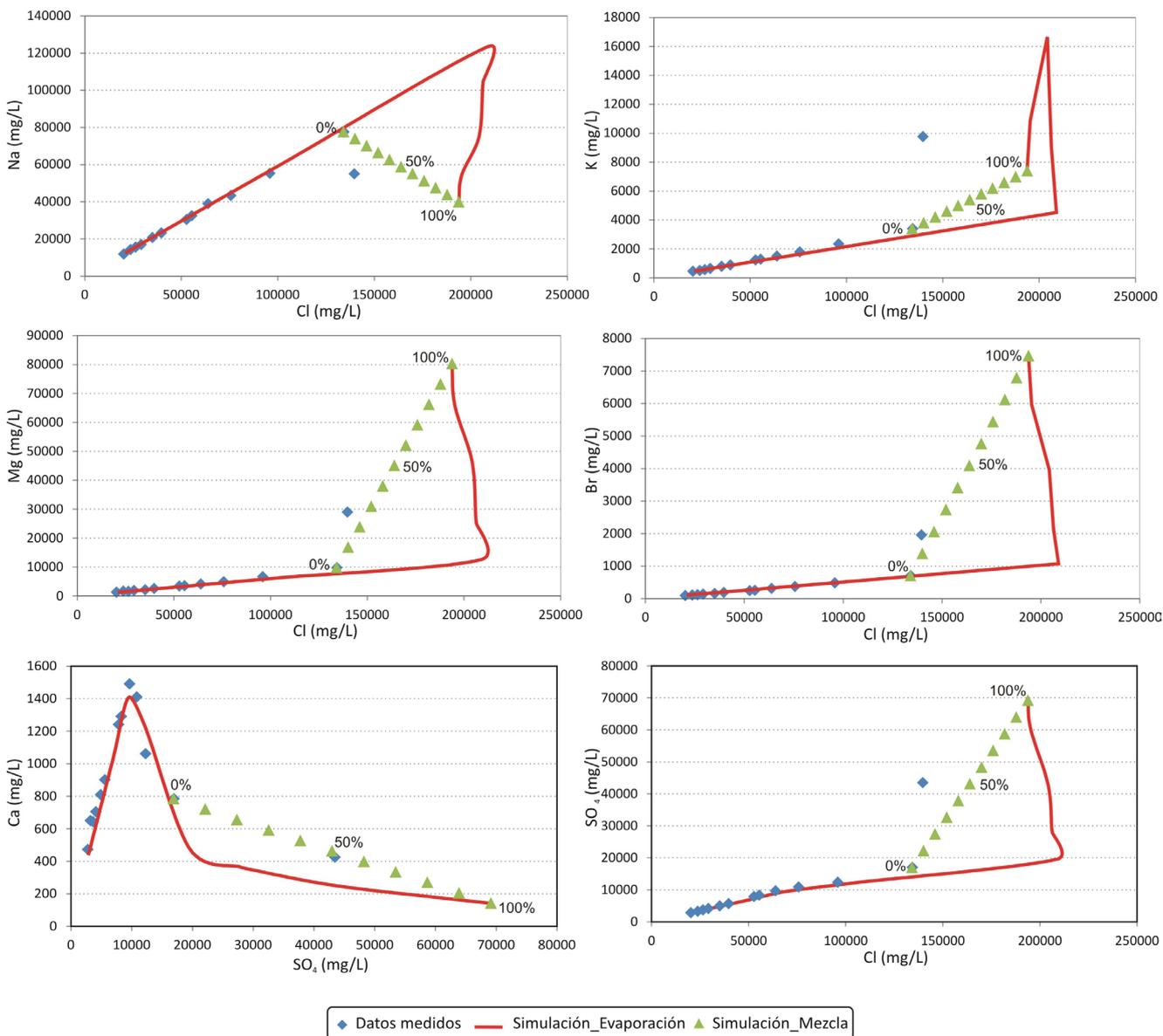


Figura 7. Resultados de la simulación realizada del proceso de evaporación (línea roja) y mezcla (triángulos verdes).

