

# Génesis de carbonatos autigénicos asociados a volcanes de fango del Golfo de Cádiz (SW España): influencia de procesos bioquímicos y desestabilización de hidratos de gas

Marta Rejas Alejos

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica  
Universitat de Barcelona  
Programa de Doctorat de Ciències de la Terra  
Bienni 2004-2006**

**Génesis de carbonatos autigénicos asociados a  
volcanes de fango del Golfo de Cádiz (SW España):  
influencia de procesos bioquímicos y  
desestabilización de hidratos de gas.**

**Marta Rejas Alejos  
2009**

*Capítulo 6. Caracterización  
de las costras y brechas  
carbonáticas de la zona de  
Bosta. Mecanismos de  
formación y procesos  
microbianos asociados.*

## Capítulo 6. Caracterización de las costras y brechas carbonáticas de la zona de Bosta (Complejo de Volcanes de Fango Hespérides). Mecanismos de formación y procesos microbianos asociados.

### 6.1. Introducción.

En este capítulo se describen las costras y brechas carbonáticas encontradas en la localización de Bosta (Complejo de volcanes de fango Hespérides). En él se definen los principales procesos microbianos implicados en la formación de las costras y brechas junto con los mecanismos de formación de las mismas. Para poder determinar los diferentes procesos implicados y secuencia paragenética de las costras y brechas se ha realizado una caracterización petrográfica, mineralógica y geoquímica de las mismas.

### 6.2. Descripción de las costras y brechas carbonáticas.

Tanto las costras como las brechas carbonáticas presentan morfologías bastante irregulares (figura 6.2, foto A, B y C) y sus tamaños oscilan entre 9 y 37 cm de largo y, entre 2.3 y 14 cm de grosor. La superficie de las costras suele presentar protuberancias de forma nodular (figura 6.2, foto C) que corresponden a los diferentes fragmentos angulosos que forman la brecha. Su superficie es de colores muy variados: gris, naranja claro, rojo parduzco y marrón oscuro (figura 6.2, foto A, B, C, D) y se caracteriza por mostrar una gran variedad de organismos epifaunicos (*Porifera*, *Cnidaria*, *Bivalvia*, *Polychaeta*, *Crinoidea*) (figura 6.2, foto D) junto con una gran concentración de estructuras de bioerosión (*Gastrochaenolites*, *Trypanites*, *Taurostrepis*, *Entobia*) producidas principalmente por esponjas especialmente en la parte superior de las muestras (figura 6.2, foto D, E y F). Se observa también que muchas de las estructuras de bioerosión más antiguas están rellenas por sedimento interno (figura 6.2, foto F).

Las costras carbonáticas no presentan ningún tipo de estructura interna. Sólo, ocasionalmente es posible ver alguna fractura o estructura de bioerosión

rellena por sedimento interno y aragonito. En su interior se pueden observar restos de corales de tipo colonial (*Lophelia pertusa*) y muy infrecuentemente restos de corales solitarios (*Dendrophyllia sp.*) (figura 5.2, foto G). En cambio, las brechas muestran fragmentos angulosos de carbonato cementados por micrita, texturas peloidales y cemento esparítico de calcita (figura 5.2, foto H).

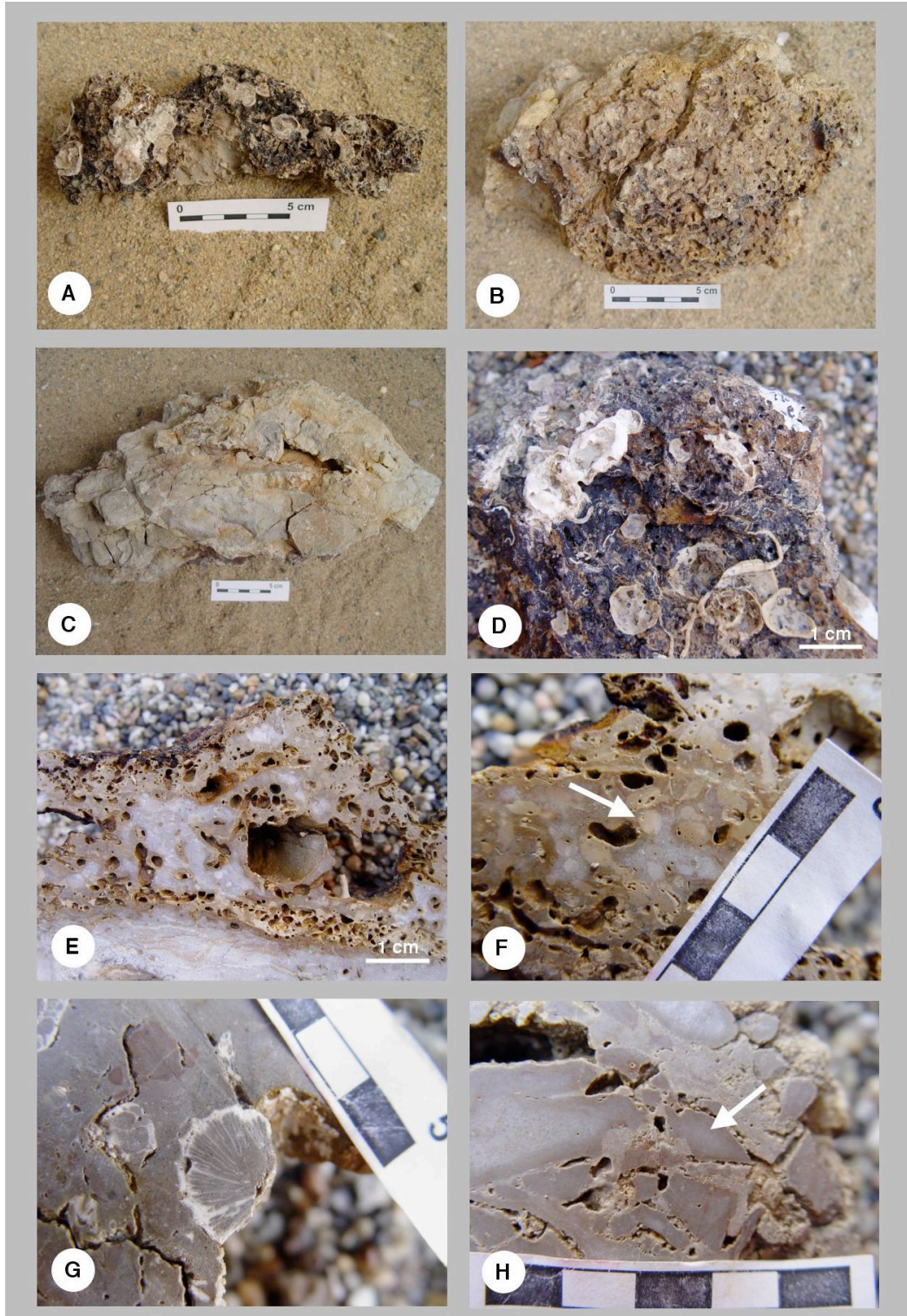


Figura 6.2. Fotografías obtenidas de muestras de mano de los carbonatos de Bosta. A) Costra carbonática con morfología elongada mostrando un amplio rango de colores. Se observan restos de bivalvos en la superficie de la costra. Muestra de mano 206; B) Ejemplo de costra irregular. Se observa una gran concentración de estructuras de bioerosión en la superficie de la muestra.

Muestra de mano 207; C) Fotografía correspondiente a una brecha carbonática. Se observan las protuberancias en la superficie de la muestra que corresponden a los fragmentos que forman la brecha. Muestra de mano 212; D) Detalle de los organismos epifaunicos presentes en una de las costras. Se observan restos de bivalvos, serpúlidos y algún ejemplar vivo de corales profundos. Muestra de mano 207; E) Detalle de la gran concentración de estructuras de bioerosión presente en estas muestras, la mayoría de las cuáles corresponde a esponjas. Muestra de mano 213; F) Detalle de bioerosión reciente sobre una de las costras carbonáticas. La flecha blanca muestra un relicto de bioerosión relleno por sedimento interno. En ocasiones la bioerosión reciente puede afectar a estructuras de bioerosión anteriores. Muestra de mano 213; G) Corte perpendicular de una costra mostrando la sección transversal de un coral solitario. Se observa claramente la estructura radial del coral. Los restos más claros en la muestra corresponden a fragmento de corales de tipo colonial *Lophelia pertusa*. Muestra de mano 211; G) Detalle de una sección perpendicular brecha carbonática. La flecha blanca señala uno de los fragmentos angulosos que forman la brecha. Muestra de mano 212.

### 6.3. Composición mineralógica.

Los análisis mediante DRX realizados en las muestras indican que los minerales más abundantes en las costras carbonáticas pertenecen al grupo de los carbonatos de calcio concretamente, a HMC (calcita con un alto contenido en Mg) y a dolomita (tabla 6.3a, en anexo). Aparecen como minerales accesorios aragonito, cuarzo y barita, seguido de pequeñas cantidades de óxidos de hierro (goethita) (figura 6.3).

El componente mayoritario de las brechas carbonáticas (muestras grupo 212) es HMC junto con pequeñas cantidades de aragonito y cuarzo (figura 6.3). En este caso, el análisis de difracción de rayos X no reveló la presencia de barita, pero el posterior análisis de las muestras mediante SEM nos permitió reconocer también la existencia de barita en las brechas.

La cantidad de carbonato en las muestras varía entre 42 y 96 % en peso, observándose en alguna de las mismas una elevada concentración de material terrígeno que puede llegar a alcanzar valores del 50 % del total (tabla 6.3b).

Los difractogramas de DRX obtenidos, muestran que el valor de  $d_{104}$  de la calcita varía entre 2.9981 y 3.0380 Å. Esta variación es debida a la sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  dentro de la estructura de la calcita. El valor medio molar de  $\text{MgCO}_3$  es de 7.4 %, aunque se han encontrado calcitas con un valor de  $\text{MgCO}_3$  prácticamente igual a 0 % ( $d_{104}$  : 3.035 Å) y calcitas con un valor extremo de  $\text{MgCO}_3$  de 13 % molar. La mayoría de las calcitas presentan un valor superior a 4 % molar de  $\text{MgCO}_3$  por lo que se han considerado como calcitas con alto contenido en magnesio (HMC).

El valor de  $d_{104}$  para las muestras de dolomita oscila entre 2.8450 y 2.9030 Å en función de la sustitución del  $\text{Mg}^{2+}$  (radio iónico 0.78 Å) por  $\text{Fe}^{2+}$  (radio iónico 0.83 Å). Ello implica que el espaciado  $d_{104}$  de la dolomita aumente como se puede ver en la tabla 6.3.2 (Irwin, 1981; Howie y Broadhurst, 1958). El contenido de  $\text{MgCO}_3$  en las dolomitas varía entre 23 y 51 % molar y, su contenido de  $\text{FeCO}_3$  oscila entre 0 y 6 % molar. La mayoría de las dolomitas analizadas tienen un contenido inferior a 12 %  $\text{FeCO}_3$ , y se les ha considerado



dolomitas y no dolomitas ferruginosas, cuyo contenido en  $\text{FeCO}_3$  oscila entre 12.06 y 19.5 % (Díaz del Río et al., 2003).

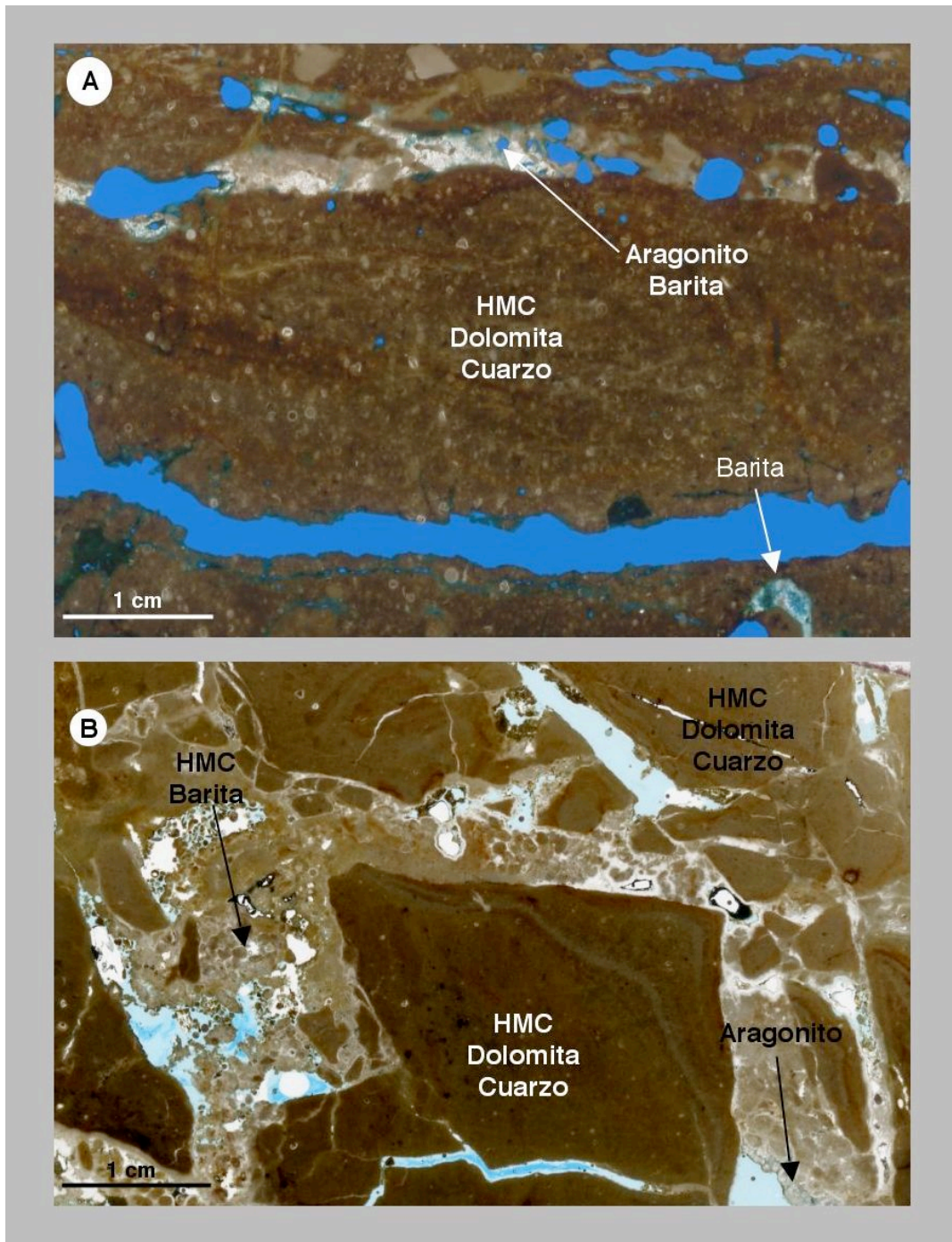


Figura 6.3. Secciones de láminas delgadas de los carbonatos muestreados en Bosta. Se han incorporado los nombres de los principales minerales de cada una de las zonas analizadas mediante DRX sobre la propia lámina. El mineral más abundante está en mayúsculas. Sección A, corresponde a un fragmento de costra carbonática formada principalmente por una matriz de tipo packstone-grainstone de foraminíferos planctónicos cuyos componentes principales son HMC, dolomita y cuarzo. En la parte superior de la muestra se observa un relleno de bioerosión por aragonito y barita. Muestra 213E-1. Sección B, corresponde a la sección de una brecha carbonática. Se observan los diferentes fragmentos angulosos carbonatados formados por HMC, dolomita y cuarzo, una matriz micrítica de calcita, texturas peloidales y cemento de aragonito. Tanto el aragonito como la barita están presentes en las zonas de porosidad. Muestra 212D.

Muestra	% carbonato	% calcita	calcita $d_{104}$	% moles Mg calcita	% dolomita	dolomita $d_{104}$	% moles Mg dolomita	% moles Fe dolomita	% cuarzo
205B.1	92	92	3,0031	11	-	-	-	-	8
206A.1	94	94	3,0179	6	-	-	-	-	6
206A.2	96	96	3,0179	6	-	-	-	-	4
206A.3	96	96	3,0229	5	-	-	-	-	4
207A.1	85	52	3,0330	1	32	2,8880	37	2	15
207A.2	86	82	2,9981	13	4	2,8880	32	2	14
207A.3	69	66	3,0380	-	3	2,8880	38	2	15
208E.1	88	88	3,0130	8	-	-	-	-	12
208E.2	85	85	3,0080	10	-	-	-	-	15
209C.1	81	69	3,0380	-	12	2,8848	50	-	19
209C.3	89	80	3,0179	6	9	2,8880	23	2	11
210D.1	88	88	3,0130	8	-	-	-	-	12
210D.2	74	72	2,9981	13	1	2,8893	49	3	26
210D.3	88	85	3,0080	10	3	2,8450	37	-	12
210D.4	85	78	3,0080	10	7	2,8820	51	-	15
211A.1	90	90	3,0229	5	-	-	-	-	10
211A.2	92	92	3,0229	5	-	-	-	-	8
212A.1	91	91	3,0179	6	-	-	-	-	9
212A.2	91	91	3,0130	8	-	-	-	-	9
212A.3	94	94	3,0179	6	-	-	-	-	6
212A.4	90	90	3,0279	3	-	-	-	-	10
213D.1	42	41	3,0080	10	2	2,8939	47	6	50
213D.2	87	87	3,0229	5	-	-	-	-	13

Tabla 6.3b. Principales resultados obtenidos mediante DRX. El valor del espaciado  $d_{104}$  de la calcita y de la dolomita se ha obtenido tras la corrección de la posición de la reflexión (104) del cuarzo en cada uno de los difractogramas.

## 6.4. Texturas deposicionales y productos diagenéticos de los carbonatos de Bosta.

En este capítulo se describirá la matriz y los productos diagenéticos de los carbonatos obtenidos en la zona de Bosta. Se han diferenciado como productos resultantes de la diagénesis las generaciones de cementos de calcita y aragonito que se encuentran rellenando los diferentes tipos de porosidad primaria o secundaria y por último la barita y óxidos de hierro asociados.

### 6.4.1. Matriz carbonática.

Las costras carbonáticas presentan texturas de tipo packstone y grainstone según la clasificación de Dunham (1962) (figura 6.4.1, foto A y B). La matriz está formada mayoritariamente por HMC y, como minerales accesorios, cuarzo, dolomita y feldespatos.

El contenido medio en MgO de la matriz calcítica es de 3.46 % en peso (tabla 6.4.1), el contenido en MnO es casi indetectable (0.01 % en peso) y el contenido de SrO es de 0.22 % en peso.

La matriz carbonática de las costras presenta una catodoluminiscencia media-baja (figura 7.4.1, foto B) debido posiblemente a su bajo contenido en  $Mn^{2+}$  que actúa como activador de la luminiscencia de color anaranjado dentro de la calcita (Cazenade et al., 2003). Dentro de la matriz se pueden observar granos terrígenos no luminiscentes de cuarzo, cristales de dolomita con una



elevada luminiscencia roja y por último, granos terrígenos de feldspatos con una luminiscencia azul (figura 6.4.1, foto B).

Muestra	Descripción	% wt CaO	% wt SrO	% wt MnO	% wt MgO
212C	peloides entre fragmentos brecha	49,84	0,08	0,11	2,36
212C	matriz calcítica de fragmento de brecha	46,43	0,05	0,05	1,87
212D	peloides entre fragmentos brecha	46,21	0,53	0,05	1,44
213A	aragonito rellenando fractura	23,89	0,45	0,00	0,17
213E	matriz calcítica	40,37	0,22	0,01	3,46

Tabla 6.4.1. Principales resultados obtenidos por ICP-MS de micromuestras de calcita y aragonito (% en peso) de costras carbonáticas (muestra 213E y 213A) y brechas carbonáticas (muestras 212C y 212D).

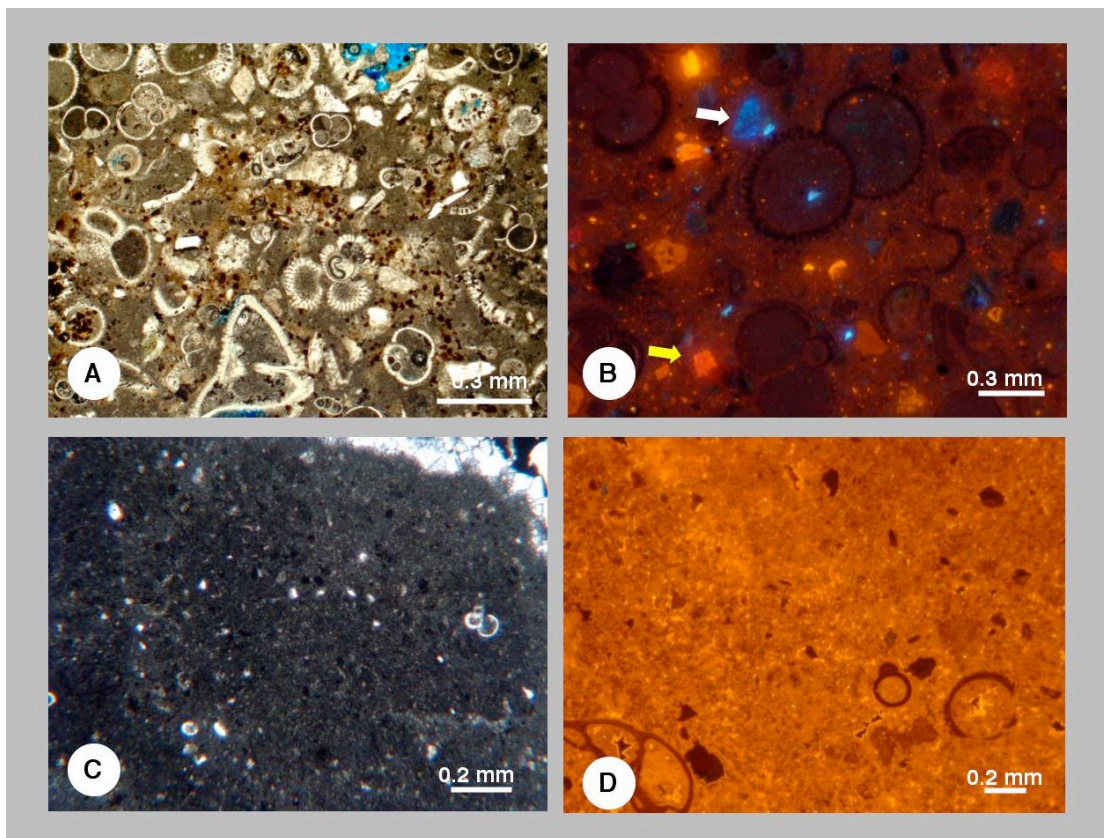


Figura 6.4.1. Características principales de las matrices carbonáticas de las muestras de Bosta (láminas delgadas). A) Matriz con textura de tipo grainstone formada por micrita. Esta costra carbonática muestra una abundante presencia de componentes esqueléticos (mayoritariamente foraminíferos planctónicos) y de óxidos de hierro (puntos oscuros). También se observan granos detríticos de cuarzo. Luz paralela. 5x. Muestra 209D; B) Detalle de la luminiscencia media baja de la matriz carbonática de las costras. Los cristales con luminiscencia azul (flecha blanca) corresponden a feldspatos, la flecha de color amarillo señala un cristal de dolomita con luminiscencia roja y los cristales no luminiscentes corresponden a granos detríticos de cuarzo. Catodoluminiscencia. 5x. Muestra 209D; C) Detalle de un fragmento anguloso de las brechas carbonatadas. La presencia de componentes esqueléticos es muy escasa y abundan los componentes terrígenos (cristales de cuarzo y feldspatos). También se pueden observar dentro de las mismas óxidos de hierro. Luz paralela. 5x. Muestra 212D; D) Detalle de la luminiscencia media anaranjada de alguno de los fragmentos de la brecha. Los cristales no luminiscentes corresponden a cuarzo. Catodoluminiscencia. 5x. Muestra 212C.