Figure 7. Results of the simulation of the evaporation (red line) and mixing process (green triangles).

serva que la línea de evolución se ajusta a los valores medidos, a excepción de la muestra 13. Esta relación se incrementa paulatinamente hasta un máximo a partir del cual ambos iones descienden en concentración. Este máximo es el punto en que comienza a precipitar la halita, lo cual se produce para concentraciones en Cl de 209.000 mg/L. La causa por la que la muestra 13 no se ajusta a la línea teórica se debería a que las aguas de este estanque son el resultado de la mezcla de aguas muy evaporadas, que ya han precipitado halita, con aguas provenientes del estanque 12. De este modo, ha sido necesario llevar a cabo otra modelización, en este caso de mezcla de aguas. Para ello se han tomado como valores extremos los correspondientes a la muestra 12 y a un agua casi completamente evaporada (Figura 7). Como se observa en la figura, la muestra 13 no se ajusta completamente a esta modelización, si bien se aproxima.

De igual forma se ha comparado el resto de iones medidos con los modelizados (Figura 7). Los iones SO_4 , Mg y Br una vez se alcanza la saturación y precipitación de la halita continúan aumentando su concentración en el agua restante. Esto quiere decir que, pese a que sufran procesos de precipitación como es el caso del ion SO_4 en forma de yeso, sigue incrementando su concentración hasta los estadios finales del proceso de evaporación. Por su parte, el ion K, también sufre un incremento tras la precipitación de la halita, si bien, al final sufre un fuerte descenso, que estaría vinculado a la precipitación de la silvina (KCl).

La relación de los iones SO_4/Ca marca con claridad el momento de precipitación del yeso, que ocurriría en el pico de concentración de estos iones (Fig. 7). Las muestras tomadas en campo caen sobre la línea modelizada, a excepción de la muestra 13. Las primeras 8 muestras se distribuyen sobre la rama ascendente de la curva, y son muestras en las que no hay yeso como componente de los sedimentos del fondo de los tanques de evaporación. Por su parte, las siguientes 4 muestras caen entre el pico y el tramo de fuerte descenso en estos iones, que marcarían el punto de inicio e intervalo de precipitación del yeso. Son justamente estas muestras las que están tomadas en estanques en las que su fondo está compuesto en un 100% por cristales de yeso (Tabla 1).

La línea de tendencia de las concentraciones isotópicas de las muestras tomadas en la zona

de estudio se aleja cada vez más de la línea meteorológica global (GMWL), como consecuencia del intenso proceso de evaporación al que se ven sometidas estas muestras. La geometría que siguen las relaciones isotópicas de $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ y $^{17}\text{O}/^2\text{H}$ forma un bucle de descenso en estas relaciones en las muestras más mineralizadas. Este tipo de geometría ya ha sido descrito por Sofer and Gata (1975), si bien las causas que generan este bucle permanecen poco claras. La primera fase de enriquecimiento del agua de los estanques en los isótopos pesados de una manera más o menos lineal es la tendencia esperada por un proceso de evaporación (Figura 8a), en el que el isótopo ligero (^{16}O y ^1H) es proporcionalmente más fácil de evaporar. Esto es lo que ocurre en los primeros estanques (estanques 1 a 8), en los cuales pueden precipitar alguna fase mineral carbonatada, pero en concentraciones muy bajas, por lo que apenas se modifica la señal isotópica del agua. En el caso de los estanques 9 a 12 hay precipitación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La precipitación de esta fase mineral, que contiene en su fórmula tanto oxígeno como hidrógeno, hace que la tendencia lineal que seguía la gráfica $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ reduzca su pendiente y se aplane (Figura 8b). Aunque se siguen evaporando proporcionalmente más isótopos ligeros que pesados, la precipitación del yeso favorece el aumento del ^{16}O y ^1H en el agua del estanque, dado que cuanto mayor es el peso atómico menor es su cinética y más fácilmente los isótopos pesados son incorporados en la estructura cristalina del yeso. Esta podría ser la explicación al cambio observado en la tendencia.