Las brechas carbonáticas están formadas por fragmentos angulosos de carbonato con texturas de tipo wackestone-packstone (figura 6.4., foto C) unidos por micrita, texturas peloidales y cementos esparíticos de calcita. La composición química de las brechas carbonáticas es bastante similar a la de las costras carbonáticas. Se han analizado varios fragmentos angulosos de las brechas (tabla 6.4) y se observa que el contenido de CaO es un poco más elevado (46.43 % en peso) que el de las costras y, por el contrario, el contenido en MgO disminuye (1.87 % en peso). El contenido en MnO es bastante similar y el contenido de SrO (0.05 % en peso) disminuye respecto el valor obtenido en las costras.

Los fragmentos brechosos muestran una matriz con luminiscencia media de color naranja con granos no luminiscentes de cuarzo (figura 6.4.1, foto D).

#### **6.4.1.1. Caracterización de componentes no-esqueléticos.**

Los componentes no-esqueléticos de los carbonatos de Bosta están formados principalmente por peloides. A continuación se describen las características de los peloides encontrados en las costras y brechas carbonáticas.

Los peloides presentes en las costras carbonáticas están asociados principalmente al relleno de estructuras de bioerosión (figura 6.4.1.1, foto C y D) y de forma menos frecuente, al relleno de porosidad interparticular (figura 6.4.1.1, foto A y B). No presentan ningún tipo de estructura interna ni tampoco límites bien definidos. Se disponen formando agrupaciones o lo que se denomina “clusters” de peloides. En ocasiones, estas agrupaciones se disponen muy juntas entre sí, lo que impide poder definir claramente el límite de cada uno de los grupos y forman lo que algunos autores denominan “micrita peloidal” (Adachi et al., 2004) (figura 6.4.1.1, foto B).

Las agrupaciones de peloides están rodeadas normalmente por cemento microesparítico de calcita (figura 6.4.1.1, foto A y B) o bien por cemento microesparítico de aragonito (figura 6.4.1.1, foto C y D) lo que genera una textura grumosa o “clotted” (figura 6.4.1, foto E). Esta disposición podría indicar que la precipitación del cemento microesparítico es coetánea a la formación de los peloides (Land y Moore, 1980) y que está asociada a actividad microbiana (Riding et al., 1991). Se ha observado, en algunas de las muestras, masas amorfas de agrupaciones peloidales (figura 6.4.1.1, foto D) que, en algunas ocasiones, pueden formar alineaciones sinuosas. Estas morfologías podrían ser relictos de microcolonias microbianas (Adachi et al., 2004). No se han podido obtener micromuestras de estas texturas peloidales por lo que no se dispone de ningún resultado químico elemental de las mismas.

Los peloides observados en las brechas carbonáticas se disponen siempre en las zonas situadas entre los fragmentos carbonáticos (figura 6.4.1.1, foto E, F, G, H). En este caso también se han podido observar agrupaciones peloidales con morfologías amorfas (figura 6.4.1.1, foto F), aunque no son muy abundantes. En general los grupos de peloides presentan un empaquetamiento

bastante uniforme (figura 6.4.1.1, foto E, G) aunque tampoco se han podido observar peloides aislados ni los límites entre los diferentes peloides. En las brechas carbonáticas los peloides están rodeados por cemento microesparítico de calcita y, posteriormente, por cemento esparítico de calcita (figura 6.4.1.1, foto E, G).

Los peloides muestran una concentración media en peso de 48.11 % de CaO, de 0.08 % de MnO y de 1.9 % de MgO. El contenido en SrO varía entre 0.08 y 0.53 % en peso, lo que nos estaría indicando que el valor más alto medido corresponde probablemente a una posible contaminación de las muestras debida, quizá, a la presencia de aragonito.

Los grupos de peloides observados en las brechas presentan luminiscencia media de color naranja, al contrario que lo que sucede con los peloides de las costras carbonáticas, que no presentan ningún tipo de luminiscencia. Al observar de forma más detallada la luminiscencia de las agrupaciones de peloides, se aprecia una cierta heterogeneidad en la luminiscencia debida a la presencia de cemento microesparítico de calcita situado entre los peloides (figura 6.4.1.1, foto H).



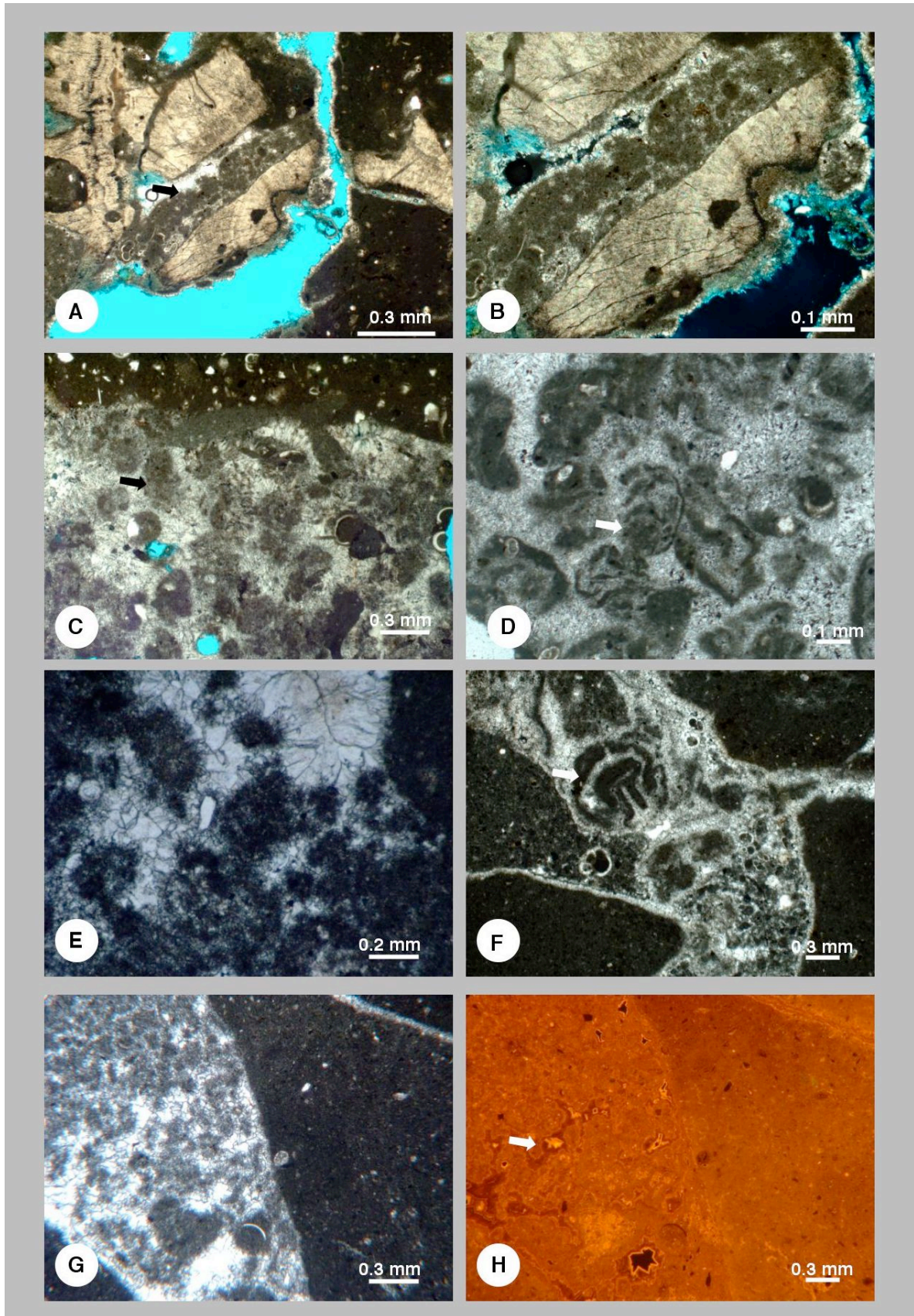


Figura 6.4.1.1. Descripción de los componentes no esqueléticos de los carbonatos de Bosta. A) Detalle de porosidad interparticular (intergranular) rellena por varios grupos de peloides. Los grupos de peloides se disponen entre fragmentos de un coral colonial (*Lophelia pertusa*). Los peloides se encuentran rodeados por cemento microesparítico de calcita (flecha negra). Luz

Paralela. 5x. Costra carbonática, muestra 211B-1; B) Detalle ampliado de la foto anterior. En la parte inferior-izquierda no se puede observar con claridad el límite entre las diferentes agrupaciones de peloides. Nícoles cruzados. 10x. Costra carbonática, muestra 211B-1, C) Detalle de relleno de una bioerosión (ver granos cuarzo) por cemento microesparítico de aragonito. La flecha negra marca una de las agrupaciones de peloides. Luz paralela. 5x. Brecha carbonática, muestra 213E-1, D) Detalle de grupo de peloides (flecha negra) dispuestos desordenadamente "flotando" entre cemento microesparítico de aragonito. Luz paralela. 5x. Costra carbonática, muestra 213B; E) Grupos de peloides situados en el espacio ubicado entre los fragmentos de la brecha. El espacio interpeloidal está relleno por calcita microesparítica seguida de calcita esparítica. Luz paralela. 5x. Brecha carbonática 212D; F) Detalle del espacio situado entre los fragmentos de la brecha. La flecha negra marca una agrupación de peloides con estructuras amorfas. Las agrupaciones de peloides están rodeadas por microesparita de calcita. Luz paralela. 5x. Brecha carbonática, muestra 212C, G) Detalle de grupos de peloides dispuesto de forma ordenada rodeados por microesparita de calcita. Luz paralela. 5x. Brecha carbonática 212C; H) Detalle de catodoluminiscencia de la foto anterior. Se observa la luminiscencia intermedia naranja de los peloides y de los fragmentos carbonatados de las brechas. La flecha blanca muestra el detalle de una zona de luminiscencia heterogénea debido a la presencia de cemento microesparítico de calcita. La zona oscura de la parte inferior corresponde a porosidad intercrystalina rellena por resina (no luminiscente). Catodoluminiscencia. 5x. Brecha carbonática, muestra 212C.

#### 6.4.1.2. Componentes esqueléticos. Contenido paleontológico de las muestras.

Debido a la gran abundancia de componentes esqueléticos en las costras carbonáticas de Bosta, se ha realizado un estudio de las especies de foraminíferos planctónicos ya que son los componentes esqueléticos mayoritarios de las muestras. Tal y como sucede en el capítulo 7 (apartado 7.4.2) no se ha pretendido realizar un estudio taxonómico exhaustivo, ni una interpretación paleoambiental de las especies de foraminíferos planctónicos ya que no forma parte de los objetivos iniciales de esta memoria. Se ha procedido a la identificación de un determinado número de especies con objeto de complementar la información obtenida en la datación de las muestras.

La mayoría de los foraminíferos planctónicos presentes en las costras pertenecen a la Superfamilia Globigerinacea (Carpenter et al., 1862). Se han diferenciado formas pertenecientes a las Familias Globigerinidae, Pulleniatinidae y Globorotaliidae:

##### - Familia Globigerinidae, Carpenter et al, 1862.

género *Globigerinoides* Cushman, 1927.

género *Orbulina* D'Orbigny, 1839.

*Orbulina bilobata* D'Orbigny, 1839.

*Orbulina universa* D'Orbigny, 1839.

El género *Globigerinoides* (Cushman, 1927) se ha diferenciado por sus cámaras de forma esférica altamente infladas, con paredes gruesas y superficie áspera con poros. En algunos ejemplares se observa un agrandamiento de la última cámara. Los tamaños oscilan entre 0.4 mm y 0.1 mm (figura 6.4.1.2, foto A).



El género *Orbulina* se ha distinguido por sus cámaras perfectamente esféricas, con estructuras bilobatas en ocasiones (figura 6.4.1.2, foto B), y con una cámara final muy inflada que envuelve las cámaras primarias. En la mayoría de las ocasiones, no se conservan las cámaras primarias y presentan una superficie lisa con poros pequeños y grandes. El tamaño máximo alcanza 1 mm. Se han diferenciado ejemplares de la especie *Orbulina bilobata* y *Orbulina universa*.

- Familia Pulleniatinidae, Cushman, 1927.

género *Pulleniatina* Cushman, 1927

El género *Pulleniatina* está caracterizado por su crecimiento trocoespiral transformándose a estreptoestiral, con un enrollamiento dextral. No presenta espinas y el margen esférico es redondeado (figura 6.4.1.2, foto A). El tamaño máximo es de 0.8 mm. Presentan una última vuelta con 4-5 cámaras y 3 1/2 y 4 1/2 en adultos (Coloma et al., 2005). Muestran abertura umbilical-extraumbilical con reborde.

- Familia Globorotaliidae, Cushman, 1927

género *Globorotalia* Cushman, 1927

*Globorotalia truncatulinoides* D'Orbigny, 1839

*Globorotalia inflata* D'Orbigny, 1839

El género *Globorotalia* se ha diferenciado por su crecimiento trocoespiral, superficies lisas y poros muy pequeños. Las cámaras pueden presentar formas cónicas angulosas o redondeadas y la abertura principal es de tipo extraumbilical-umbilical. En algunas especies se observa el desarrollo de un labio acompañando a la abertura.

Se ha diferenciado ejemplares de la especie *Globorotalia truncatulinoides* (figura 6.4.1.2, foto C), caracterizados por sus cámaras angulosas cónicas y la abertura extraumbilical con labio (Boltovskoy, 1981). El tamaño oscila entre 0.8 mm y 0.4 mm de largo. Los ejemplares adultos pueden poseer entre 5 y 5 1/2 cámaras y los jóvenes 6 (Coloma et al., 2005).

También se han observado ejemplares de la especie *Globorotalia inflata* (figura 6.4.1.2, foto D y E) con crecimiento trocoespiral, formas plano-cónicas, redondeadas y con margen periférico redondeado. Las cámaras tienen formas infladas con una última vuelta con 5 cámaras en juveniles y 4 en adultos. Presentan abertura umbilical-extraumbilical grande con reborde (Boltovskoy, 1981). Son especies de aguas profundas, viven en la zona fótica de juvenil, pero descienden a profundidades superiores a 500 m al madurar (Bé y Torderlund, 1971; Bé, 1977).

Los foraminíferos bentónicos no alcanzan el 10% del total de componentes esqueléticos de las muestras. Se han diferenciado ejemplares de la Superfamilia Miliolacea (Ehrenberg, 1839), pertenecientes al género *Pyrgo* sp (figura 6.4.1.2, foto F) y ejemplares de la Superfamilia Bolivinaacea (Glaessner, 1937) pertenecientes al género *Bolivina* sp (figura 6.1.4.2, foto G). También se han observado otros ejemplares de foraminíferos planctónicos no diferenciados (figura 6.4.1.2, foto H), pero no alcanzan el 25 % del total de la muestra.

Tal como se indicaba en el apartado 6.2 de este capítulo, en estas muestras se pueden observar restos de corales solitarios y coloniales (figura 6.4.1.1, foto A y B) aunque son muy escasos y solamente se han encontrado en el grupo de muestras 211.

Una de las principales características comunes en todos los componentes esqueléticos es su elevado grado de conservación. La mayoría de los especímenes se encuentran enteros y no se observa ningún tipo de proceso de disolución o fracturación. Algunos de los ejemplares de foraminíferos planctónicos presentan estructuras de bioerosión en las paredes de las cámaras (figura 6.4.1.2, foto H).

En el caso de las brechas carbonáticas de Bosta el contenido de componentes esqueléticos no constituyen ni el 5 % del volumen total. Se han observado algunos ejemplares de los géneros *Globorotalia* y *Orbulina*.

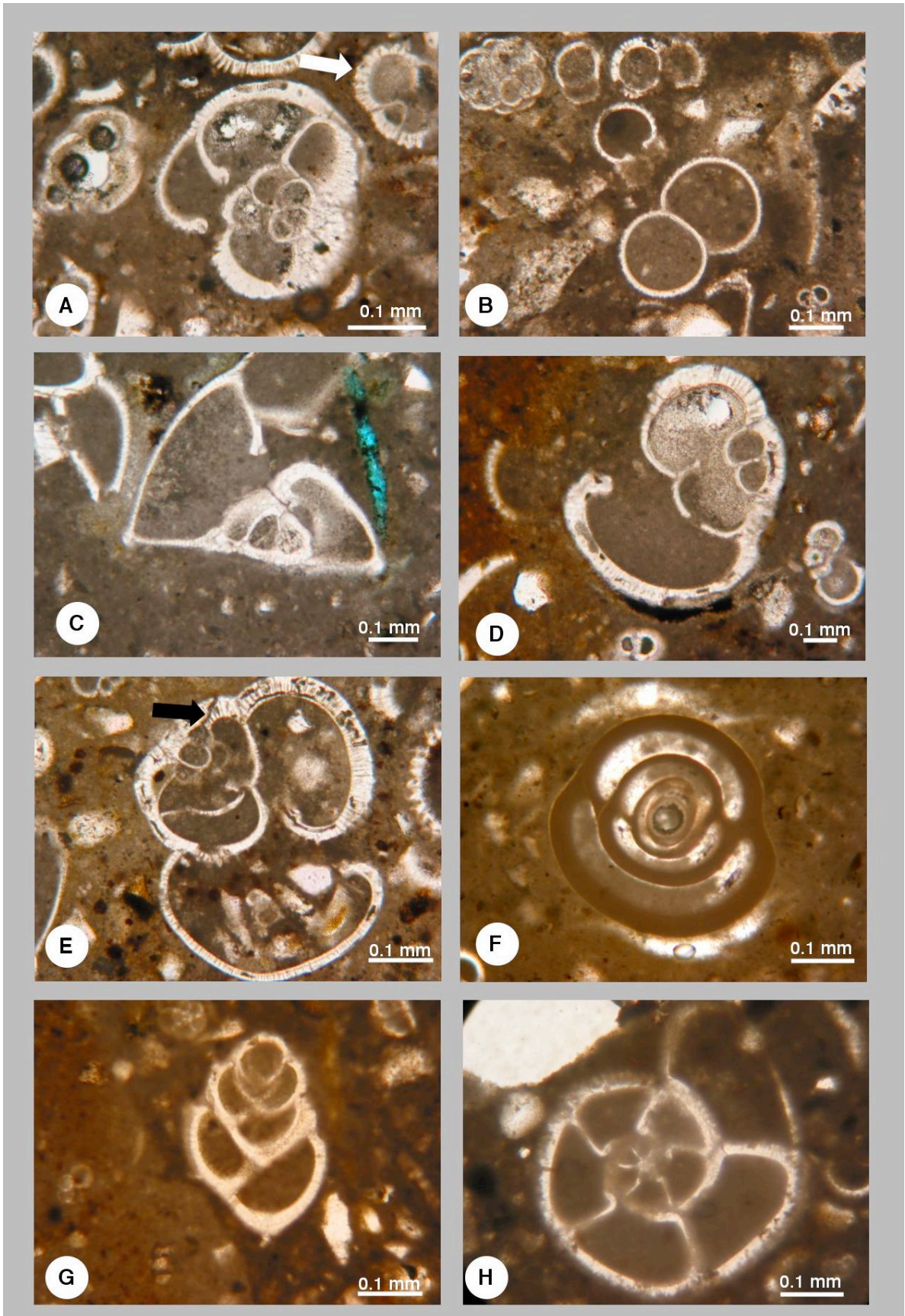


Figura 6.4.1.2. Selección de fotografías de los diferentes componentes esqueléticos que forman parte de los carbonatos de Bosta. A) Ejemplar de *Pulleniatina* sp, mostrando concha trocospiral y con la porosidad intraparticular de las últimas cámaras rellenas de micrita y las cámaras juveniles rellenas de cemento microesparítico de calcita. La flecha blanca señala un ejemplar de

*Globigerinoides* sp, caracterizados por el grosor de las paredes y por la presencia de poros en las mismas. Luz paralela, 10x. Muestra 211B; B) Detalle de ejemplar de *Orbulina bilobata* mostrando sus cámaras esféricas rellenas de micrita, en este caso no se conservan las cámaras iniciales. Luz paralela, 10x. Muestra 209D-1; C) Ejemplar de *Globorotalia truncatolinoides* caracterizado por la morfología angular de sus cámaras. Se observa claramente la apertura extraumbilical con labio característica de esta especie. La mayoría de las cámaras se encuentran rellenas de micrita. Luz paralela, 10x. Muestra 213E-1; D) Ejemplar de *Globorotalia inflata* con crecimiento trocoesprial y cámaras juveniles con morfología redondeada. Se observa la abertura umbilical-extraumbilical de tamaño muy grande. Luz paralela, 10x. Muestra 209D-1; E) Ejemplar de *Globorotalia inflata* mostrando la última cámara muy desarrollada. En este caso la porosidad intraparticular de las cámaras está rellena por micrita y por algún grano de cuarzo. La flecha negra señala la bioerosión presente en la pared de las cámaras que en algunas ocasiones puede perforar la totalidad de la cámara. Luz paralela. 10x. Muestra 213D; F) Ejemplar de foraminífero bentónico aporcelanado de la familia Miliolidae. Muestra morfología bilocular ovalada. Luz paralela. 10x. Muestra 213B; G) Ejemplar de *Bolivina* sp (foraminífero bentónico) con crecimiento biseriado y pared hialina. Las cámaras están rellenas de micrita. Luz paralela. 10x. Muestra 213E-1 H) Detalle de foraminífero bentónico no diferenciado con crecimiento evolutivo. Las cámaras están rellenas de micrita. Luz paralela. 10. muestra 211B-1.

## 6.4.2. Generaciones de cementos.

A continuación se describen las generaciones de cementos de calcita y aragonito identificados en las costras y brechas carbonáticas. La caracterización de cada una de las generaciones se ha realizado en base a observaciones petrográficas realizadas mediante microscopía óptica de luz polarizada y de catodoluminiscencia.