Finalmente, en los estanques en los que precipita halita, en los cuales la lámina de agua es muy delgada, la proporción $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ se reduce, generando un bucle en la geometría de la curva (Figura 8c). Esta disminución en la concentración en isótopos pesados puede ser debida al proceso de intercambio molecular entre el agua de estos estanques y la atmósfera. El agua en los estanques está ya muy enriquecida en isótopos pesados. Al disminuir drásticamente el espesor de la lámina de agua, y por tanto aumentar la superficie específica de contacto con la atmósfera, sería factible un proceso de intercambio de moléculas de agua en el estanque, con altas concentraciones en isótopos pesados, con moléculas de la atmósfera, ricas en isótopos ligeros. Este proceso estaría favorecido por una alta temperatura.

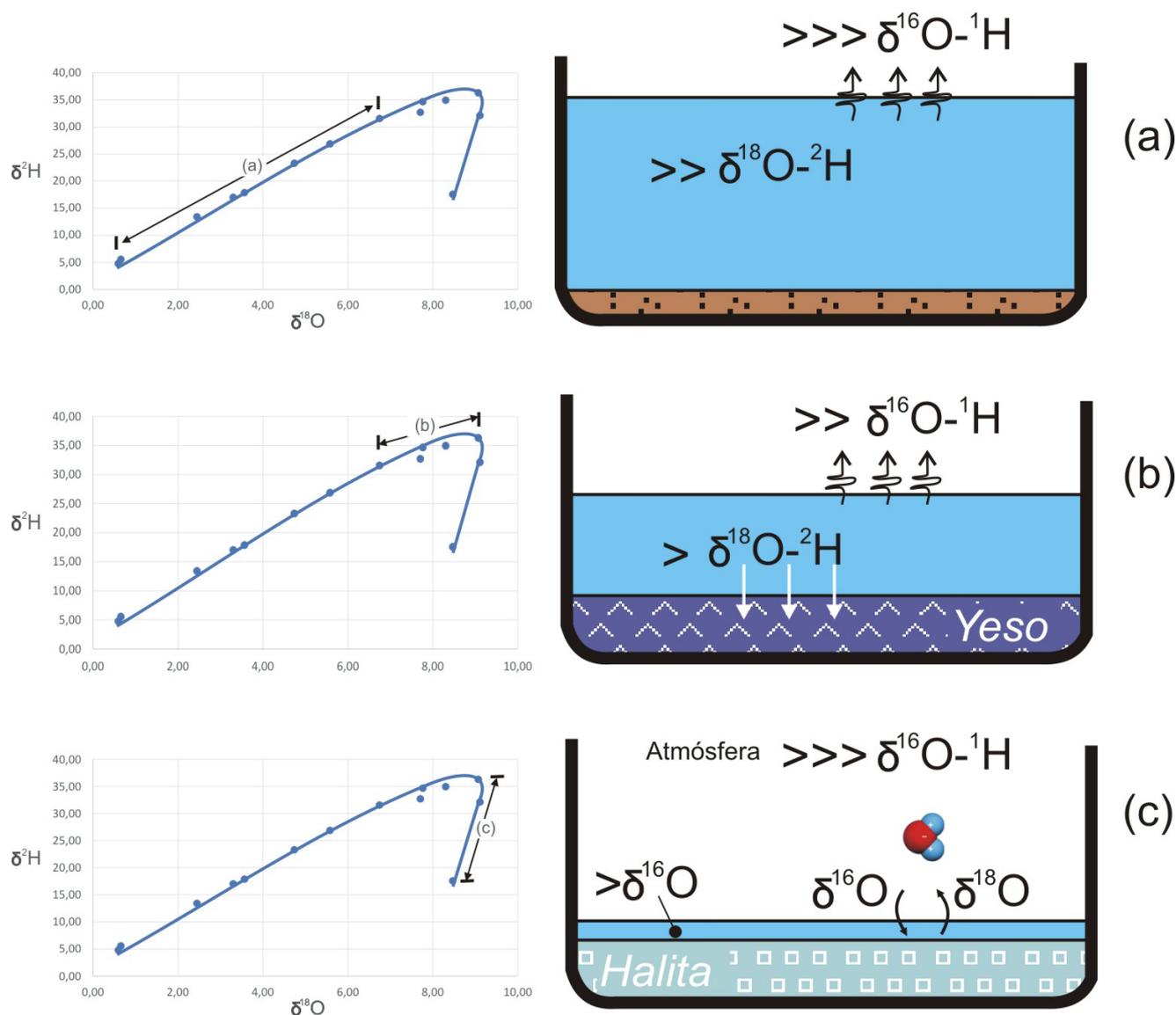


Figura 8. Evolución de los isótopos estables a lo largo del circuito de evaporación de las aguas de las Salinas de Cabo de Gata. (a) Condiciones en estanques evaporadores, (b) procesos que ocurren en estanques en los que hay precipitación de yeso, (c) procesos que ocurren en los últimos estanques en los que hay precipitación de halita. Ver texto para explicación.

Figure 8. Evolution of stable isotopes along the evaporation circuit of the waters of the Salinas de Cabo de Gata. (a) conditions in evaporating ponds, (b) processes that occur in ponds in which there is gypsum precipitation, (c) processes that occur in the last ponds in which there is precipitation of halite. See text for explanation.

El estudio de la química e isotopía de las aguas y sedimentos en una salina es importante a la hora de hacer inferencias paleo-ambientales. Así, por ejemplo, durante el proceso de precipitación del yeso, elementos como Ca, S y O sufren un proceso de diferenciación isotópica, el cual puede ser registrado tanto en el agua como en el yeso de los estanques de la salina. La precipitación de yeso en una cuenca sedimentaria sufrirá también este tipo de diferenciación isotópica. Los datos aportados por el registro bien conocido de estas salinas, pueden dar información