### 6.4.2.1. Generaciones de cementos de las costras carbonáticas de Bosta.

Se ha diferenciado dos generaciones de cementos de calcita en función de sus características petrográficas:

-cemento microesparítico de calcita (c1) formado por cristales subeuhédricos-anhédricos asociados al relleno de porosidad secundaria intraparticular originada en las cavidades internas de las cámaras de los foraminíferos planctónicos (figura 6.4.1.2, foto D), y a texturas peloidales que están relleno de porosidad interparticular (figura 6.4.1.1, foto A y B). Esta generación de cemento no presenta luminiscencia.

-cemento esparítico de calcita (c2) formado por cristales euhédricos de calcita. Se dispone relleno de porosidad secundaria generada por bioerosión y en el relleno de pequeñas fracturas (figura 6.4.2.1, foto A y B). Presenta muy poca luminiscencia (figura 6.4.2.1, foto B).

Se han distinguido tres generaciones diferentes de cementos de aragonito:

-cemento de aragonito microesparítico (a1) formado por cristales con tamaños inferiores a 4  $\mu\text{m}$ . Se encuentra rellenando la porosidad interparticular secundaria generada por disolución de la matriz micrítica original (figura 6.4.2.1, foto C).

-cemento de aragonito criptocristalino o masivo (a2) presenta una apariencia masiva, opaca. Se encuentra asociado al relleno de porosidad generada por bioerosión (figura 6.4.2.1, foto E).

-cemento de aragonito fibroso (a3) es el más abundante de las tres generaciones de aragonito. Presenta un hábito fibroso y, en ocasiones, muestra crecimiento radial (figura 6.4.2.1, foto D). Se encuentra asociado a la generación a2 en el relleno de porosidad secundaria producida por bioerosión, siendo su precipitación posterior a la generación a2 (figura 6.4.2.1, foto E). También se puede encontrar rellenando porosidad secundaria intraparticular (figura 6.4.2.1, foto F y G). Ninguno de los cementos de aragonito presenta luminiscencia (figura 6.4.2.1, foto G)

#### **6.4.2.2. Generaciones de cementos de las brechas carbonáticas de Bosta.**

Todas las generaciones de cementos de calcita y de aragonito observadas en las brechas de Bosta se localizan entre los fragmentos angulosos de las brechas. Se han identificado 3 generaciones diferentes de cementos de calcita:

-cemento microesparítico de calcita (c1) formado por cristales subeuhédricos-anhédricos de calcita asociados al relleno de porosidad interparticular situada entre los grupos de peloides. Presenta luminiscencia media de color naranja (figura 6.4.2.2, foto A y B).

-cemento esparítico de calcita (c2), se encuentra asociado al relleno de porosidad situada entre los fragmentos de la brecha y a porosidad interparticular. Esta generación está formada por cuatro subgeneraciones de cementos de calcita (c2.1, c2.2, c2.3 y c2.4):

-generación c2.1, formada por cristales euhédricos de calcita que presentan una luminiscencia media-alta naranja y pasan a no luminiscente. Presenta un crecimiento concéntrico-zonado y constituye la primera generación de sellado de la porosidad (figura 6.4.2.2. foto A, B, C, y D).



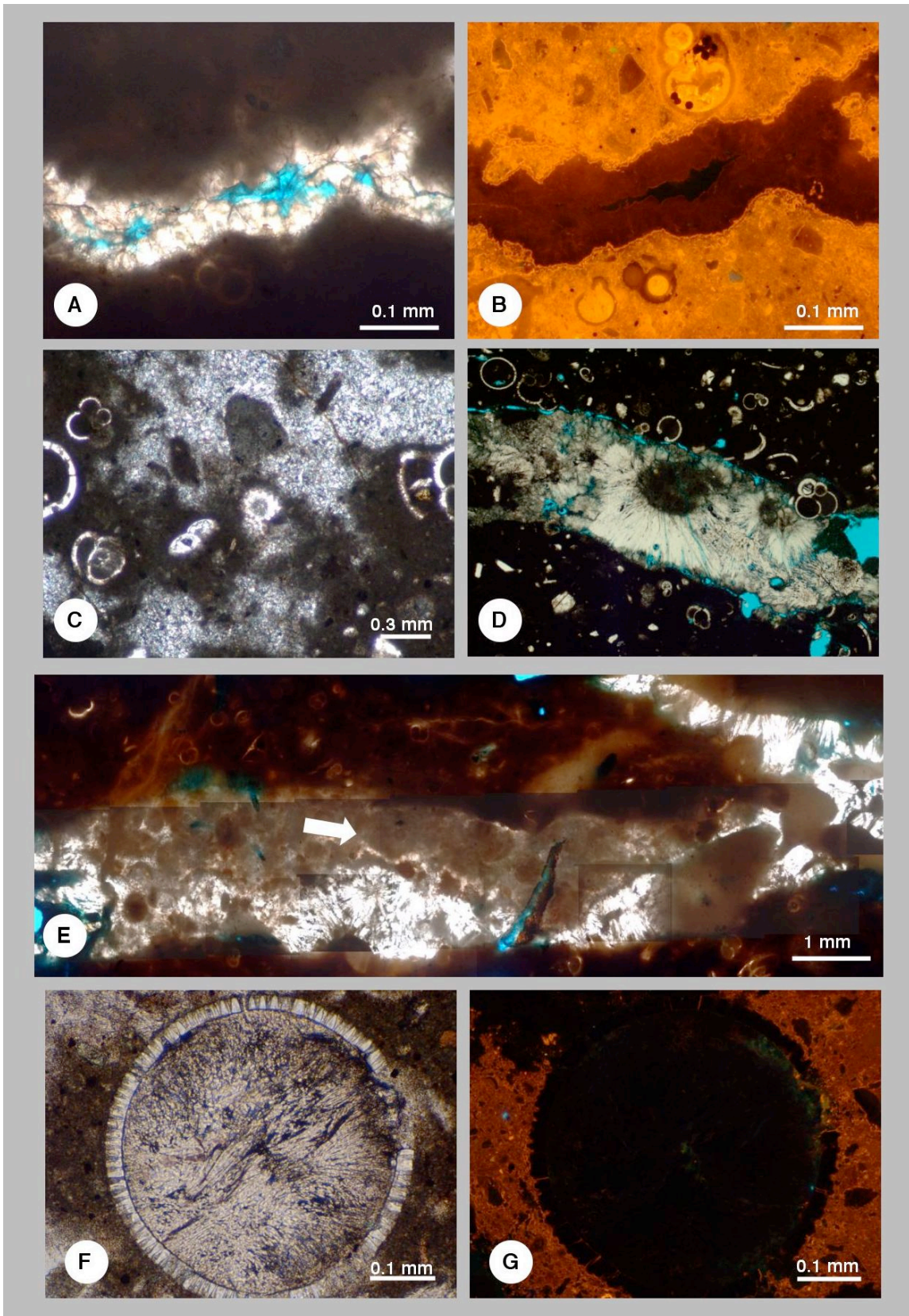


Figura 6.4.2.1. Principales generaciones de cementos de calcita y aragonito observadas en las costras carbonáticas de Bosta. A) Detalle de generación de cemento esparítico de calcita (c2) rellenando una pequeña fractura. Luz paralela. 5x. Muestra 213E-1; B) Imagen de catodoluminiscencia correspondiente a la foto A. Se observa la baja luminiscencia de la generación c2 de calcita. Catodoluminiscencia. 5x. Muestra 213E-1, C) Detalle de generación de

cemento microesparítico (a1) de aragonito rellenando porosidad secundaria interparticular generada por la disolución de la matriz micrítica. Luz paralela. 5x. Muestra 213E-1; D) Detalle de generación de aragonito fibroso (a3) rellenando bioerosión. Se observan pequeños puntos negros entre las fibras del aragonito que corresponden a óxidos de hierro. Luz paralela. 5x. Muestra 213E-1; E) Fotomosaico formado por 50 fotografías mostrando el relleno de bioerosión por las generaciones de aragonito criptocristalino (a2) y aragonito fibroso (a3). Se observa que la generación a3 es posterior a la generación a2 y es la que se encuentra sellando la porosidad. Luz paralela. 5x. Muestra 213A-A, F) detalle de aragonito fibroso (a3) rellenando porosidad intraparticular de un ejemplar de *Orbulina* sp. Luz paralela. 5x. Muestra 209D-1; G) imagen en catodoluminiscencia de la fotografía F mostrando la no-luminiscencia del aragonito. Catodoluminiscencia. 5x. Muestra 209D-1.

-generación c2.2, se dispone a continuación de la generación 1c1, presenta una catodoluminiscencia muy baja y en ocasiones esta generación es la que acaba de sellar la porosidad. En algunas zonas se observa alguna pequeña zonación aunque infrecuente. No se ha observado ningún tipo de disolución entre el contacto de la generación 1c1 y 1c2.

-generación c2.3, formada por calcita con luminiscencia media de color naranja con crecimiento concéntrico zonado (figura 6.4.2.2, fotos A, B, C y D). En algunas ocasiones esta generación de cemento no aparece en el sellado de la porosidad.

-generación c2.4, presenta luminiscencia alta naranja con un crecimiento concéntrico-zonado. En algunas zonas se observa que esta generación ha sufrido corrosión en el contacto con la generación de aragonito fibroso (figura 6.4.2.2, foto C y D) definido a continuación.

-generación de cemento de calcita c3 aparece en escasas ocasiones y se dispone en pequeñas fracturas que afectan a todas las subgeneraciones de cemento c2 de calcita (figura 6.4.2.2, foto A y B). Presenta una elevada luminiscencia naranja.

Se ha diferenciado una única generación de cemento de aragonito (a1) con hábito fibroso. Se dispone rellenando porosidad generada por bioerosión y se sitúa con posterioridad a la precipitación de la generación c2 de calcita (figura 6.4.2.2., foto A y B). No presenta luminiscencia.



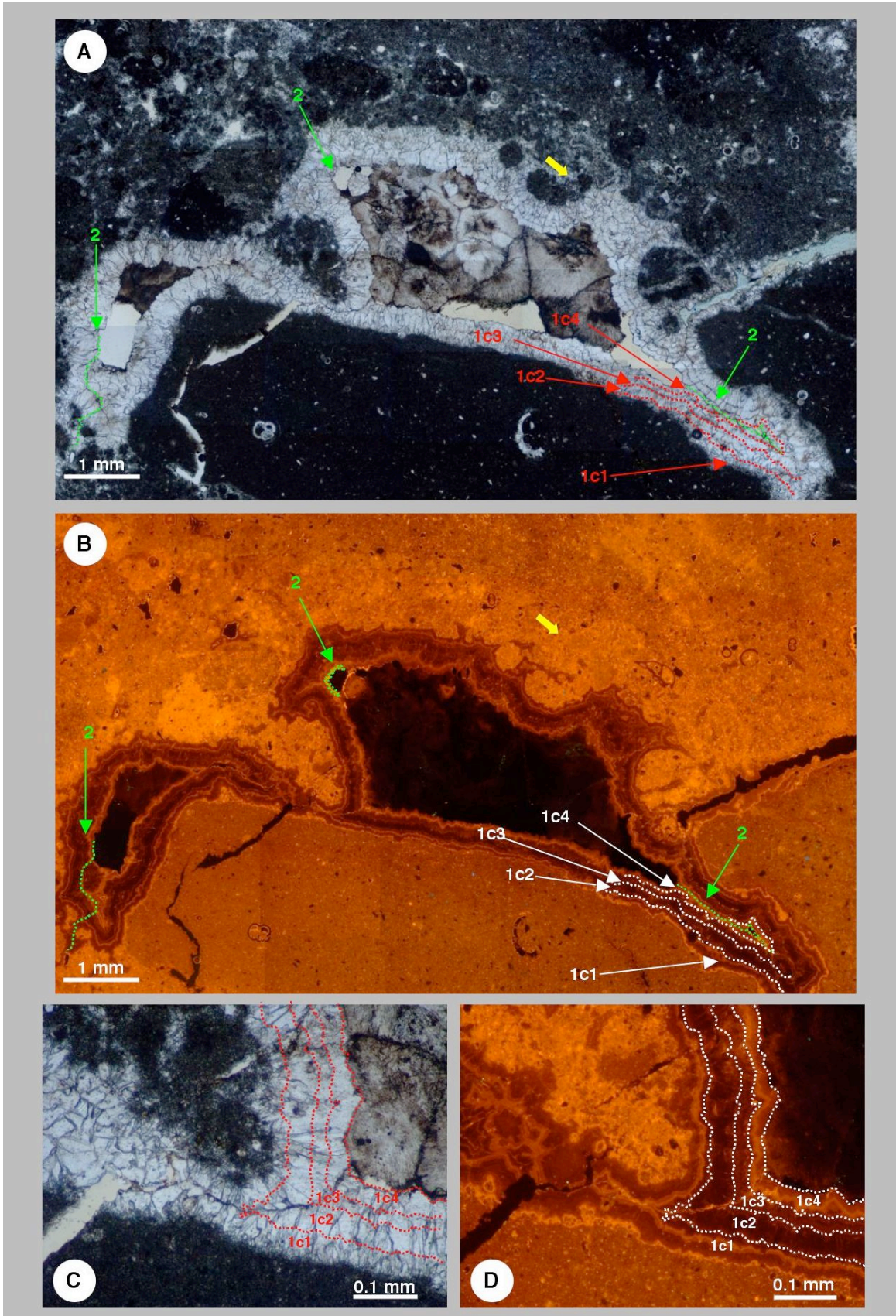


Figura 6.4.2.2. Generaciones de cementos de calcita y aragonito observadas en las brechas de Bosta. A) Fotomosaico generado a partir de 84 fotografías mostrando el relleno de porosidad

situada en la zona intermedia entre los diferentes fragmentos carbonatados de las brechas. La flecha amarilla marca la generación de cemento microesparítico (c1) situado entre las agrupaciones peloidales. En la parte inferior derecha se muestran las diferentes subgeneraciones del cemento c2 (ver explicación texto). La generación c3 de cemento de calcita se ha señalado mediante color verde. En la parte inferior derecha del montaje se puede observar como la generación c3 corta a las anteriores generaciones de cemento de calcita. La generación de cemento aragonítico fibroso (a1) se dispone posteriormente a la diferentes generaciones de cemento de calcita. Luz paralela. 5x. Muestra 212C, B) Imagen de catodoluminiscencia del montaje anterior. 5x. Muestra 212C, C) Detalle del fotomosaico A mostrando de forma más detallada las diferentes subgeneraciones de cemento c2 de calcita. En este caso no aparece la generación c3 de calcita. Luz paralela. 5x. Muestra 212c, D) Imagen en catodoluminiscencia de la foto C. 5x. Muestra 212C.

### 6.4.3. Óxidos de hierro.

A continuación se describen los óxidos de hierro encontrados en los carbonatos de Bosta a partir de observaciones petrográficas mediante luz transmitida y mediante SEM. En ninguna de las muestras estudiadas se ha observado la presencia de sulfuros no alterados (pirita) ya que han sido todos oxidados. En el capítulo 8, apartado 8.8 se analiza la posible secuencia de oxidación de estos sulfuros.

#### 6.4.3.1. Óxidos de hierro de las costras de Bosta.

Se encuentran normalmente rellenando de forma total o parcial la porosidad secundaria intraparticular (figura 6.4.3, foto A, B y C) o bien rellenando parcialmente porosidad de bioerosión (figura 6.4.3, foto D).

En el caso del relleno de porosidad intraparticular, los óxidos de hierro presentan morfologías framboidales (figura 6.4.3, foto B y C). Estos framboides cuyos tamaños oscilan entre 8 y 20  $\mu\text{m}$  estaban formados por microcristales de pirita con un tamaño aproximado de 1  $\mu\text{m}$ . La morfología de los framboides es esférica aunque en algunas ocasiones se observan morfologías irregulares.

Algunos autores clasifican los framboides en función de la ordenación interna de los microcristales de sulfuro iniciales (Ohfuji y Rickard, 2005). En este caso se observa que los framboides de las costras de Bosta tienen una disposición interna ordenada, lo que podría indicar que están reemplazando formas biológicas como por ejemplo bacterias fosilizadas (Love 1967) o bien otro tipo de microorganismos (Massaad, 1974). En el capítulo 7, apartado 7.10.2 de esta memoria se comenta el tema del posible origen bacteriano de este tipo de morfologías. Los framboides de las costras de Bosta se suelen encontrar asociados a barita, siendo su generación anterior a la barita ya que en la mayoría de ocasiones están envueltos por el sulfato (figura 6.4.4.2, foto C).

Los óxidos de hierro implicados en el relleno de porosidad de bioerosión se encuentran asociados a la generación de aragonito fibroso 3a de las brechas (figura 6.4.3, foto D) aunque en este caso no se han observado morfologías framboidales sino formas masivas en la pirita original.



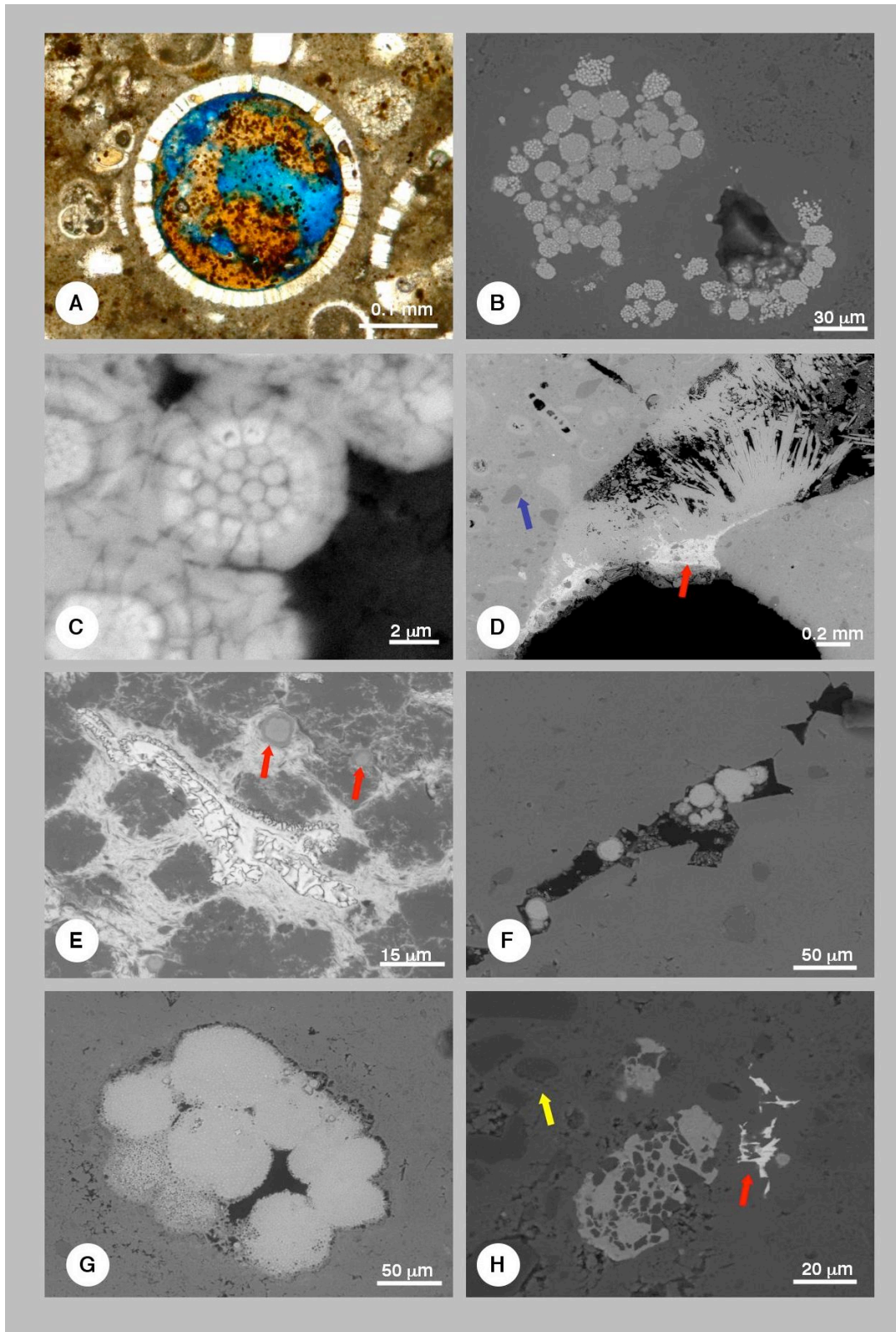


Figura 6.4.3. Óxidos de hierro encontrados en los carbonatos de Bosta. A) Detalle de óxidos de hierro asociados a porosidad intraparticular secundaria ubicada dentro de la cámara esférica de un ejemplar de *Orbulina* sp. Luz paralela. 5x. Muestra 209D-1; B) Detalle de porosidad intraparticular rellena por morfologías framboidales situadas entre las cámaras de un ejemplar del género *Globigerinoides*. Los framboides presentan diferentes tamaños y una estructura interna ordenada. Imagen electrones de retrodispersados. Muestra 211B-1; C) Detalle de



framboide situado en la foto D. Se observa la disposición ordenada de los microcristales de la antigua pirita. Imagen electrones retrodispersados. Muestra 211B-1; D) Detalle de óxidos de hierro rellenando porosidad generada por bioerosión. Se disponen entre los cristales fibrosos de aragonito (flecha roja). Los cristales más oscuros (flecha amarilla) situados en la matriz wackestone-packstone corresponden a granos de cuarzo. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra 213E-1; E) Detalle de framboides aislados (flecha roja) situados entre porosidad intercrystalina rellena por barita (material más claro). Se observa la barita envolviendo a los framboides. Imagen electrones retrodispersados. Muestra 212D; F) Detalle de framboides situados dentro de porosidad intercrystalina que afecta al cemento esparítico de calcita. Presentan morfologías esféricas y una gran variedad de tamaños. Imagen SEM. Muestra 212C; G) Detalle de textura multiframboidal dentro de porosidad intercrystalina. No se observa claramente el límite entre los diferentes microcristales que forman los framboides. Imagen SEM. Muestra 212C; H) Detalle de óxidos de hierro sin ningún tipo de estructura interna situados alrededor de porosidad intercrystalina de cemento esparítico de calcita. Se observa la presencia de barita rellenando la porosidad (flecha roja). La flecha amarilla marca la presencia de granos de cuarzo. Imagen SEM. Muestra 212C.

#### **6.4.3.2. Óxidos de hierro de las brechas de Bosta.**

Se encuentran asociados al relleno de porosidad secundaria intercrystalina situada entre los fragmentos angulosos (figura 6.4.3, foto E, F, G y H), de forma aislada entre la porosidad (figura 6.4.3, foto F y G) o bien asociados a barita (figura 7.4.3, foto E y H).

Presentan estructuras framboidales (figura 6.4.3, foto E, F y G) con tamaños que oscilan entre 10 y 50  $\mu\text{m}$  y morfologías esféricas-subesféricas. En este caso no se ha podido observar si la estructura interna de los framboides se dispone de forma ordenada o bien de forma desordenada. En algunas ocasiones los framboides se disponen formando agrupaciones (figura 6.4.3, foto G) de framboides de diferente forma y tamaños, lo que algunos autores denominan textura multiframboidal (Massaad, 1974; Roberts et al., 2005; Merinero et al., 2008).

#### **6.4.4. Sulfato de Bario (Barita).**

A continuación se describe la barita de los carbonatos de Bosta a partir de observaciones petrográficas mediante luz transmitida y mediante SEM. La presencia de barita en esta muestra es muy escasa y, por ese motivo, su presencia solamente se pudo revelar mediante observaciones de SEM ya que estaba por debajo del límite de detección de la XRD y no había sido identificada por microscopía óptica.

##### **6.4.4.1. Barita presente en las costras carbonáticas de Bosta.**

La barita se dispone en las costras en forma de cristales aciculares con tamaños que oscilan entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ . Se encuentra localizada rellenando porosidad intraparticular asociada a foraminíferos planctónicos (figura 6.4.4.1, foto A y B), la porosidad intercrystalina entre cristales esparíticos de calcita (figura 6.4.4.1, foto C y D) y la porosidad generada por bioerosión (figura 6.4.4.1, foto E y F).

En el caso de la barita situada entre los cristales esparíticos de calcita (figura 6.4.4.1, foto C) podríamos considerar la barita como un cemento diagenético que cierra la porosidad secundaria. También se observa la presencia de óxidos de hierro asociados a la barita.

En el caso de barita asociada al relleno de porosidad generada por bioerosión, se encuentra asociada a sedimento interno formado por cuarzo, minerales arcillosos y restos de foraminíferos planctónicos (figura 6.4.4.1, foto F).

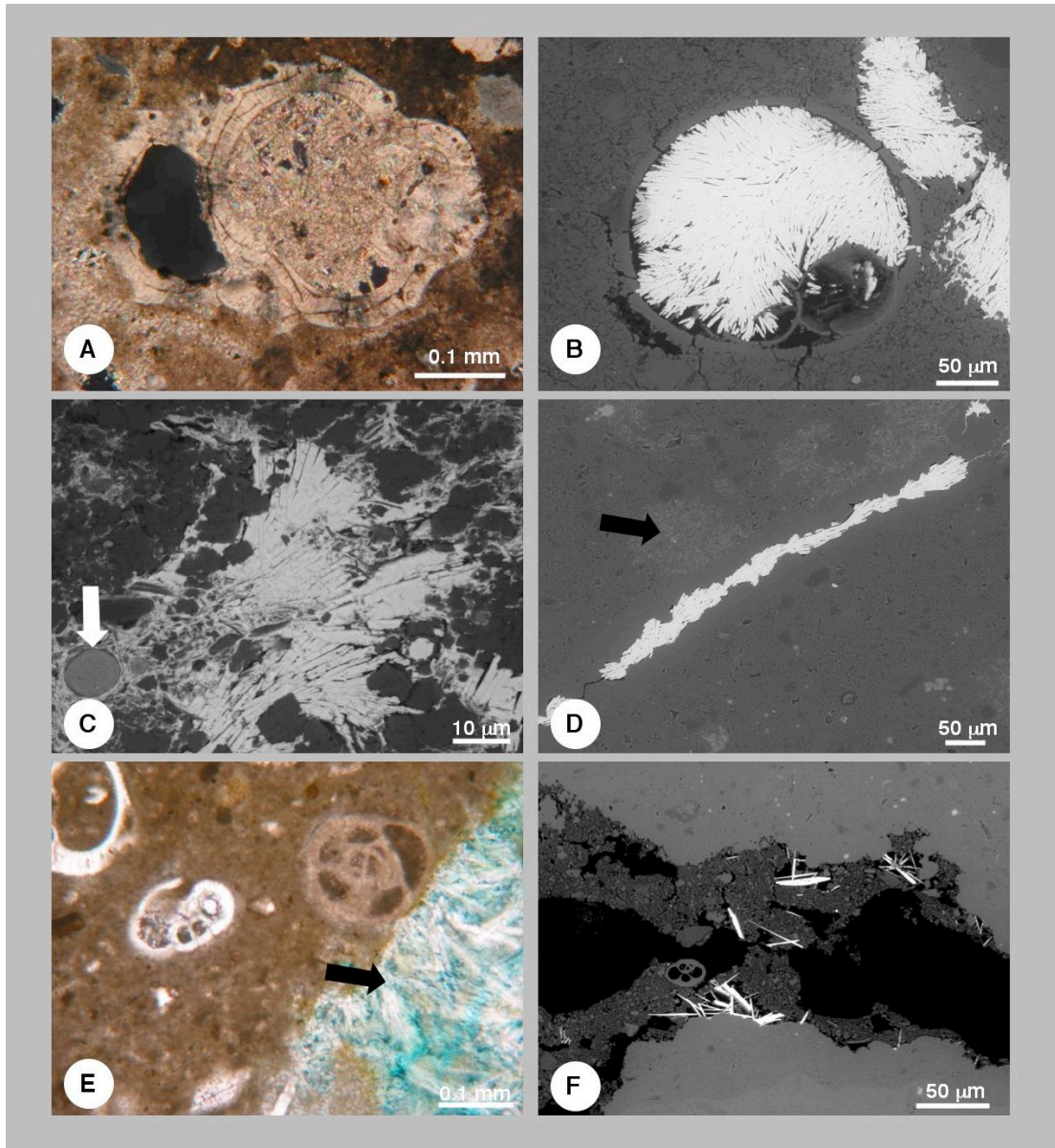


Figura 6.4.4.1. Distribución de barita dentro de las costras carbonáticas de Bosta. A) Detalle de porosidad secundaria (ejemplar de *Globigerinoides* sp) rellena por cristales de barita. Luz paralela. 5x. Muestra 213D; B) Detalle de porosidad secundaria (ejemplar de *Orbulina* sp) rellena por barita. En la parte superior derecha de la foto se observa porosidad intercrystalina también rellena por barita. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra 211B-1; C) Detalle de relleno de porosidad intercrystalina por cristales aciculares de barita. La flecha blanca señala un framboide de óxido de hierro envuelto por la barita. Imagen electrones retrodispersados. Muestra 211 B-1; D) Detalle de barita relleno de porosidad intercrystalina asociada a la generación del cemento esparítico c2. La flecha negra muestra una zona dónde se puede

observar la distribución de la barita entre el límite de cada uno de los cristales de calcita. Imagen electrones retrodispersados. Muestra 211B-1; E) Detalle de bioerosión rellena por cristales de barita (flecha negra). La barita se encuentra en contacto con la matriz wackestone-packstone de micrita. Luz paralela. 5x. Muestra 213E-1; F) Cristales aciculares de barita dentro de estructura de bioerosión. La barita se encuentra rodeada de sedimento interno. Imagen electrones retrodispersados. Muestra 211B-1.

#### 6.4.4.2. Barita presente en las brechas carbonáticas de Bosta.

Al igual que los óxidos de hierro, la barita también se localiza en la zona situada entre los fragmentos brechosos. Se presenta en forma de cristales aciculares con tamaños que oscilan entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ . En este caso se ha observado asociada al relleno de porosidad intercrystalina generada entre los cristales esparíticos de calcita (figura 6.4.4.2, foto A, B y D).

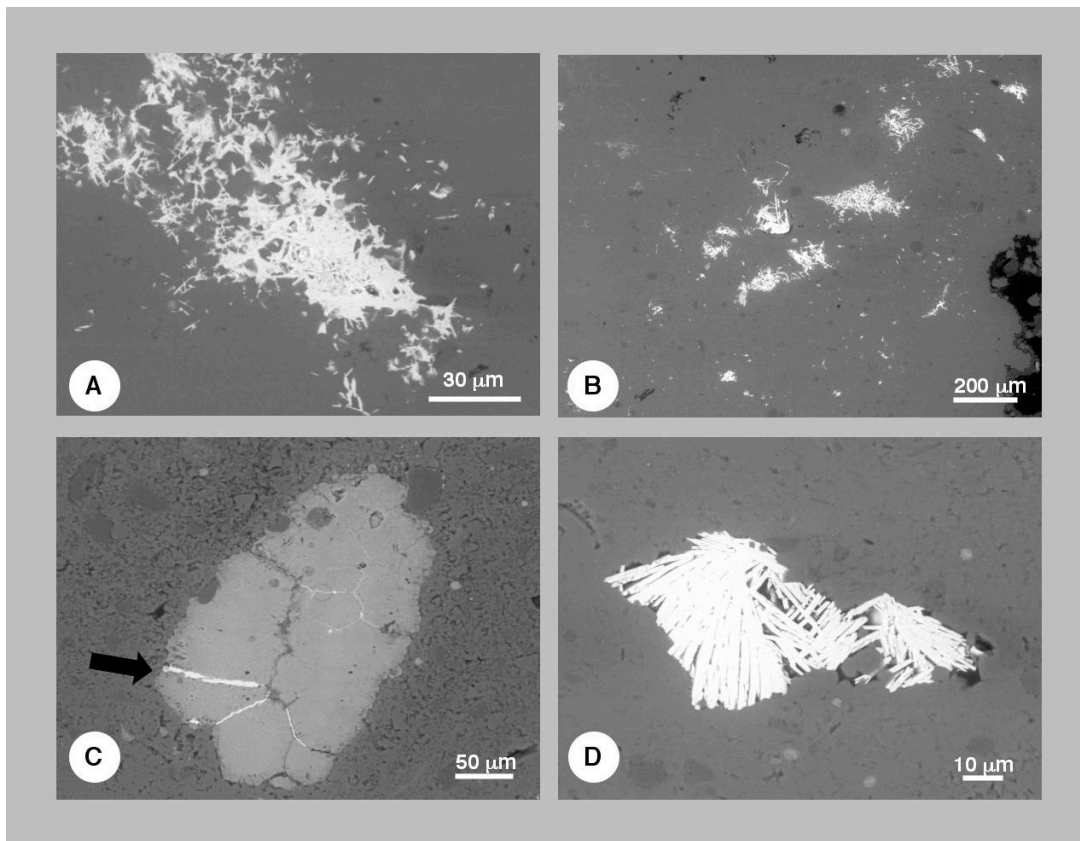


Figura 7.4.4.2. Distribución de la barita en las brechas carbonáticas. A) y B) detalle de porosidad intercrystalina asociada a calcita rellena por barita. Se observa la forma acicular de los cristales. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra 212D; C) detalle de óxidos de hierro relleno de porosidad intercrystalina. La flecha negra señala una microfractura rellena por barita. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra 212C; D) detalle de cristales de barita con morfologías aciculares relleno de porosidad intercrystalina. Imagen electrones retrodispersados. Muestra 212D.

De forma ocasional, se ha encontrado asociada junto con óxidos de hierro (figura 6.4.3, foto E) (figura 6.4.4.2, foto C).

### 6.4.5. Porosidad primaria y secundaria.

A continuación se describen los diferentes tipos de porosidad observados en los carbonatos de Bosta. En algunas de las muestras la porosidad puede llegar a alcanzar el 20 % total del volumen de muestra, especialmente en las costras carbonáticas. Se ha observado porosidad primaria y secundaria, siendo más abundante esta última.

Se han utilizado los criterios definidos por Choquette y Pray (1970) para la clasificación de los diferentes tipos de porosidad observados.

#### 6.4.5.1. Porosidad primaria y secundaria en las costras de Bosta.

Se han observado dos tipos de porosidad primaria:

-porosidad interparticular, también denominada intergranular. Se encuentra rellena por matriz micrítica de calcita (figura 6.4.5.1, foto A, B y D).

-porosidad intraparticular, normalmente asociada a las cámaras de los foraminíferos planctónicos. Se encuentra rellena por micrita (figura 6.4.5.1, foto A, B y C).

La porosidad secundaria está formada por:

-porosidad interparticular, asociada a la disolución de la matriz calcítica (micrita) (figura 6.4.5.1, foto A y C), normalmente rellena por cemento microcristalino de aragonito (generación a1) (figura 6.4.2.1, foto C).

-porosidad intraparticular, se observa normalmente dentro de los componentes esqueléticos disolviendo la micrita preexistente. Puede estar rellena de forma parcial o total por aragonito (figura 6.4.2.1, foto F), por óxidos de hierro (figura 6.4.3, foto A y B) y por barita (figura 6.4.5.1, foto B).

-porosidad asociada a pequeñas fracturas; se observa dentro de la matriz packstone-grainstone y está rellena por barita (figura 6.4.5.1, foto D).

-porosidad asociada a bioturbación ("burrow"), este tipo de porosidad secundaria puede llegar a ser muy importante en algunas muestras. Se observan relictos de bioturbación rellenos por matriz con textura packstone-grainstone (figura 6.4.5.1, foto E).

-porosidad asociada a perforaciones ("boring"), en algunas ocasiones rellena por aragonito (generación a3) (figura 6.4.5.1, foto



F). Se han observado relictos de microbioerosión que afectan a las paredes de las cámaras de los foraminíferos planctónicos (ver figura 6.4.1.2, foto E).

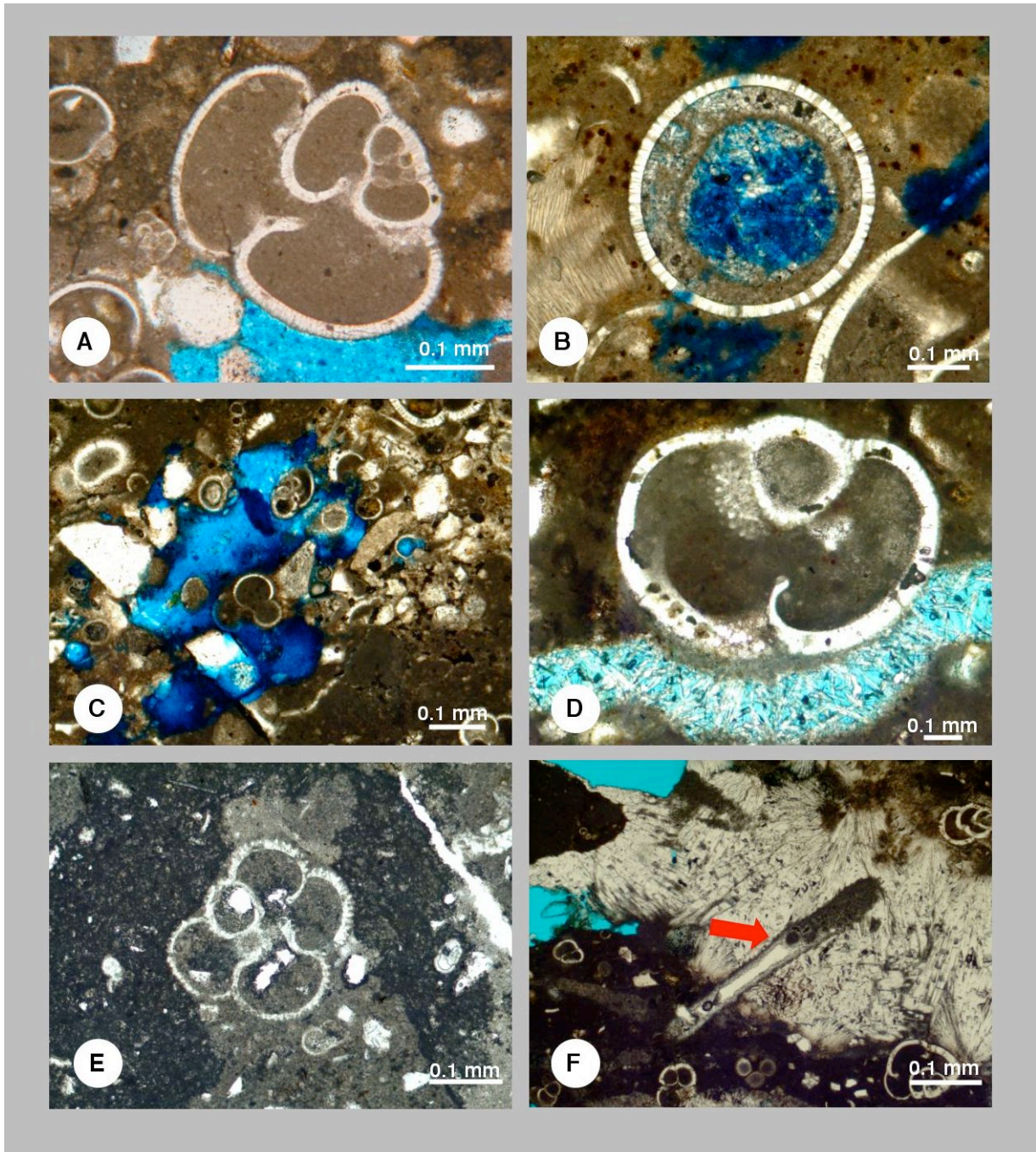


Figura 6.4.5.1. Diferentes tipos de porosidad observados en las costras de Bosta. A) detalle de porosidad intraparticular rellena por micrita (ejemplar de *Globigerinoides* sp). La porosidad primaria interparticular también está rellena por micrita generando una textura packstone-grainstone. En la parte inferior (zona azul), se observa la generación de porosidad secundaria interparticular debida a la disolución de la matriz. Luz paralela. 5x. Muestra 209D-1; B) Detalle de porosidad secundaria intraparticular rellena parcialmente por barita. Ejemplar de la especie *Orbulina*. Luz paralela. 5x. Muestra 209D-1; C) Detalle de porosidad secundaria interparticular generada por la disolución de la matriz. Luz paralela. 5x. Muestra 209D-1; D) Detalle de porosidad secundaria de fractura rellena por cristales aciculares de barita. Luz paralela. 5x. Muestra 213E-1; E) Detalle de porosidad secundaria generada por bioturbación, afectando a la



matriz calcítica. A su vez, la bioturbación está rellena por una matriz de calcita. Luz paralela. 5x. Muestra 213B; F) Detalle de relleno de porosidad secundaria originada por bioerosión. El relleno está formado por cristales fibrosos de aragonito que a su vez pueden estar bioerosionados (flecha roja). Luz paralela. 5x. Muestra 213E-1.

#### **6.4.5.2. Porosidad primaria y secundaria en las brechas de Bosta.**

Se debe tener en cuenta que este tipo de carbonato constituía inicialmente una masa compacta que con posterioridad fue fragmentada (capítulo 5, apartado 5.7.3) generándose una porosidad entre los diferentes fragmentos angulosos que forman la brecha. Consideraremos dos zonas para la descripción de porosidad: la primera zona correspondería a los fragmentos angulosos y la segunda estaría formada por todas las generaciones de cementos de calcita y aragonito que están cementando los fragmentos, entre sí.

La porosidad primaria observada en los fragmentos brechosos es de tipo intraparticular (figura 6.4.5.2, foto A y B), asociada a los escasos ejemplares de foraminíferos planctónicos presentes. La porosidad se encuentra rellena por micrita. Se ha observado, de forma muy escasa, porosidad secundaria de tipo intraparticular que disuelve la micrita inicial (figura 6.4.5.2, foto B). La mayoría de fragmentos brechosos están afectados por porosidad secundaria de bioerosión.

La porosidad observada en la zona intermedia es principalmente secundaria, asociada a fractura que, en ocasiones, se encuentra parcialmente rellena por cemento esparítico de calcita (c2) (figura 6.4.5.2, foto C) o bien sellada completamente por cemento fibroso de aragonito (a1) (figura 6.4.5.2, foto D). También se encuentra afectada por porosidad secundaria de bioerosión.

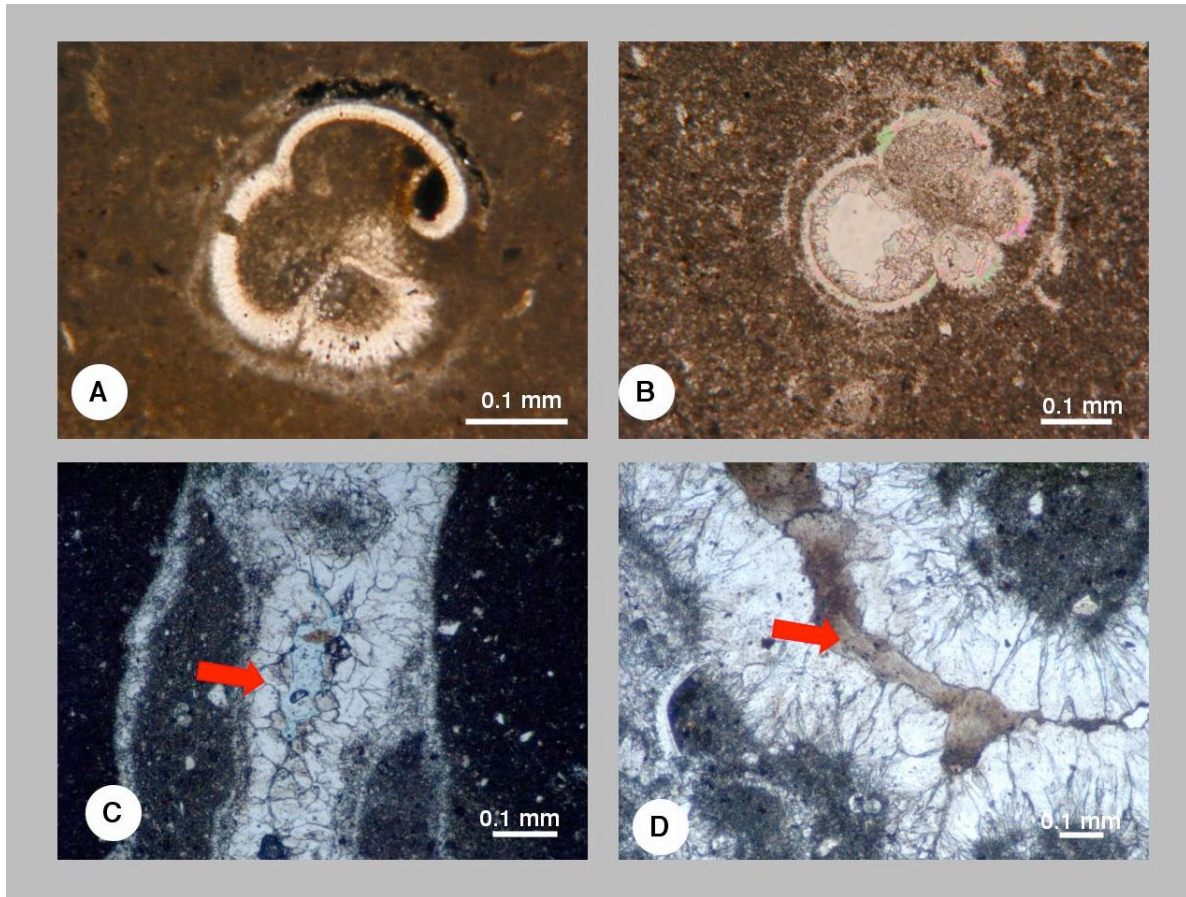


Figura 6.4.5.2. Tipos de porosidad presente en las brechas carbonáticas de Bosta. A) Detalle de porosidad primaria intraparticular rellena por micrita (ejemplar de *Globorotalia*) dentro de un fragmento de brecha. Luz paralela. 5x. Muestra 212C; B) Porosidad secundaria rellena por esparita de calcita. Se observa que el relleno de porosidad no es total. Nícoles cruzados. 5x. Muestra 212C; C) Porosidad intercrystalina (flecha roja) situada en la parte intermedia de las brechas. En este caso la porosidad no se encuentra completamente sellada. Luz paralela. 5x. Muestra 212C; D) Detalle del sellado total de porosidad asociada a fractura por generaciones c2 de cemento esparítico de calcita y de aragonito (generación a1) (flecha roja). Luz paralela. 10x. Muestra 212D.