sobre el origen del agua que dio lugar a depósitos de yeso en el registro geológico.

6. Conclusiones

Los datos químicos e isotópicos medidos en las aguas de una laguna costera transformada en salina concuerdan de manera general con aquellos esperados en un proceso de evaporación de agua de mar. Sin embargo, existen algunas discrepancias entre ellos debido a que una salina es un medio abierto y más complejo, en el

que intervienen otros procesos, frente a lo que ocurriría en un ensayo de laboratorio. Es por esto por lo que conforman un buen análogo cuando lo que se quiere es estudiar un sistema de gran escala, como puede ser una cuenca sedimentaria marina que ha quedado aislada y expuesta a evaporación, como le pudo ocurrir a la Cuenca Mediterránea durante el Messiniense.

La precipitación de yeso se alcanza cuando se produce una evaporación del 70% de agua de mar original, siendo necesario un 90% para que tenga lugar la precipitación de la halita. Durante el proceso de evaporación se produce un paulatino incremento en la señal isotópica de ^{18}O y ^2H , la cual se ralentiza al llegar al 70% de agua de mar evaporada, debido a la entrada de estos isótopos en la estructura cristalina del yeso. Cuando la lámina de agua expuesta a evaporación es suficientemente delgada, el intercambio molecular entre ésta y la atmósfera provoca un incremento en las concentraciones de isótopos ligeros, lo que explicaría el bucle que se observa en las gráficas de evolución de los datos isotópicos de la laguna.

Tener un buen control de cómo evolucionan los parámetros químicos e isotópicos en el agua de una salina, y en sus precipitados, puede ser de gran utilidad a la hora de hacer inferencias paleoclimáticas en sedimentos similares del registro geológico.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de las líneas generales de investigación promovidas por CEI-MAR Campus de Excelencia Internacional, y ha sido parcialmente financiado por MICINN mediante el proyecto PID2019-108832GB-I00.