## 6.5. Resultados isotópicos.

A continuación se muestran los resultados isotópicos obtenidos en los análisis de los carbonatos de Bosta. Todas las muestras analizadas se han obtenido mediante un microtaladro para evitar, en lo posible, las mezclas.

### 6.5.1. Isótopos estables C y O.

#### 6.5.1.1. Isótopos de C y O en las costras.

Se ha determinado la composición isotópica de 20 micromuestras de la costras carbonáticas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.5.1.1 y en la figura 6.5.1.1.

Muestra	descripción	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB )	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB )
210C	aragonito criptocristalino (a2)	-25,5	4,1
213E	aragonito criptocristalino (a2)	-30,7	3,1
213B	aragonito criptocristalino (a2)	-24,0	3,5
213D	aragonito fibroso (a3)	-22,9	3,3
213B	aragonito fibroso (a3)	-32,1	3,4
213B	aragonito fibroso (a3)	-9,8	3,5
206C-1	aragonito fibroso (a3)	-40,8	3,0
206C-1	aragonito fibroso (a3)	-43,5	2,9
210C	aragonito fibroso (a3)	-32,6	3,9
213A-A	aragonito fibroso (a3)	-26,1	3,2
213A-A	aragonito fibroso (a3)	-28,0	3,1
213E	aragonito fibroso (a3)	-23,1	3,6
213E	aragonito fibroso (a3)	-16,4	3,5
206C-1	cemento esparítico de calcita (c2)	-23,5	3,0
206C-1	cemento esparítico de calcita (c2)	-21,3	2,9
206C-1	cemento esparítico de calcita (c2)	-18,9	3,1
210C	cemento esparítico de calcita (c2)	-38,2	3,5
211B-1	matriz de calcita	-29,4	4,7
213E	matriz de calcita	-11,9	3,5
213B	relleno bioerosión	-4,9	4,2

Tabla 6.5.1.1. Composiciones isotópicas de carbono y oxígeno de micromuestras obtenidas en las costras carbonáticas de Bosta .

La composición isotópica del carbono en la matriz wackestone-packstone varía entre  $-29.4$  y  $-11.9$  ‰ V-PDB y la del oxígeno entre  $+3.5$  y  $+4.7$  ‰ V-PDB. El material que está rellenando la porosidad generada por bioerosión muestra valores de  $-4.9$  ‰ V-PDB de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $+4.2$  ‰ V-PDB de  $\delta^{18}\text{O}$ .

No se ha podido muestrear la generación a1 de cemento de calcita debido a su escasez. Las generaciones a2 y a3 de aragonito muestran los siguientes valores de composición isotópica:

- Aragonito a2;  $\delta^{13}\text{C}$  oscila entre  $-30.7$  y  $-24.0$  ‰ V-PDB, mientras que  $\delta^{18}\text{O}$  varía entre  $+3.1$  y  $+4.1$  ‰ V-PDB.

- Aragonito a3;  $\delta^{13}\text{C}$  varía entre  $-43.5$  y  $-9.8$  ‰ V-PDB y  $\delta^{18}\text{O}$  oscilan entre  $+2.9$  a  $+3.9$  ‰ V-PDB.

Respecto la composición isotópica de las diferentes generaciones de cementos de calcita, solamente se ha podido micromuestrear la c2, que muestra valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre  $-38.2$  y  $-18.9$  ‰ V-PDB y de  $\delta^{18}\text{O}$  entre  $+2.9$  y  $+3.5$  ‰ V-PDB.

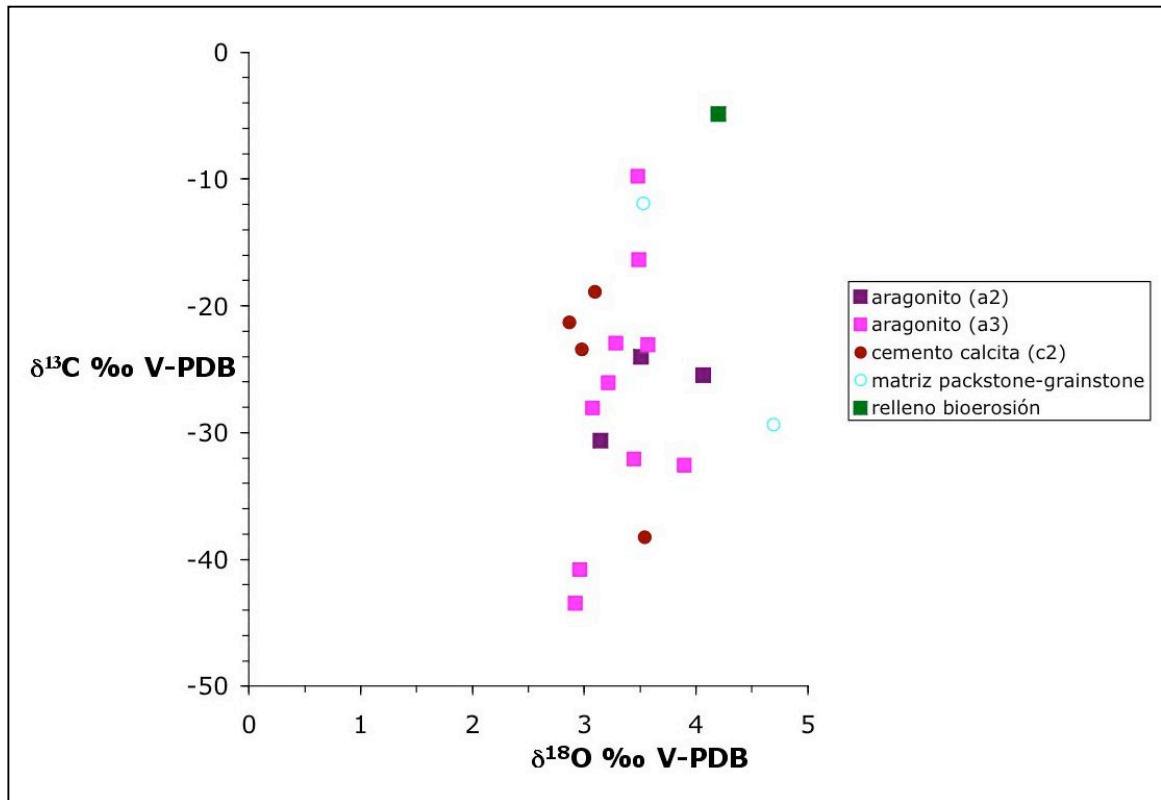


Figura 6.5.1.1. Composiciones isotópicas de carbono y oxígeno de las micromuestras de carbonato de las costras de Bosta. Todas las muestras de calcita corresponden a HMC con un contenido superior a 4 moles % de MgCO<sub>3</sub>.

### 6.5.1.2. Isótopos de C y O en las brechas.

Se ha determinado la composición isotópica de 18 micromuestras de la costras carbonáticas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.5.1.2 y en la figura 6.5.1.2.

La  $\delta^{13}\text{C}$  de los fragmentos brechosos de carbonato varía entre  $-36.9$  y  $-31.9$  ‰ V-PDB mientras que la  $\delta^{18}\text{O}$  oscila entre  $+3.8$  y  $+4.5$  ‰ V-PDB.

Solamente se ha podido analizar una muestra de la generación de aragonito a1, que presenta un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  igual a  $-35.4$  ‰ V-PDB y de  $\delta^{18}\text{O}$  igual a  $+3.2$  ‰ V-PDB.

La composición isotópica del carbono de la textura peloidal presenta valores que oscilan entre  $-34.1$  y  $-33.3$  ‰ V-PDB siendo  $\delta^{18}\text{O}$  prácticamente constante ( $+4.0$  ‰ V-PDB).

Los cementos de calcita muestran las siguientes composiciones isotópicas:

- Generación c2.1 de cemento de calcita; los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  varían entre -33.5 y -30.4 ‰ V-PDB y el valor de  $\delta^{18}\text{O}$  es bastante constante (+3.6 ‰ V-PDB).

Muestra	descripción	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB )	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB )
212C	aragonito fibroso (a1)	-35,4	3,2
212D	cemento esparítico de calcita (c2.1)	-31,2	3,7
212D	cemento esparítico de calcita (c2.1)	-30,4	3,7
212D	cemento esparítico de calcita (c2.1)	-33,5	3,6
212D	cemento esparítico de calcita (c2.2)	-30,3	3,6
212C	cemento esparítico de calcita (c2.2)	-37,4	3,6
212D	cemento esparítico de calcita (c2.3)	-38,6	3,7
212C	cemento esparítico de calcita (c2.3)	-38,4	3,5
212C	cemento esparítico de calcita (c2.3)	-38,1	3,6
212C	fragmento de carbonato brecha	-31,9	4,3
212D	fragmento de carbonato brecha	-34,0	4,3
212C	fragmento de carbonato brecha	-36,9	4,5
212A.1	fragmento de carbonato brecha	-34,4	4,3
212A.2	fragmento de carbonato brecha	-33,9	3,8
212A.3	fragmento de carbonato brecha	-34,8	4,0
212A.4	fragmento de carbonato brecha	-34,2	4,4
212C	textura peloidal	-34,1	4,0
212C	textura peloidal	-33,3	4,1

Tabla 6.5.1.2. Composiciones isotópicas de carbono y oxígeno de las micromuestras obtenidas de las brechas carbonáticas de Bosta .

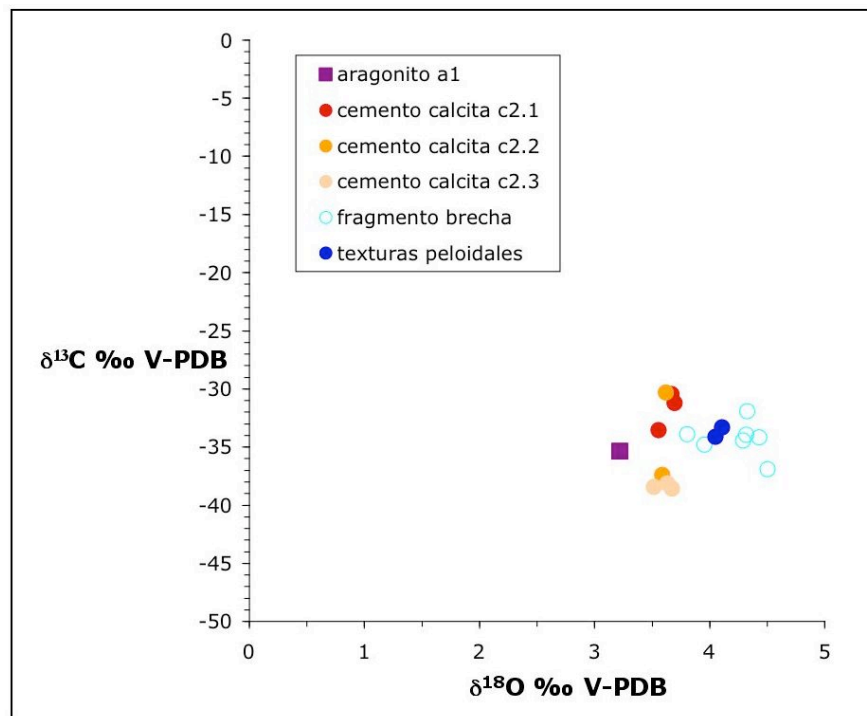


Figura 6.5.1.2. Valores de composición isotópica de carbono y oxígeno de las micromuestras de carbonato de las brechas de Bosta. Todas las muestras de calcita corresponden a HMC con un contenido superior a 4 % molar de  $\text{MgCO}_3$ .

- Generación c2.2: los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  varían entre -37.4 y -30.3 ‰ V-PDB y el valor de  $\delta^{18}\text{O}$  es constante (+3.6 ‰ V-PDB).



- Generación c2.3: los valores tanto de  $\delta^{13}\text{C}$  como de  $\delta^{18}\text{O}$  son bastante constantes, sobre  $-38.3 \text{ ‰ V-PDB}$  y  $+3.6 \text{ ‰ V-PDB}$  respectivamente.

### 6.5.2. Isótopos estables de S y O en sulfatos.

Se han podido separar 5 micromuestras de barita de los carbonatos autigénicos de Bosta, correspondiendo 2 de las micromuestras a las brechas y 3 a las costras (tabla 6.5.2).

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de la barita dispersa oscilan entre  $+43.1$  y  $+59.8 \text{ ‰ V-CDT}$  y los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre  $+14.7$  y  $+25.8 \text{ ‰ V-SMOW}$  (tabla 6.5.2).

Muestra	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ V-CDT )	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW)
206C	50,2	14,7
211A	40,4	25,8
211E	43,1	19,9
212C	59,8	22,9
212D	46,8	22,8

Tabla 6.5.2. Valores de las composiciones isotópicas de azufre y oxígeno pertenecientes a las baritas dispersas dentro de los carbonatos de Bosta. Las tres primeras muestras corresponden a costras carbonáticas y las dos últimas corresponden a brechas.

### 6.5.3. Relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Se han analizado un total de 5 micromuestras de los carbonatos de Bosta, correspondiendo 3 a costras y 2 a brechas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.5.3.

Los valores isotópicos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos en estos carbonatos varían entre 0.708572 y 0.709244.

Muestra	Mineralogía	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB)
211B-1	fragmento coral	0,708936	-7,6	4,0
213A	aragonito (a3)	0,709244	-32,6	3,9
213E-1	packstone-grainstone calcita	0,709233	-11,9	3,5
212C	fragmento carbonatado brecha	0,709058	-36,9	4,5
212D	texturas peloidales	0,708572	-31,2	3,9

Tabla 6.5.3. Relación isotópica de estroncio de las diferentes micromuestras de carbonato. Se han incorporado a la lista los valores de composición isotópica de carbono y oxígeno para los mismos puntos de muestreo. Las tres primeras muestras corresponden a costras y las dos últimas a brechas.

### 6.5.4. Datación mediante las series de desintegración del uranio ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ).

Se han realizado los análisis en cinco micromuestras de carbonato tanto de brechas como de costras. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.5.4.

La calidad de las dataciones obtenidas es muy variable ya que el contenido en minerales terrígenos (representados por la concentración de  $^{232}\text{Th}$ ) también lo es. Las edades obtenidas para dos muestras no son válidas debido a que la concentración de  $^{232}\text{Th}$ , es superior a la de  $^{238}\text{U}$ . Se ha datado una micromuestra de matriz packstone-grainstone de las costras carbonáticas (muestra 206C) obteniéndose un valor de edad U/Th de  $292.9 \pm 16.6$  Ka BP. Esta edad no puede ser utilizada ya que la muestra contiene 14.61 ppm de  $^{232}\text{Th}$  hecho que indica un elevado contenido en minerales terrígenos. Lo mismo sucede con la micromuestra de fragmento de brecha que contiene 187.7 ppm de  $^{232}\text{Th}$ . El valor obtenido tampoco es utilizable (valor marcado en rojo).

Muestra	Mineralogía	$^{238}\text{U}$ (ppm)	$^{232}\text{Th}$ (ppm)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	Edad (Ka BP)
206C	matriz packstone-grainstone	8.25	14.61	$1.14 \pm 0.02$	$1.943 \pm 0.045$	$0.97 \pm 0.02$	$292.9 \pm 16.6$
212C	fragmento brecha	4.62	1.44	$1.22 \pm 0.03$	$2.833 \pm 0.255$	$0.23 \pm 0.01$	$28.6 \pm 1.7$
212C	fragmento brecha	3.27	187.86	$1.14 \pm 0.04$	$1.906 \pm 0.024$	$30.89 \pm 1.12$	>350000
212C	fragmento brecha	18.20	2.90	$1.11 \pm 0.02$	$7.858 \pm 0.422$	$0.36 \pm 0.01$	$48.5 \pm 1.6$
212C	texturas peloidales	11.52	4.03	$1.15 \pm 0.04$	$2.988 \pm 0.270$	$0.29 \pm 0.02$	$37.1 \pm 2.5$

Tabla 6.5.4. Resultados de la composición isotópica de U y Th de las muestras carbonáticas de Bosta. La columna de la derecha muestra las edades  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  de las diferentes generaciones de carbonato. Ver explicación texto.

Si observamos el resto de edades U/Th en las brechas (tabla 6.5.4), podemos ver que el rango de valores oscila entre 48.5 y 28.6 Ka BP. Las edades radiométricas de 28.6 Ka BP (fragmento de brecha) y 37.1 Ka BP (texturas peloidales) pueden considerarse como válidas, a pesar de que su contenido en  $^{232}\text{Th}$  es relativamente elevado respecto de la concentración de  $^{238}\text{U}$ . La relación  $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  de ambas muestras es relativamente baja lo que indica una relativa contaminación de ambas muestras e implica que las edades obtenidas deben considerarse como máximas (muestras marcadas en naranja). La única edad U/Th totalmente correcta desde el punto de vista analítico es la que presenta el valor de 48.5 Ka BP y corresponde a un fragmento de brecha. Esta muestra analizada corresponde a un fragmento carbonatado que se ha cementado por circulación de metano, (ver apartado 5.7.3, capítulo 5). Por dicha causa consideramos que la datación está dando una edad superior a la del momento de formación del carbonato cementado. La diferencia de edad entre el sedimento inicial y el carbonato “cementado” no puede diferir mucho del valor obtenido (muestra marcada en verde) ya que la relación de  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  es de 0.36.

En este caso podemos afirmar que la edad máxima de las brechas carbonáticas encontradas en Bosta es inferior a 48.5 Ka BP. No se puede determinar con precisión cual sería la edad mínima de las costras. En el caso de las costras, el límite de edad se fijará a partir del contenido en foraminíferos planctónicos.

## 6.6. Formación de las costras y brechas carbonáticas de Bosta.

Para poder precisar la génesis de los carbonatos de Bosta, es necesario conocer la composición de los fluidos originales que han dado lugar a las diferentes generaciones de carbonato así como los diferentes procesos implicados durante su etapa de formación. En los siguientes apartados se determina la composición de los fluidos parentales, los procesos bacterianos y diagenéticos implicados y la secuencia paragélica tanto de las costras como de las brechas carbonáticas.

### 6.6.1. Origen de los fluidos parentales.

La composición isotópica del fluido original, se puede calcular a partir de la composición isotópica del carbonato precipitado a partir del fluido ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonato}}$  ‰ V-PDB) y la temperatura mínima del fluido circulante en el momento de la precipitación. Se ha utilizado la ecuación número 1 para el aragonito y la ecuación número 3 para HMC, definidas en el apartado 4.11.1 del capítulo 4.

En el caso de los carbonatos de Bosta, no ha sido posible obtener datos microtermométricos de la temperatura de formación. Con objeto de poder realizar los cálculos se ha utilizado como temperatura de formación  $10^{\circ}\text{C}$ , ya que estudios recientes realizados en la zona del Golfo de Cádiz indican que la temperatura actual del fondo marino tiene un rango que oscila entre  $10$  y  $13^{\circ}\text{C}$  (Gardner et al., 2001; Díaz del Río et al., 2003; Hensen et al., 2007; León et al., 2009).

#### 6.6.1.1. Origen de los fluidos parentales en las costras de Bosta.

En el apartado 6.5.1.1 se vio que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las micromuestras obtenidas en las costras oscilaban entre  $+2.9$  y  $+4.7$  ‰ V-PDB. A partir de estos valores y del valor de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$  se ha determinado la composición isotópica del fluido. Se utilizó un contenido en magnesio de 7.4 moles de  $\text{MgCO}_3$  como valor medio para el cálculo de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  del fluido. El valor de  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido parental oscila entre  $+0.7$  y  $2.5$  ‰ V-SMOW (figura 6.6.1a, tabla 6.6.1.1 en anexo).

Las composiciones isotópicas de las costras son las siguientes:

-Aragonito criptocristalino-a2 ( $+3.1$  y  $+4.1$  ‰ V-PDB); los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido parental oscilan entre  $+0.9$  y  $+1.8$  ‰ V-SMOW.

- Aragonito fibroso-a3 (+2.9 a +3.9 ‰ V-PDB); la  $\delta^{18}\text{O}$  varía entre +0.7 y +1.7 ‰ V-SMOW.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido original para las matrices de tipo wackestone-packstone de calcita (entre +3.5 y +4.7 ‰ V-PDB) varían de +1.3 a +2.5 ‰ V-SMOW y el valor medio de  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido circulante para el material que está rellenando la bioerosión (valor +4.2 ‰ V-PDB) es de +2.0 ‰ V-SMOW.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  V-SMOW del fluido original correspondiente a la generación c2 (+2.9 y +3.5 ‰ V-PDB) del cemento de calcita varían entre +0.6 y +1.3 ‰ V-SMOW.

### 6.6.1.2. Origen de los fluidos parentales en las brechas de Bosta.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las 18 micromuestras obtenidas en las costras oscilan entre +3.2 y +4.5 ‰ V-PDB. A partir de estos valores y del valor de temperatura de 10° C se ha determinado la composición isotópica del fluido del mismo modo que para las costras se ha utilizado el valor medio de 7.4 moles de  $\text{MgCO}_3$  para hacer los cálculos de la  $\delta^{18}\text{O}$  V-SMOW del fluido original.

El valor de  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido parental oscila entre +1.0 y 2.3 ‰ V-SMOW (figura 6.6.1, tabla 6.6.1.2 en anexo). De forma detallada, las composiciones isotópicas para cada una de las diferentes generaciones de carbonato son las siguientes:

-La  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido de los fragmentos de las brechas (+3.8 y +4.5 ‰ V-PDB) varía entre +1.6 y +2.3 ‰ V-SMOW. Las texturas peloidales (+4.0 ‰ V-PDB) presentan un valor constante de +1.9 ‰ V-SMOW.

-cementos (c2.1, c2.2, c2.3) que presentaban unos valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  muy parecidos (+3.6 ‰ V-PDB el valor medio) tienen un valor de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW-fluido}}$  similar (+1.4 ‰ V-SMOW).

- cemento de aragonito a1 (+3.2 ‰ V-PDB) presenta un valor de +1.0 ‰ V-SMOW).

Los cementos de aragonito, tanto de las costras como de las brechas, presentan parecidas  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  de los fluidos entre +0.7 y +1.8 ‰ V-SMOW (figura 6.6.1a-A). Los distintos cementos de calcita junto con la matriz packstone-grainstone de las costras y los fragmentos de las brechas también muestran composiciones isotópicas similares para sus fluidos parentales, que varían entre +0.7 a +2.5 ‰ V-SMOW el valor de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW-fluido}}$  (figura 6.6.1a-B). Los valores del fluido implicado en la formación de los carbonatos de Bosta más enriquecidos en  $^{18}\text{O}$  (composiciones isotópicas superiores a +1.5 ‰ V-SMOW) corresponden a la matriz packstone-grainstone de las costras y a los clastos de las brechas.



Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  de los fluidos relacionados con los diferentes cementos de aragonito y calcita tanto de las costras como de las brechas podrían explicarse como consecuencia del equilibrio isotópico con el agua marina ya que análisis recientes realizados en el Golfo de Cádiz muestran composiciones isotópicas del agua marina profunda actual entre +0.5 y +1.5 ‰ V-SMOW (Mazurenko et al., 2002).

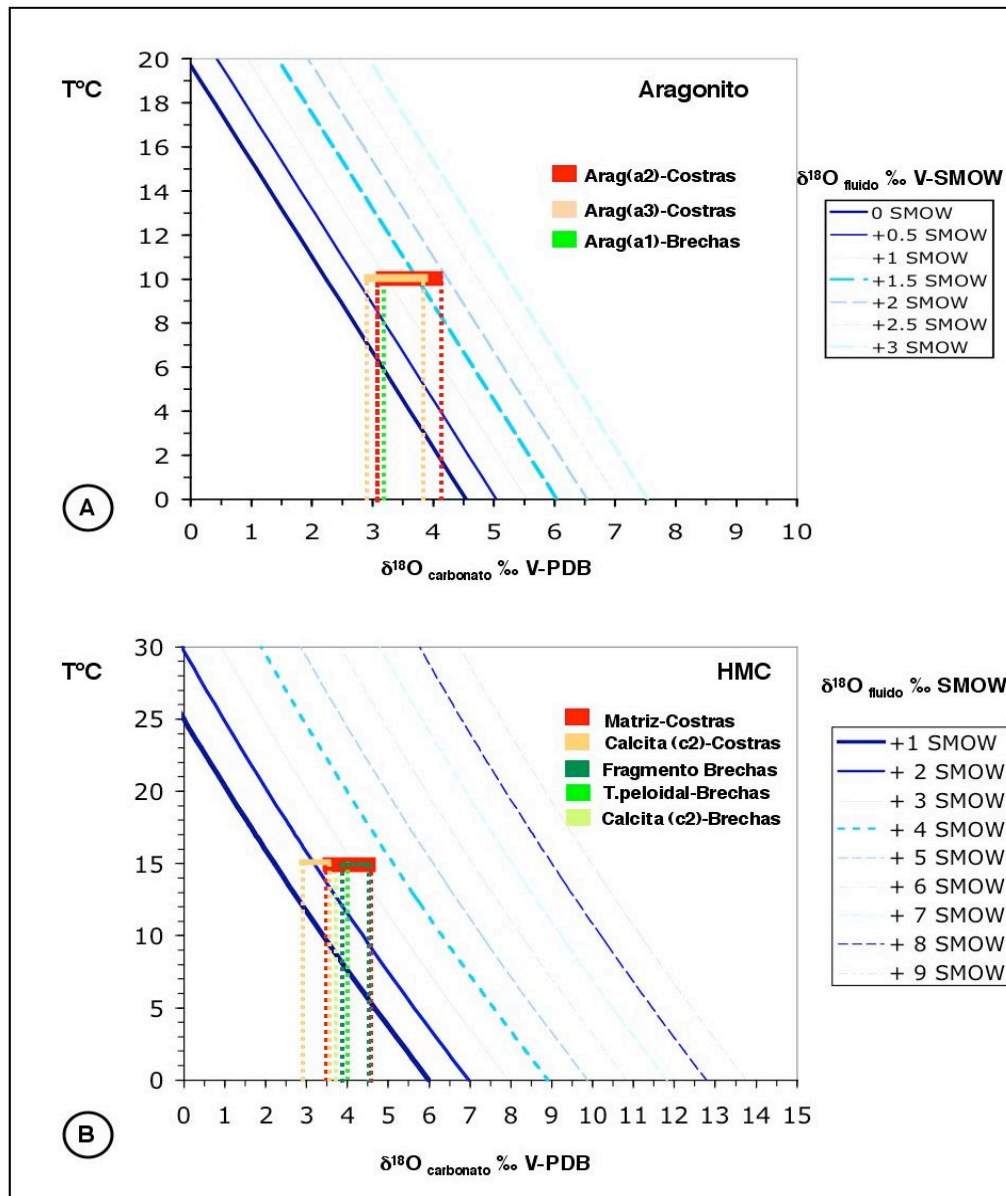


Figura 6.6.1a. Cálculo de la composición isotópica de los fluidos implicados en la precipitación de aragonito (A) y de HMC (B) en los carbonatos de Bosta. Se han proyectado las líneas de composición isotópica del fluido original obtenidas a partir de las ecuaciones de Grossman y Ku (1986) para el aragonito y de Kim y O'Neil (1977) para la HMC. En ordenadas, los valores de temperatura en grados centígrados, y en abscisas la composición isotópica de los carbonatos implicados.

Los valores superiores a +1.5 ‰ V-SMOW implicarían la influencia de fluidos con una composición marina modificada por interacción roca-agua. Ello enriquecería al fluido en  $^{18}\text{O}$  por intercambio isotópico con la roca encajante. Los valores superiores a +2.2 ‰ V-SMOW, podrían también corresponder a

fluidos asociados a la descomposición de hidratos de gas (ver apartado 7.6.1, capítulo 7 para mayores detalles), aunque su influencia sería mínima en la formación de los carbonatos de Bosta.

Otro parámetro que confirma la contribución dominante del agua marina en la precipitación de los carbonatos de Bosta es el valor de su relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos en los carbonatos de Bosta (figura 6.6.1b) son bastante cercanos al valor del agua marina actual (0.709175, Paytan et al., 1993). Esta similitud indicaría que la precipitación de los carbonatos se produjo muy cerca de la interfase agua-sedimento bajo, la influencia dominante del estroncio marino (Greinert et al., 2001; Peckmann et al., 2001; Naehr et al., 2007).

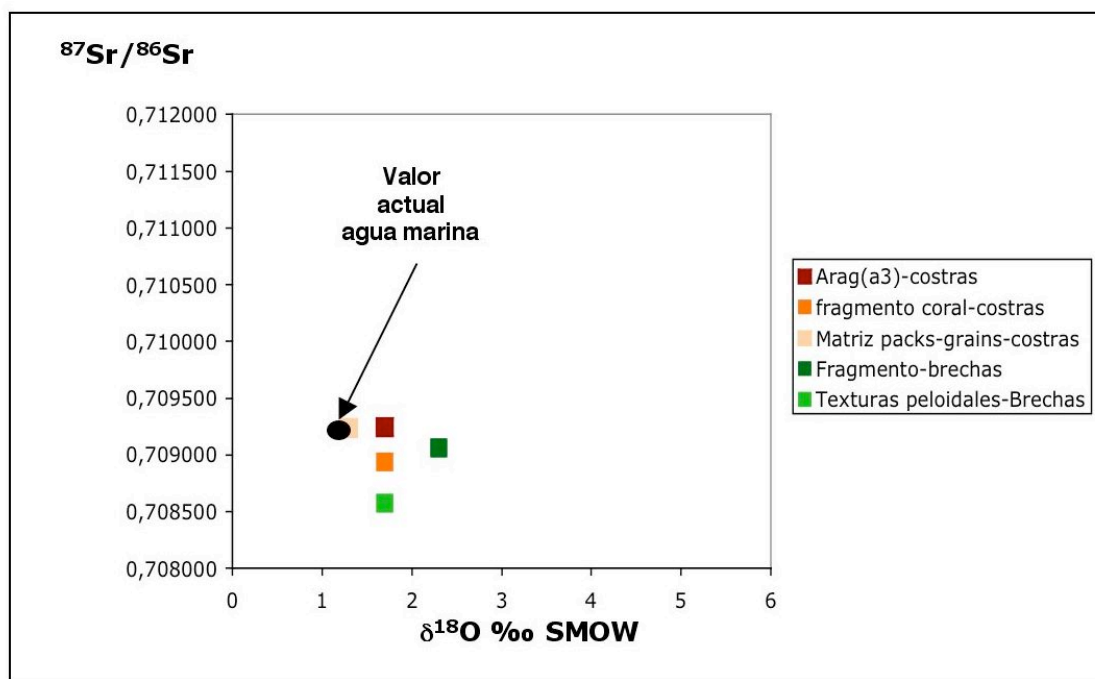


Figura 6.6.1b. Diagrama de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  frente a los valores de  $\delta^{18}\text{O} \text{‰}$   $\text{V-SMOW}$  en los fluidos implicados en la precipitación de los carbonatos de Bosta. La  $\delta^{18}\text{O} \text{‰}$   $\text{V-SMOW}$  se ha calculado a partir de la  $\delta^{18}\text{O} \text{‰}$   $\text{V-PDB}$  de las muestras de aragonito y calcita. También se representa el valor de una muestra de agua marina actual del Golfo de Cádiz (Paytan et al., 1993; Mazurenko et al., 2002).

Si observamos con más detalle la figura 6.6.1b, la micromuestra perteneciente a las texturas peloidales presentes en las brechas muestra un valor de 0.708572 de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que se aleja bastante de la marina. Hensen et al., (2007) encuentra valores inferiores a 0.7088 en fluidos intersticial asociados a los volcanes de fango Bonjardim y Ginsburg del Golfo de Cádiz. La presencia de Sr menos radiogénico está relacionada con la disolución de carbonatos (Terciario-Cretácico) y evaporitas situadas en el sustrato del Golfo de Cádiz (Burke et al., 1982; Banner, 2004). Si proyectamos el valor de las texturas peloidales sobre una curva de variación de la composición de Sr en el agua marina a lo largo del tiempo (figura 6.6.1c), al valor de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenido le corresponde una edad aproximada de 19 Ma, que corresponde al Mioceno inferior. En el Golfo de Cádiz, el Mioceno inferior está formado por carbonatos de plataforma bien

estratificados con nummulites y algas que podrían ser una fuente de Sr poco radiogénico (ver apartado 2.2, capítulo 2). La influencia de fluidos con composición diferente a la marina podría ser la causa del valor de +2.3 ‰ V-SMOW obtenido en las texturas peloidales.

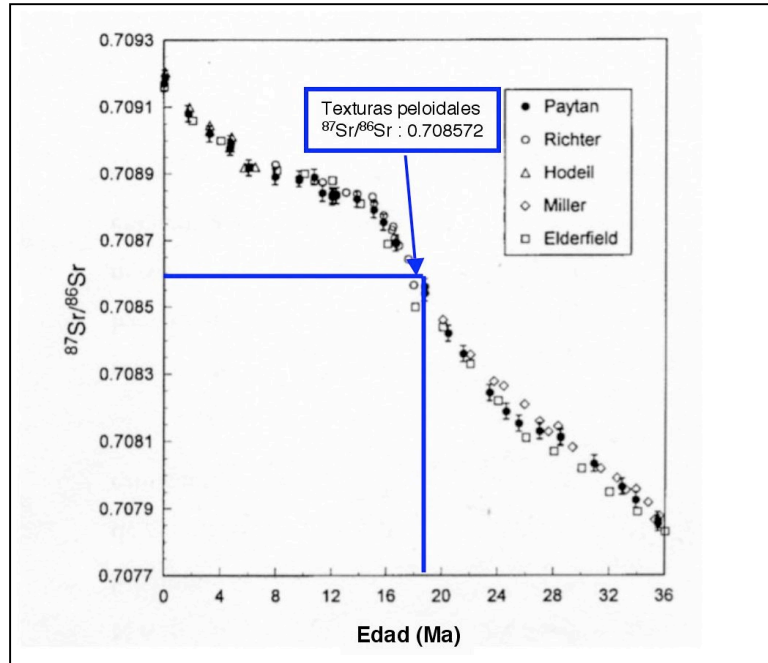


Figura 6.6.1c. Composición isotópica de Sr del agua marina a lo largo de los últimos 35 Ma. Se ha proyectado el valor  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenido en las texturas peloidales de las brechas (diagrama modificado a partir de Paytan et al., 1993).

### 6.6.2. Procesos que intervienen en la formación de las costras carbonáticas de Bosta.

Existen varias evidencias petrológicas y geoquímicas que nos indican la influencia de procesos bacterianos durante la formación de las costras y brechas carbonáticas de Bosta. Las características petrológicas que nos sugieren un posible origen bacteriano son:

La presencia de morfologías framboidales tanto en las costras como en las brechas (apartado 6.4.3). Estarían relacionadas con el proceso de BSR (Gontharet et al., 2007; Ritger et al., 1987; Hovland et al., 1987; Shapiro y Fricke, 2002). Esta relación se desarrolla más ampliamente en el apartado 7.6.2 del capítulo 7.

Uno de los rasgos más característicos de estas muestras es la presencia de agrupaciones peloidales que forman las denominadas texturas peloidales (apartado 6.4.1.1) que podrían ser el reflejo de actividad bacteriana. El origen de los peloides se encuentra en la actualidad bajo discusión ya que algunos autores postulan un posible origen inorgánico (Fahraeus et al, 1974, Macintyre, 1985) además del origen microbiano más extensamente reconocido (Chafetz, 1986; Reitner, 1993). En el apartado 7.6.2 del capítulo 7, se trata con más detalle el origen de los peloides y la formación de las texturas peloidales.

Otro parámetro que nos permite caracterizar alguno de los procesos biológicos implicados en la formación de los carbonatos de Bosta es la  $\delta^{13}\text{C}$  de los carbonatos. En el apartado 6.5.1 y figura 6.6.2a se muestran los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  correspondientes a los carbonatos de Bosta. Todas las micromuestras obtenidas de las brechas (limitadas por un círculo negro, figura 6.6.2a) se encuentran comprendidas dentro de un mismo rango de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que va de  $-38.6$  a  $-30.3$  ‰ V-PDB, lo que nos indica que el  $\text{CO}_2$  implicado en la génesis de los carbonatos proviene principalmente de AOM y de  $\text{CO}_2$  derivado de la oxidación de metano. La AOM es un proceso característico de los sedimentos anóxicos marinos que juega un importante papel dentro del ciclo del metano ya que impide que parte del mismo pase a la atmósfera. La AOM se produce por un consorcio de arqueas metanotróficas (metanogénicas) y bacterias sulfato-reductoras (figura 7.6.2b-A) (Boetius et al, 2000; Michaelis et al, 2002) y sigue la siguiente ecuación global:



Las arqueas oxidan el metano liberando electrones que son utilizados por las bacterias sulfato-reductoras para reducir el sulfato presente en el medio (figura 6.6.2b-B).

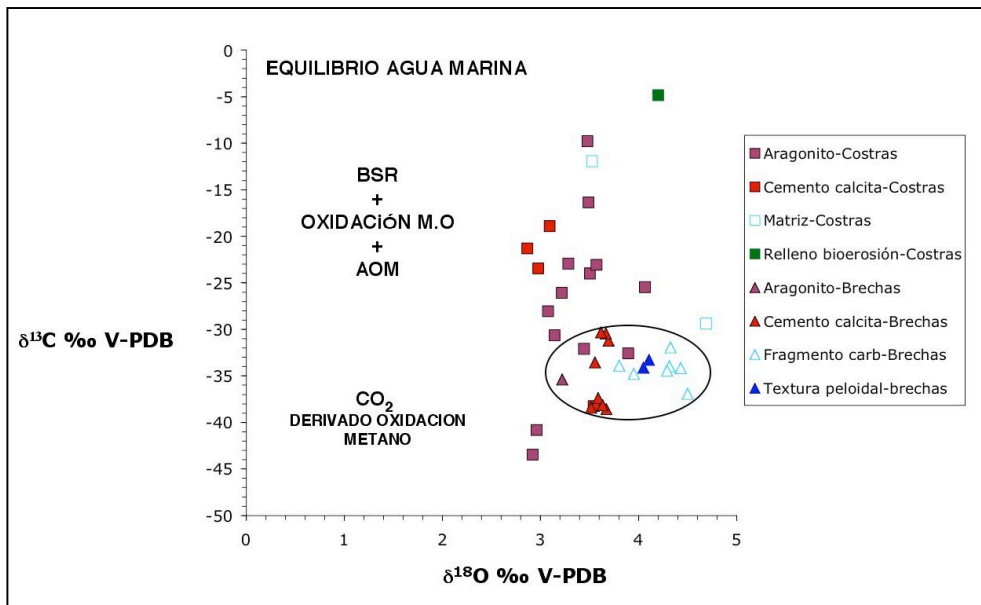


Figura 6.6.2a. Esquema mostrando los diferentes grupos de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenidos en los carbonatos de Bosta. Las micromuestras de las costras están representadas en cuadrados y las de las brechas con triángulos.

Durante el proceso de AOM se produce bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), hecho que aumenta la alcalinidad del medio favoreciéndose, además, la precipitación de carbonatos (Peckmann et al., 2004).



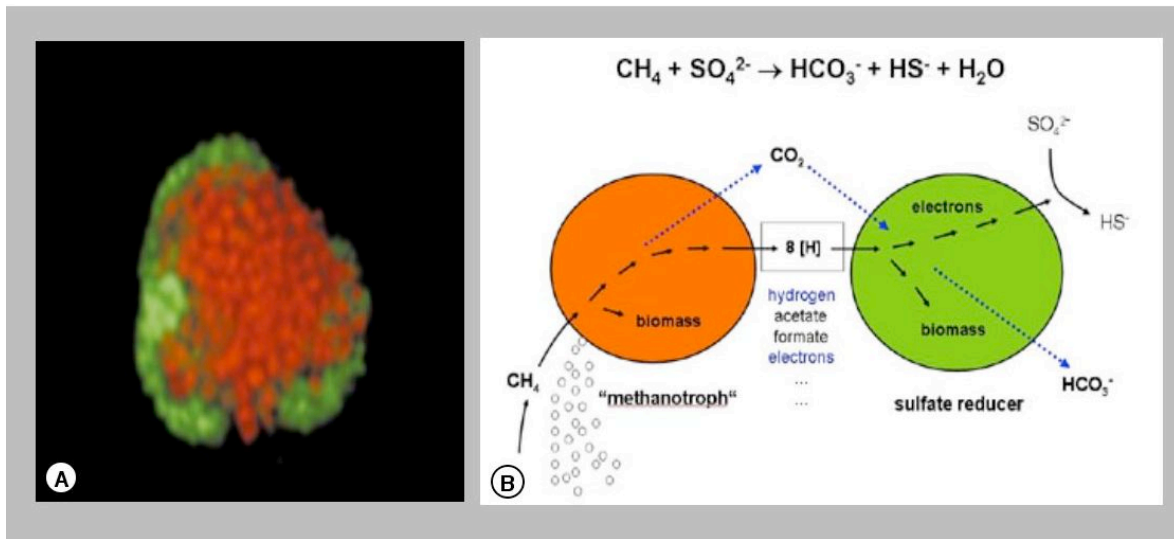


Figura 6.6.2b. Figura mostrando el consorcio entre arqueas y bacterias sulfato-reductoras presente en los procesos de AOM y BSR. A) Imagen de microscopia láser confocal de barrido mostrando un agregado entre arqueas (rojo) y bacterias sulfato-reductoras (verde). Tamaño aproximado del agregado 5  $\mu\text{m}$  (Boetius et al., 2000), B) diagrama mostrando las posibles interacciones entre arquea metanogénica y bacteria sulfato-reductora ([www.metrol.org/metrol.php](http://www.metrol.org/metrol.php)).

En el caso de las brechas carbonáticas de Bosta, el origen del metano implicado en la formación de estos carbonatos sería fundamentalmente termogénico ya que presenta valores de  $\delta^{13}\text{C}$  superiores a  $-40$  ‰ V-PDB. La  $\delta^{13}\text{C}$  de las costras de Bosta muestra un amplio rango de valores entre  $-38.2$  y  $-4.9$  ‰ V-PDB que puede ser debido a:

- diferentes fuentes de  $\text{CO}_2$  implicado durante la formación de cada una de las generaciones de cemento dentro de las costras. En este caso, los valores obtenidos para cada una de las micromuestras pertenecientes a una misma generación tendrían un valor similar, como sucede en el caso de las brechas carbonáticas de Bosta (figura 6.6.2a). En cambio, los valores obtenidos de cada una de las generaciones de cemento serían diferentes entre ellos. El valor más enriquecido en  $^{13}\text{C}$  correspondería a carbonatos que han precipitado en equilibrio con el agua marina (Tucker y Wright, 1990, Thornburg y Suess, 1990, Sample y Kopf, 1995) y, los valores menos enriquecidos en  $^{13}\text{C}$ , a  $\text{CO}_2$  generado durante los procesos de AOM, BSR y oxidación de la materia orgánica. Valores superiores a  $-30$  ‰ V-PDB de  $\delta^{13}\text{C}$  nos indica que no sería necesaria la presencia de  $\text{CH}_4$  en el medio, ya que la materia orgánica funcionaría como catalizador en el proceso de BSR.

- diferentes zonas de formación y por tanto, diferentes condiciones de formación. Como se explicó anteriormente en el

capítulo 3 de esta tesis, las muestras pertenecientes a Bosta fueron muestreadas mediante una draga de arrastre, de la que no se conoce la distancia recorrida. Ello sugiere que se pudieran recoger muestras de diferentes zonas, quizá de diferente edad etc...y, que se formaron en unas condiciones locales distintas (presencia de CH<sub>4</sub> y de hidratos de gas, cantidad de materia orgánica dispersa en el sedimento, actividad volcaneas de fango etc...). La figura 6.6.2c muestra la gran dispersión de valores que hay entre las muestras analizadas.

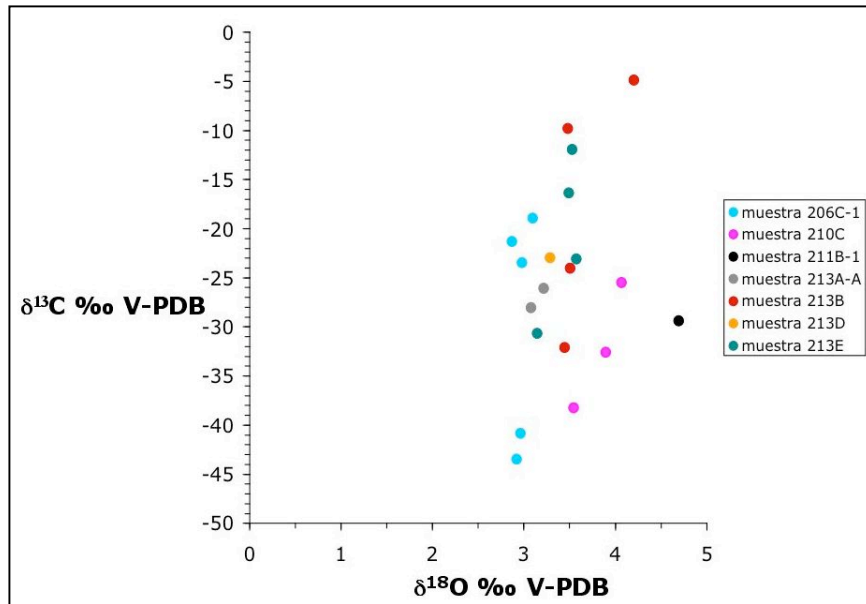


Figura 6.6.2c. Valores de composición isotópica de carbono y oxígeno de las micromuestras de carbonato de Bosta. Se han separado los valores de cada una de las siete muestras recogidas en la draga de arrastre.

### 6.6.2.1. Formación de barita diagenética.

Debido a la frecuente presencia de barita en los sedimentos marinos, este mineral se ha estado utilizando para determinar la relación isotópica del Sr en el agua marina (Paytan et al., 1993; Martín et al., 1995) y para determinar la relación isotópica del S en el sulfato marino (Cecile et al., 1983; Goodfellow y Jonasson, 1984; Strauss, 1997; Paytan et al., 2002). Existen varios tipos de barita en función de su origen:

**-Barita autigénica.** Precipita en la columna de agua. Se presenta en forma de pequeños cristales o agregados con tamaños que oscilan entre 0.5 y 5 μm (Bishop, 1988; Dehairs et al., 1980; Paytan et al., 1993).

**-Barita hidrotermal.** Asociada a actividad hidrotermal submarina (Zierenberg et al., 1984; Lonsdale y Becker, 1985; Feely et al., 1987; Moore y Stakes, 1990). Presenta una morfología típica en "roseta" (Paytan et al., 2002).

**-Barita diagenética.** Precipita en el límite óxico-anóxico de los sedimentos marinos, asociada a procesos de BSR o asociada a fluidos ricos en Ba que circulan a través de fracturas (Lonsdale, 1979; Torres et al 1996a; Aquilina et al., 1997; Naehr et al., 2000). Se caracteriza por presentar cristales con hábito tabular o acicular, normalmente relleno de porosidad (Paytan et al., 2002).

En el caso que nos ocupa, el origen de las baritas es diagenético con valores muy enriquecidos en  $^{34}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}$  superiores a + 40 ‰ V-CDT, ver tabla 6.5.2). No puede tratarse de baritas “autigénicas” porque sus valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  (tabla 6.5.2) se alejan mucho de los valores del sulfato marino reciente ( $\delta^{34}\text{S}$ : +20.3 ‰ V-CDT,  $\delta^{18}\text{O}$ :+9.7 ‰ V-SMOW, Aharon y Fu, 2000). El fuerte enriquecimiento en  $^{34}\text{S}$  es debido a que las bacterias metabolizan preferentemente el isótopo ligero  $^{32}\text{S}$  del sulfato durante la BSR (Mizutani y Rafter, 1973; McCready y Krause, 1980) y, por dicha razón, el sulfato residual generado durante la BSR se enriquece progresivamente en el isótopo pesado  $^{34}\text{S}$  (Goldhaber y Kaplan, 1980) siguiendo un modelo de Rayleigh. Otro indicio del origen diagenético de las baritas de los carbonatos de Bosta es la morfología tabular de sus cristales (figura 6.4.4.1, foto A y F; figura 6.4.4.2, foto A y D).

La relación de enriquecimientos isotópicos  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  también es utilizada por algunos autores para deducir el origen del sulfato de las baritas. La figura 6.6.2d muestra como las baritas obtenidas a partir de las costras y brechas de Bosta presentan valores de  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  que oscilan entre 1.2 y 5.8. Inicialmente, 4 era el valor típico propuesto para el proceso de BSR (Mizutani y Rafter, 1973; Claypool et al., 1980), aunque posteriores estudios han demostrado que existe un rango de valores que podría oscilar entre 4.5 y 2.1 (Fritz et al., 1989, Greinert et al., 2002) como indicativo de los procesos de sulfato reducción. En la figura 6.6.2d hay dos puntos que salen fuera del área comprendida entre 2.1 y 4.5:

- el valor de 1.2 en la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$ . Aquilina et al. (1997) presenta un valor en la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  de 1.4 para baritas del margen peruano y lo atribuye a un equilibrio isotópico entre agua marina y fluidos con temperaturas superiores a 100° C. En el caso de las baritas de Bosta con un valor cercano a 1.2 no se puede atribuir la disminución de  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  a equilibrio isotópico asociado a fluidos a alta temperatura. En este caso concreto la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  podría deberse al fraccionamiento bacteriano durante la precipitación de estas baritas.

- el valor de 5.8 en la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$ . Esta muestra de barita estaría también fuera del rango anteriormente descrito (entre 2.1 y 4.5). Mizutani y Rafter (1969) ya describían baritas con valores tan elevados de  $\delta^{34}\text{S}$  respecto a  $\delta^{18}\text{O}$ . Fritz et al. (1989) indican que durante el proceso de sulfato-reducción se produce un intercambio isotópico del oxígeno del sulfato con el del agua que podría dar como



resultado el decrecimiento de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ . Esto causaría que no en todos los casos el enriquecimiento en  $^{34}\text{S}$  sea paralelo al enriquecimiento en  $^{18}\text{O}$  en el sulfato residual (Basharmal, 1985; Fritz et al., 1989). Los valores elevados de  $\delta^{34}\text{S}$  ( $>+40$  ‰ V-CDT) indican que la formación de estas baritas se produce en un sistema prácticamente cerrado para el  $\text{SO}_4$  disuelto, dónde no existe una aportación de sulfato externo y éste constituye un almacén limitado. En esas condiciones el sulfato residual se va enriqueciendo progresivamente en  $^{34}\text{S}$  y en  $^{18}\text{O}$  siguiendo un modelo de Rayleigh (Torres et al., 1996a; Derkachev et al., 2000; Greinert et al., 2002).

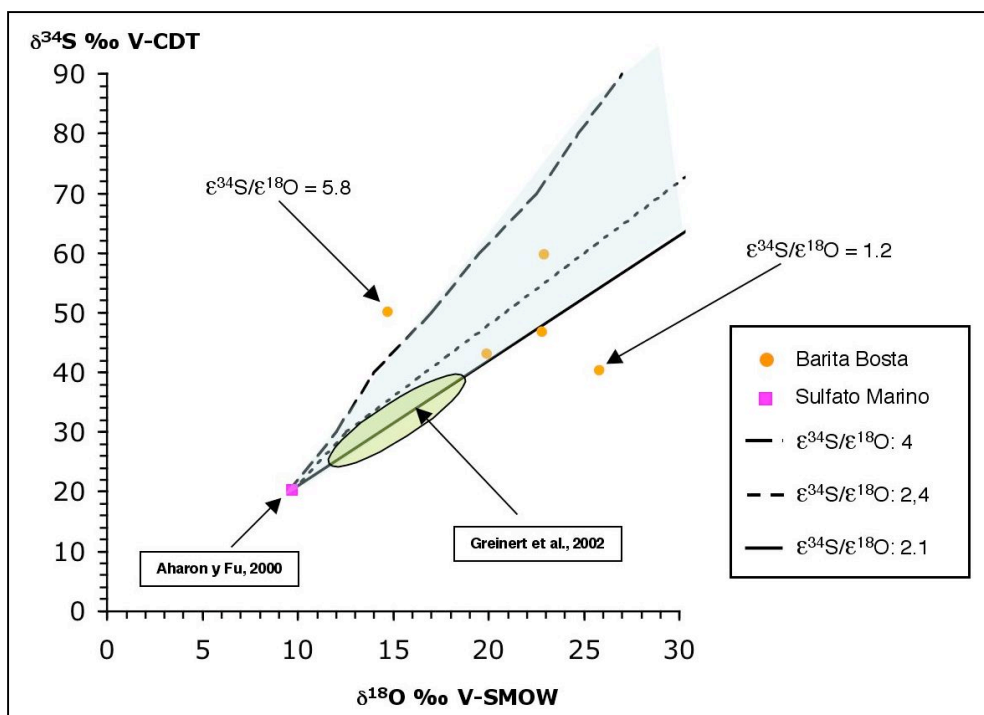


Figura 6.6.2d. Esquema mostrando los diferentes grupos de valores de la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  obtenidos en las muestras de barita de las costras y brechas carbonáticas de Bosta. El enriquecimiento  $\epsilon^{34}\text{S}$  se ha calculado mediante  $\epsilon^{34}\text{S}_{\text{barita}} - \epsilon^{34}\text{S}_{\text{sulfato marino}}$  (Aharon y Fu, 2000). La zona sombreada de color azul corresponde al área comprendida por la muestras con el valor  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  que oscila entre 4 y 2.1. Ver explicación en el texto.

La formación de estas baritas diagenéticas está asociada al ciclo del  $\text{Ba}^{2+}$  en los sedimentos marinos, que está principalmente controlado por el proceso de AOM. El proceso de AOM está condicionado a su vez por la presencia de sulfato y metano (o materia orgánica) dentro del medio. Si existe un flujo de  $\text{CH}_4$ , ya sea difuso, ya asociado a fracturas o volcanes de fango dentro del sedimento, se produce la activación del proceso de AOM que continuará hasta que entre sulfato en el medio (figura 6.6.2e-A). Si se agota todo el sulfato disponible, se disuelve la barita ya existente en el sedimento liberándose sulfato en el medio que será consumido posteriormente. Al disolverse la barita, se libera  $\text{Ba}^{2+}$  en el medio intersticial que, cuando alcanza un horizonte rico en

sulfato, vuelve a re-precipitar (figura 6.6.2e-B) (Torres et al., 1996b; Piñero, 2009). Este reciclaje del  $Ba^{2+}$  queda bien registrado en los sedimentos marinos produciéndose frentes de barita que marcan el límite entre la zona rica en sulfato y la zona rica en metano asociada a la AOM (Torres et al., 1996b; McManus et al., 1999; Castellini et al., 2006). El intervalo entre la zona dominada por el sulfato y la dominada por el metano ha sido denominado de formas diferentes: SMI (Sulfate Methane Interfase) interfase sulfato-metano (Borowski et al., 1996); SHT (Sulfate Hydrocarbon Transition) transición sulfato-hidrocarburos (Castellini et al., 2006), pero en esta memoria se utilizará el término SMT (Sulfate-Methane Transition) transición sulfato-metano (Torres et al., 1996b). El estudio de los frentes de barita ha permitido calcular la duración de los procesos de AOM en el sedimento, y modelizar el flujo de metano en el sistema (Dickens et al., 2000, Torres et al., 1996a).

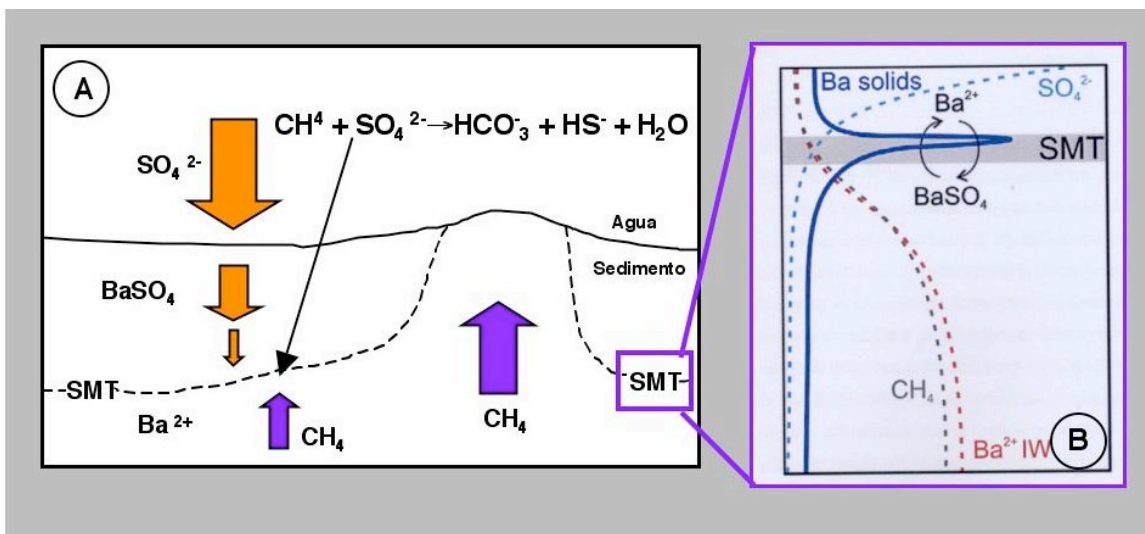


Figura 6.6.2e. Ciclo del bario dentro de los sedimentos marinos. A) Esquema de la zona de SMT. Las flechas azules marcan el flujo de metano y, las flechas naranjas la cantidad de sulfato disponible en el medio. Se observa que la cantidad de sulfato disminuye en profundidad y desaparece por debajo de la línea de SMT donde se disuelve la barita preexistente (modificado a partir de Castellani et al., 2006), B) Ciclo teórico del bario en los sedimentos marinos (Piñero, 2009). Ver comentarios texto. SMT: Zona de transición sulfato-metano.

### 6.6.3. Estadios de formación de las costras y brechas carbonáticas de Bosta. Secuencia paragenética.

En este apartado se ha intentado acotar la edad tanto de las costras como de las brechas carbonáticas de Bosta, a partir de las observaciones micropaleontológicas y las dataciones U/Th. También se definen las secuencias paragenéticas y los estadios de formación observados en costras y brechas.

### 6.6.3.1. Datación de las muestras.

La edad de las costras se ha tenido que fijar a partir del contenido micropaleontológico de las mismas, debido a que el valor de edad U/Th obtenido no fue satisfactorio al presentar las muestras un elevado contenido de  $^{232}\text{Th}$  (ver apartado 6.5.4).

La presencia de *Globorotalia truncatulinoides* en las costras de Bosta (ver capítulo 6.4.1.2) indica que la formación de estos carbonatos se produjo durante el Pleistoceno ya que este taxón es el utilizado para determinar el límite Plioceno-Pleistoceno (figura 6.6.3.1a). Su presencia se observa por primera vez en la subzona Pt1 (rango cronoestratigráfico C1n) desde hace 1.77 Ma hasta la actualidad (Srinivasan y Kenett, 1981; Berggren et al., 1995).

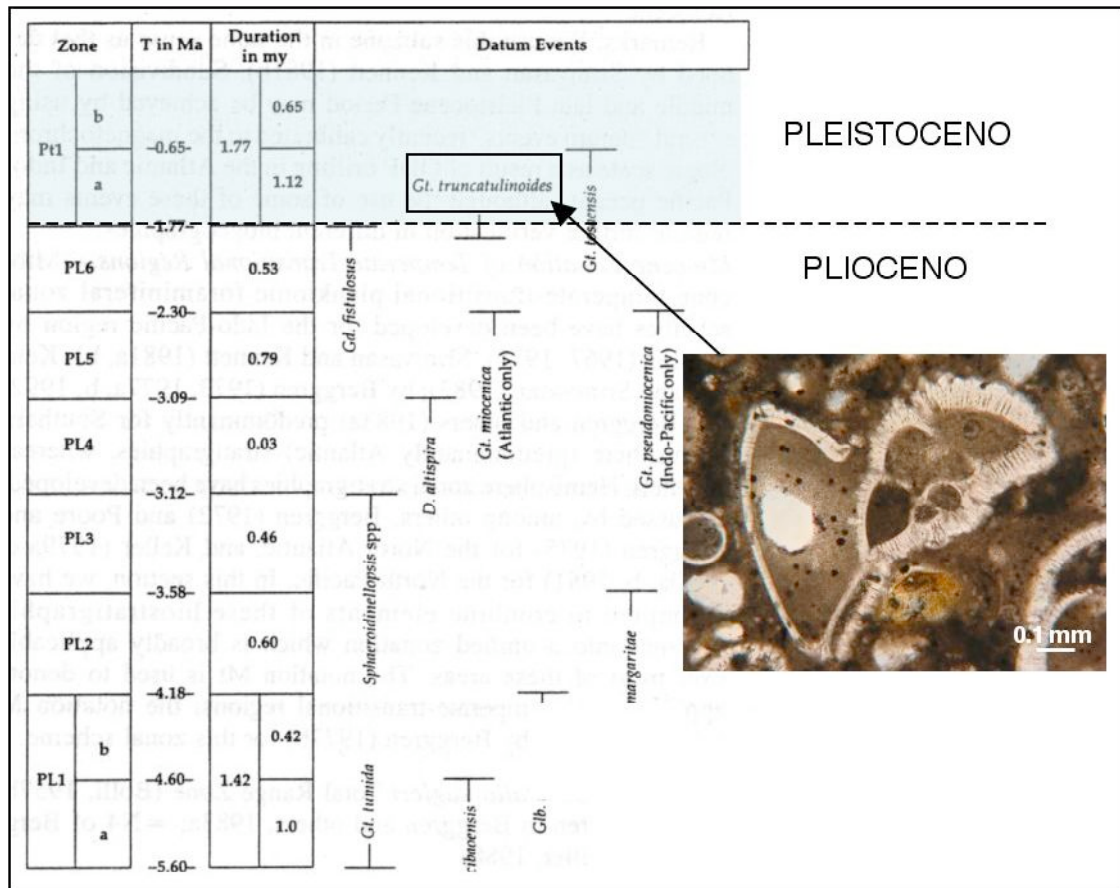


Figura 6.6.3.1a. Esquema mostrando las zonas definidas a partir de los foraminíferos planctónicos característicos en los periodos Plioceno-Pleistoceno (modificado de Berggren et al., 1995). La fotografía de la figura muestra un ejemplar de *Globorotalia truncatulinoides*. Muestra 209C. 5x.

La edad de las brechas se ha fijado a partir de las edades radiométricas obtenidas, que se muestran en el apartado 6.5.4. Se ha podido determinar que la edad máxima de las brechas es inferior a 48.5 Ka BP (Pleistoceno superior) pero no se ha podido acotar el valor de edad de las costras.

Si situamos la edad de las brechas en un diagrama donde se muestran los últimos cinco periodos glaciales e interglaciales (figura 6.6.3.1b), se observa que la edad radiométrica de 48.5 Ka BP se encuentra dentro del MIS 3 (periodo glacial). En dicho momento, el nivel del mar está casi 100 m por debajo del nivel actual, lo que pudo producir un descenso en la presión de confinamiento y por tanto, una variación en la zona de estabilidad de los hidratos de gas (GHSZ) (ver apartado 1.2.3, capítulo 1). Ello generaría su desestabilización y la consecuente circulación de fluidos (agua y metano) (Milkov y Sassen, 2003) que estarían implicados en la generación de las brechas carbonáticas de Bosta.

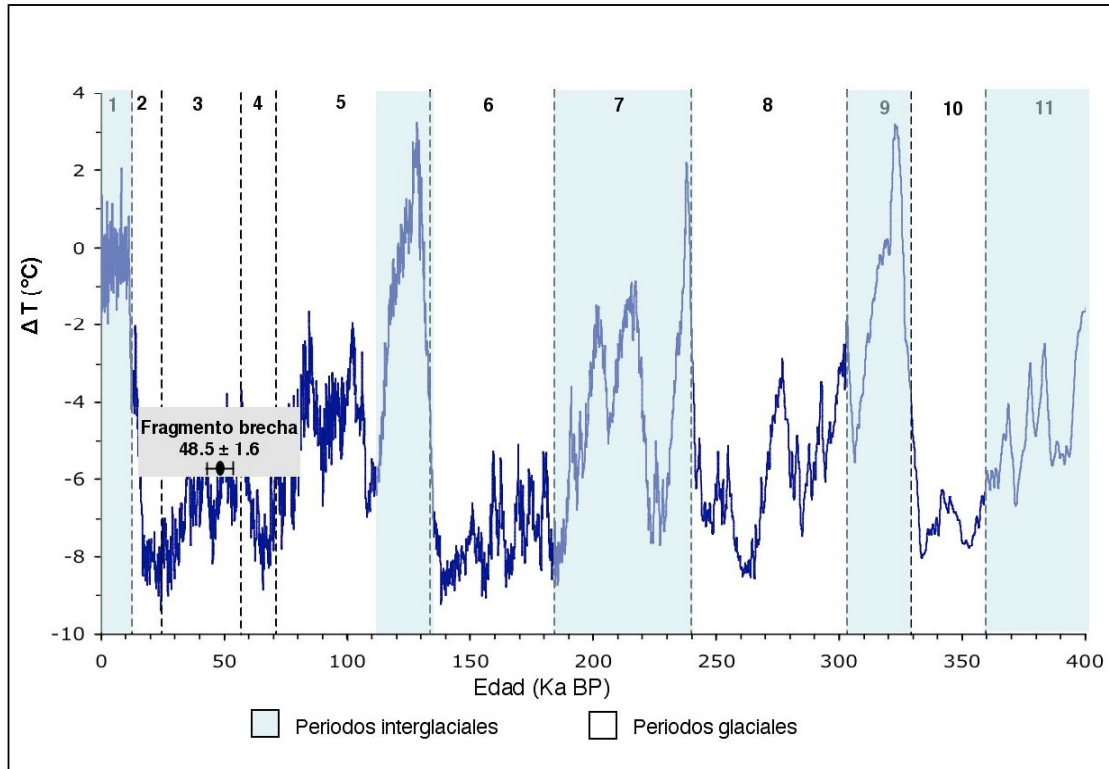


Figura 6.6.3.1b. Diagrama mostrando los periodos glaciales e interglaciales de los últimos 400 Ka BP. Se ha situado la edad U/Th obtenida en los fragmentos de las brechas sobre una gráfica que muestra las variaciones de temperatura. La gráfica se ha realizado mediante los datos de Petit et al., (1999) correspondientes a testigos de hielo de Vostok. Los límites de edad de cada uno de los MIS se han obtenido de Lisiecki y Raymo (2005).

### 6.6.3.2. Procesos, ambientes y estadios diagenéticos de las costras y brechas carbonáticas de Bosta.

Al estudiar las secuencias paragenéticas tanto de las costras como de las brechas carbonáticas de Bosta se observa que la formación de las mismas se produce en el mismo escenario diagenético, denominado en esta memoria zona de sulfato-reducción bacteriana. Esta zona está situada por debajo de la zona óxica (situada entre la interfase agua-sedimento y unos pocos centímetros por debajo de la misma) y puede llegar a tener un espesor de varias decenas de metros (Irwin et al., 1977). Su principal característica es la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  como especie disuelta junto con materia orgánica y metano. Los principales procesos



bacterianos asociados a este escenario son la BSR, la oxidación de materia orgánica y AOM.

### 6.6.3.2.1. Secuencia paragenética de las costras de Bosta. Estadios de formación de las costras.

A pesar de que no existen datos radiométricos que nos permiten datar las costras de Bosta de forma absoluta, hay indicios petrográficos (relaciones entre los cementos aragonito y la matriz, generación de porosidad) y geoquímicos (valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y de  $\delta^{18}\text{O}$ ) de que la formación de las costras se produjo en varios episodios. Se han definido cuatro estadios temporales de formación de las costras, a partir de las generaciones de cementos, de sus relaciones petrográficas con la matriz y de sus valores isotópicos (figura 6.6.3.2.1a).

- Estadio diagenético I, que corresponde a los estadios iniciales de formación de las costras (figura 6.6.3.2.1b-I) y que se produce dentro de la zona de sulfato reducción bacteriana. En este estadio se produce la cementación de la matriz con textura packstone-grainstone. Esta matriz se formó bajo la influencia del agua marina, aunque algunas matrices reflejan el efecto de fluidos asociados a la descomposición de hidratos de gas (+2.3 ‰ V-SMOW). Los principales procesos que actúan durante la formación de la matriz son la BSR y oxidación anaeróbica de la m.o.