Referencias

- Boorsma, L. J. (1992). Syn-tectonic sedimentation in a Neogene strike-slip basin containing a stacked Gilbert-type delta (SE Spain). *Sedimentary Geology*, 81(1-2), 105-123.
- Cifuentes, G. R., Jiménez-Millán, J., Quevedo, C. P., and Jiménez-Espinosa, R. (2020). Transformation of s-bearing minerals in organic matter-rich sediments from a saline lake with hydrothermal inputs. *Minerals*, 10(6), 525, 1-14.
- Daniele, L., Vallejos, A., Sola, F., Corbellá, M., and Pulido-Bosch, A. (2011). Hydrogeochemical processes in the vicinity of a desalination plant (Cabo de Gata, SE Spain). *Desalination*, 277, 338-347.
- Evans, N. P., Turchyn, A. V., Gázquez, F., Bontognali, T. R. R., Chapman, H. J., and Hodell, D. A. (2015). Coupled measurements of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of hydration water and salinity of fluid inclusions in gypsum from the Messinian Yesares Member, Sorbas Basin (SE Spain). *Earth Planetary Science Letters*, 430, 499-510.
- Gràcia, E., Pallàs, R., Soto, J. I., Comas, M., Moreno, X., Masana, E., Santanach, P., Diez, S., García, M., and Dañobeitia, J. (2006). Active faulting offshore SE Spain (Alboran Sea): Implications for earthquake hazard assessment in the Southern Iberian Margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 241, 735-749.
- Harvey, A. M., Silva, P. G., Mather, A. E., Goy, J. L., Stokes, M., and Zazo, C. (1999). The impact of Quaternary sea-level and climatic change on coastal alluvial fans in the Cabo de Gata ranges, southeast Spain. *Geomorphology*, 28, 1-22.
- Levy, E. J., Yechieli, Y., Gavrieli, I., Lazar, B., Kiro, Y., Stein, M., and Sivan, O. (2018). Salt precipitation and dissolution in the late Quaternary Dead Sea: evidence from chemical and $\delta^{37}\text{Cl}$ composition of pore-fluids and halites. *Earth and Planetary Science Letters*, 487, 127-137.
- Lowenstein, T. K., and Hardie, L. A. (1985). Criteria for the recognition of salt-pan evaporites. *Sedimentology*, 32, 627-644.
- Lowenstein, T. K., Timofeeff, M. N., Brennan, S. T., Hardie, L. A., and Demicco, R. V. (2001). Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: evidence from fluid inclusions. *Science*, 294, 1086-1088.
- Menció, A., Casamitjana, X., Mas-Pla, J., Coll, N., Compte, J., Martinoy, M., Pascual, J., and Quintana, X. D. (2017). Groundwater dependence of coastal lagoons: The case of La Pleta salt marshes (NE Catalonia). *Journal of Hydrology*, 552, 793-806.
- Parkhurst, D. L., and Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2) — a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 99-4259. 312 p.
- Reicherter, K., and Becker-Heidmann, P. (2009). Tsunami deposits in the western Mediterranean: Remains of the 1522 Almería earthquake? *Geological Society Special Publication*, 316, 217-235.
- Rutter, E. H., Burgess, R., and Faulkner, D. R. (2014). Constraints on the movement history of the carboneras fault zone (SE Spain) from stratigraphy and ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of neogene volcanic rocks. *Geological Society Special Publication*, 394(1), 79-99.
- Sanchez Martos, F., Molina-Sánchez, L., and Gisbert-Gallego, J. (2014). Groundwater-wetlands interaction in coastal lagoon of Almería (SE Spain). *Environmental Earth Sciences*, 71(1), 67-76.

- Scotney, P., Burgess, R., and Rutter, E. H. (2000). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age of the Cabo de Gata volcanic series and displacements on the Carboneras fault zone, SE Spain. *Journal of the Geological Society*, 157(5), 1003-1008.
- Sofer, Z., and Gat, J.R. (1975). The isotope composition of evaporating brines: Effect of the isotopic activity ratio in saline solutions. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 179-186.
- Sola, F., Vallejos, A., Daniele, L., and Pulido-Bosch, A. (2014). Identification of a Holocene aquifer-lagoon system using hydrogeochemical data. *Quaternary Research*, 82, 121-131.
- Vallejos, A., Sola, F., Yechieli, Y., and Pulido-Bosch, A. (2018). Influence of the paleogeographic evolution on the groundwater salinity in a coastal aquifer. Cabo de Gata aquifer, SE Spain. *Journal of Hydrology*, 557, 55-66.
- Yechieli, Y., and Wood, W.W. (2002). Hydrogeologic processes in saline systems: playas, sabkhas and saline lakes. *Earth-Science Reviews*, 58(3-4), 343-365.