- Estadio diagenético II, la matriz cementada se ve afectada por pequeñas fracturas y procesos de bioerosión (figura 6.6.3.2.1b-II), en cuya porosidad precipitan los cementos de calcita c1 y c2. En este estadio ya se observa la influencia de la oxidación anaeróbica de metano ( $\delta^{13}\text{C}$ : -38.2 ‰ V-PDB) (figura 6.6.3.2.1a). En este caso, el metano implicado sería termogénico ya que sus valores son mayores de - 40 ‰ V-PDB.

- Estadio diagenético III, la matriz vuelve a sufrir bioerosión y la precipitación de las generaciones a1, a2 y a3 de aragonito (figura 6.6.3.2.1b-II). La presencia del aragonito indica que en el ambiente existía una gran cantidad de sulfato que inhibiría la precipitación de cristales de calcita (Burton, 1993; Savard et al., 1996; Naehr et al., 2007) y que se produjo cerca de la interfase agua sedimento bajo la influencia del agua marina (figura 6.6.3.2.1a). Este hecho está confirmado por el valor 0.709244 de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y el valor de +0.9 ‰ V-SMOW del fluido original implicado en la formación del aragonito. Con posterioridad precipitan los sulfuros (pirita) y la barita (figura 7.6.3.2.1a). La oxidación de estos sulfuros es debida a la cercanía de la interfase óxica-anóxica que, gracias a los procesos de bioerosión que afectan al sedimento, se produce por entrada de oxígeno en zona anóxica (Gingras et al., 2004). La formación de la barita se produce en un sistema cerrado o semi-cerrado para el sulfato ya que, en este estadio, la porosidad residual está completamente cerrada, lo que impide la entrada de nuevo sulfato al sistema ( $\delta^{34}\text{S}$ : +45.7 ‰ V-CDT).

- Estadio diagenético IV, se caracteriza por la exhumación de las costras carbonáticas y la posterior colonización y bioerosión de las mismas por organismos epifaunicos (figura 6.6.3.2.1b-IV).

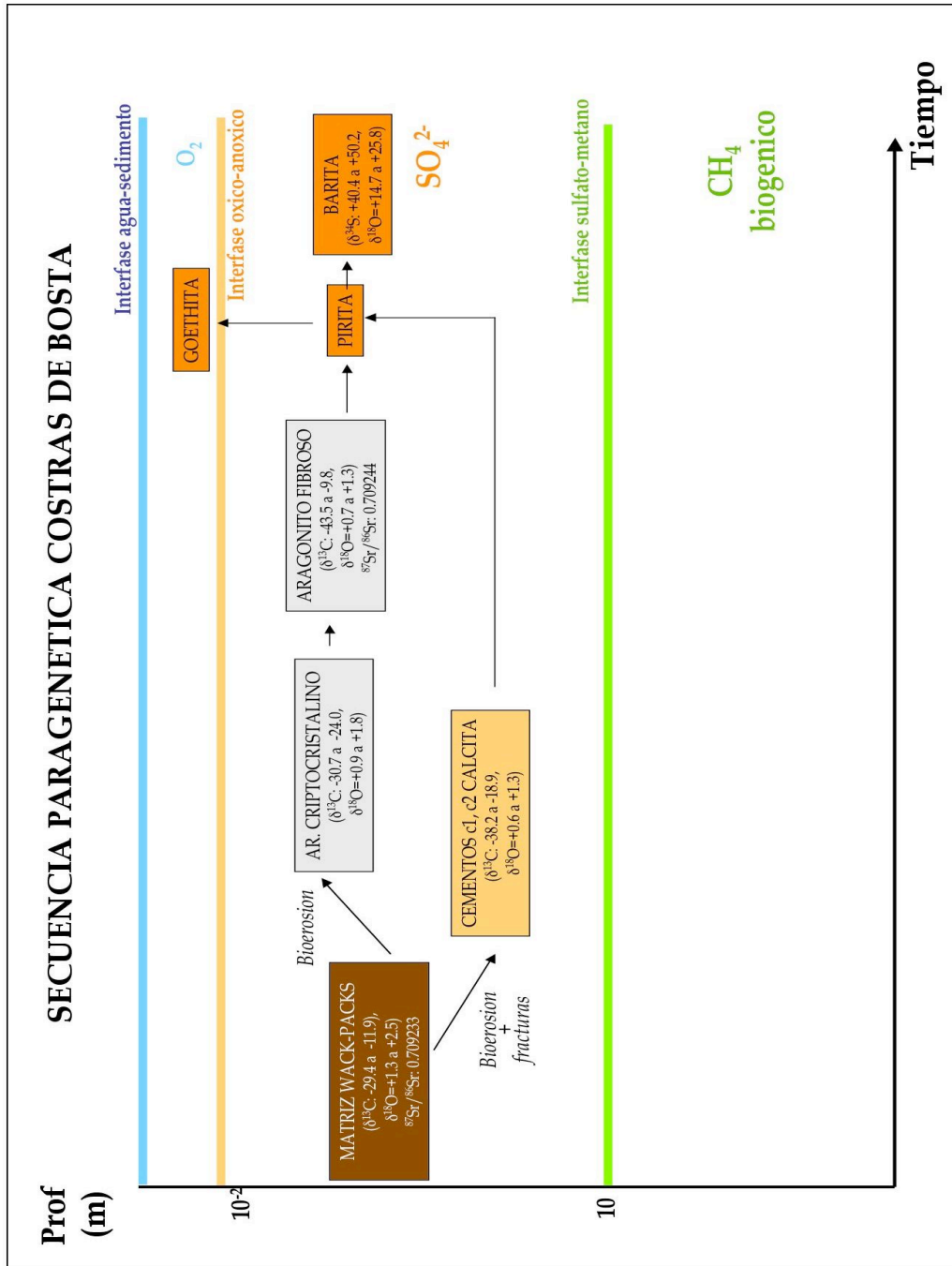


Figura 6.6.3.2.1a. Esquema mostrando las diferentes etapas de la secuencia paragenética de las costras de Bosta. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  corresponden a los del fluido parental (V-SMOW) (ver explicación texto).

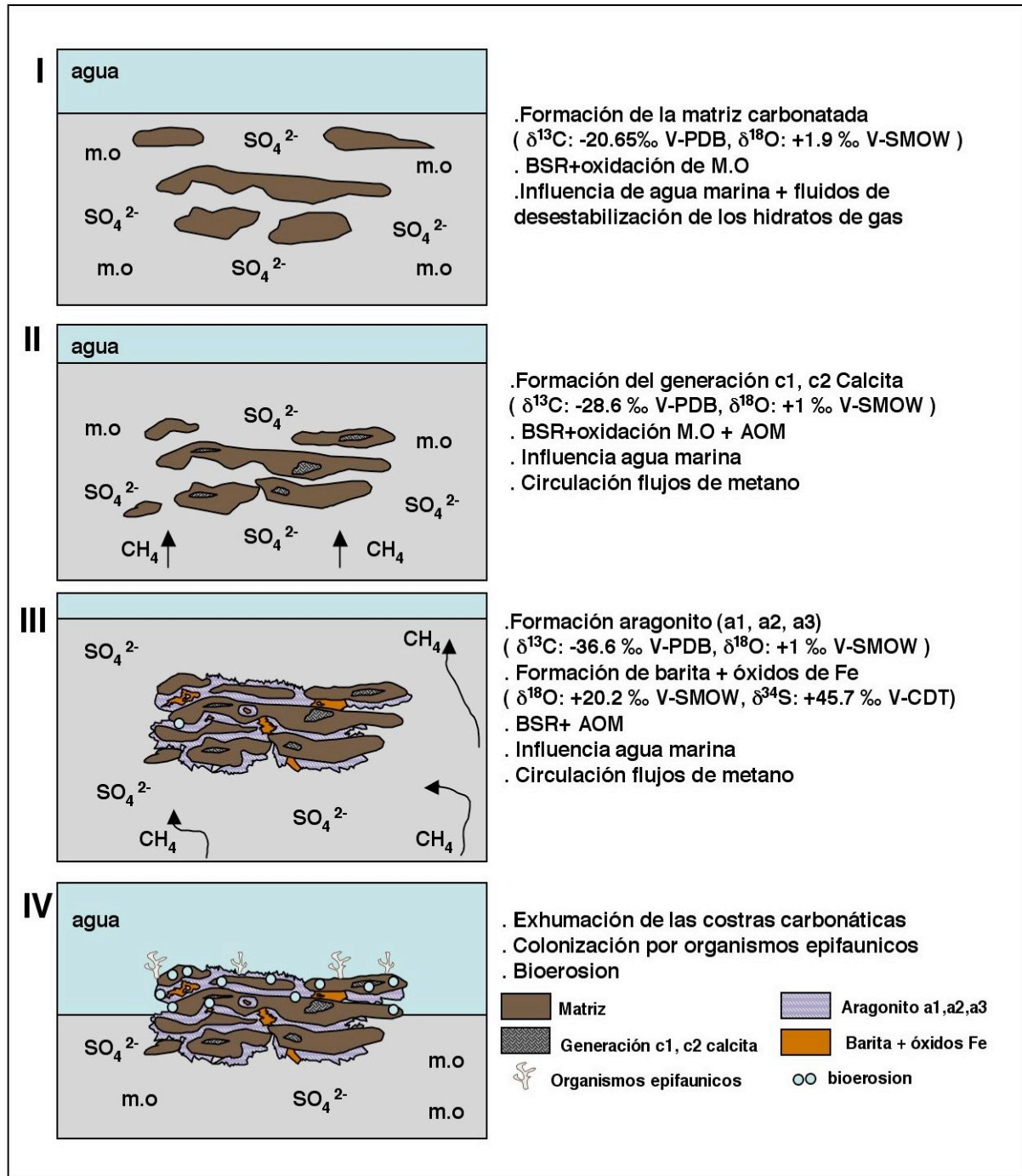


Figura 6.6.3.2.1b. Modelo esquemático mostrando los cuatro estadios de formación de las costras carbonáticas de Bosta. BSR: sulfato-reducción bacteriana, AOM: oxidación anaeróbica de metano, m.o: materia orgánica. Ver explicación texto.

### 6.6.3.2.2. Secuencia paragenética de las brechas de Bosta. Estadios de formación de las brechas.

La formación de las brechas carbonáticas de Bosta se produce en el mismo escenario diagenético que las costras, aunque posiblemente a mayor profundidad en sus estadios iniciales ya que, su contenido micropaleontológico

es mínimo (figura 6.6.3.2.2a). A pesar de que solamente existe una datación U/Th ( $48.5 \pm$  Ka BP) fiable, podemos decir al igual que en las costras, que las brechas se formaron de modo multiepisódico. Se han definido cinco estadios de formación de las brechas a partir de las observaciones petrográficas realizadas y de los valores isotópicos obtenidos (figura 6.6.3.2.2b).

-Estadio diagenético I, las etapas iniciales dentro del proceso de formación de las brechas corresponden al proceso de cementación del sedimento carbonatado original, generado por la circulación de metano termogénico dentro del sedimento. En ese momento (figura 6.6.3.2.2b-I) se generan costras carbonáticas con texturas wackestone-packstone ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-34.5$  ‰ V-PDB,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $+2$  ‰ V-SMOW). La edad U/Th obtenida para este estadio inicial es de 48.5 Ka BP.

-Estadio diagenético II, se produce un proceso de brechificación, debido posiblemente a un aumento del flujo de metano que rompe la estructura de los carbonatos formados anteriormente (Mazzini et al., 2006). Los espacios generados entre los diferentes clastos de carbonato, fueron ocupados por texturas peloidales ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-33.8$  ‰ V-PDB,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $+1.8$  ‰ V-SMOW) asociadas a procesos de BSR y AOM (figura 6.6.3.2.2b-II).

-Estadio diagenético III, (figura 6.6.3.2.2b-III) se caracteriza por la formación de las generaciones c1 y c2 de cementos de calcita ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-34.3$  ‰ V-PDB,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $+1.4$  ‰ V-SMOW) que sellan, en algunas ocasiones, la porosidad residual de las brechas. Dichos cementos se encuentran asociados a las texturas peloidales antes descritas y a la generación de aragonito fibroso. Es en estas generaciones de calcita dónde se han obtenidos los valores más negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  en las brechas de Bosta, lo que atribuimos a la presencia de metano termogénico.

- Estadio diagenético IV, en la porosidad residual se produjo la precipitación de aragonito fibroso ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-35.4$  ‰ V-PDB,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $+1$  ‰ V-SMOW) junto con la pirita (óxidos de hierro) y la barita ( $\delta^{34}\text{S}$ :  $+54$  ‰ V-CDT,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $+22.8$  ‰ V-SMOW) (figura 6.6.3.2.2b-IV), otra vez bajo la influencia de los procesos de BSR y AOM. Este estadio nos indica que hay un aumento de sulfato dentro del sistema hecho que inhibe la precipitación de cementos de calcita y la influencia del agua marina ( $+1$  ‰ V-SMOW en el aragonito). En este momento toda la porosidad residual se cierra completamente, impidiendo la entrada de sulfato en el sistema. Este estadio podría coincidir con el inicio de la etapa de exhumación de las brechas carbonáticas que aproximaría estos carbonatos a la zona óxica dónde los sulfuros serían oxidados.

-Estadio diagenético V, se produce la exhumación de las brechas y posteriormente, la colonización y bioerosión por organismos perforantes (figura 6.6.3.2.2b-V).



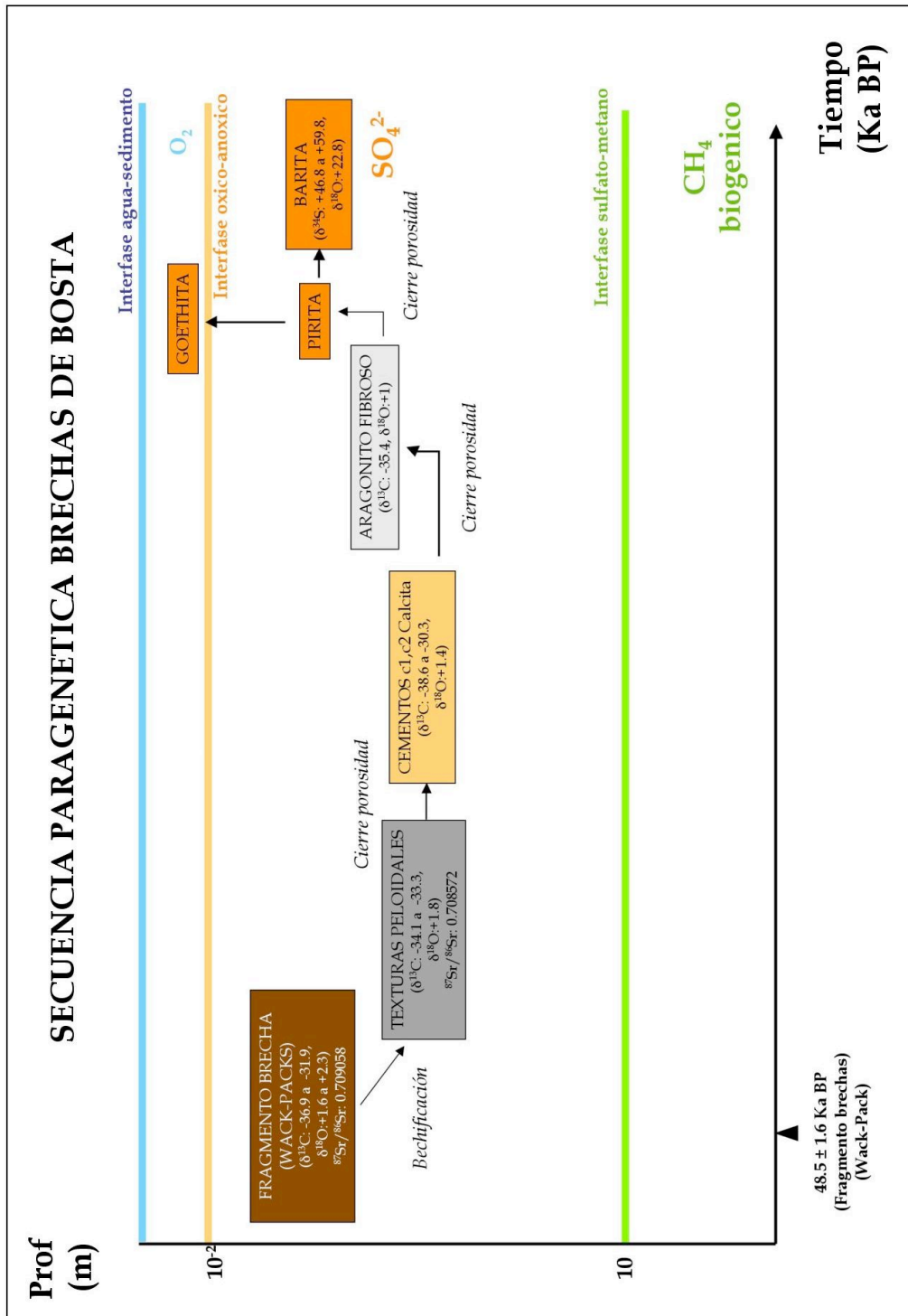


Figura 6.6.3.2.2a. Esquema mostrando las diferentes etapas de la secuencia paragenética de las brechas de Bosta. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  corresponden a la composición del fluido original (V-SMOW) (ver explicación texto).

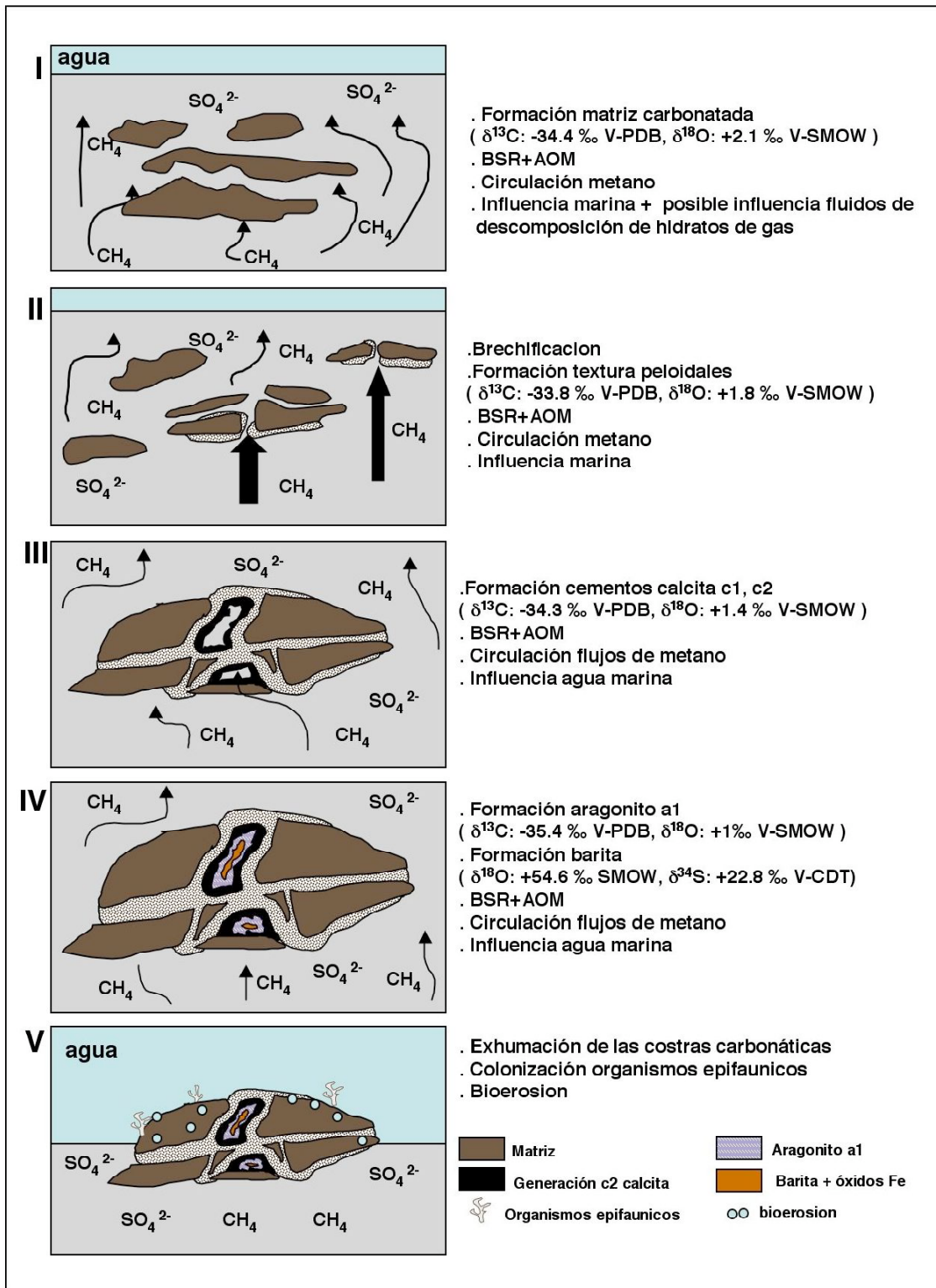


Figura 6.6.3.2.2b. Modelo esquemático mostrando los cinco estadios de formación de las brechas carbonáticas de Bosta. BSR: sulfato-reducción bacteriana, AOM: oxidación anaeróbica de metano, m.o: materia orgánica. Ver explicación texto.

## 6.7. Conclusiones capítulo 6.

Las brechas y costras carbonáticas de Bosta muestran morfologías bastante irregulares, tamaños muy variables y una elevada densidad de trazas de bioerosión en la superficie. Las costras y brechas de Bosta están formadas por HMC, dolomita y, como minerales accesorios, aragonito, cuarzo, barita y óxidos de hierro (procedentes de la oxidación de pirita).

Los principales productos diagenéticos reconocidos en las costras carbonáticas de Bosta son dos generaciones de cementos de calcita y tres de aragonito. En las brechas se han diferenciado tres generaciones de cementos de calcita y una de aragonito. También se han identificado como productos diagenéticos barita y morfologías framboidales de óxidos de hierro.

Las brechas carbonatadas presentan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  bastante constantes variando entre  $-38.6$  y  $-30.3$  ‰ V-PDB, lo que indica que el  $\text{CO}_2$  implicado en la formación de estos carbonatos tiene un mismo origen y procede de la oxidación anaeróbica de metano. En este caso el origen del metano sería termogénico al poseer valores de  $\delta^{13}\text{C}$  superiores a  $-40$  ‰ V-PDB. En cambio, las costras presentan un rango de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mucho más amplio, oscilando entre  $-38.2$  y  $-4.9$  ‰ V-PDB. Esta variación se ha observado en las generaciones de cementos que forman las costras lo que implica que existen diferentes fuentes de  $\text{CO}_2$  asociadas a: a) Procesos de precipitación de carbonato en equilibrio con el agua marina, b) Procesos de sulfato-reducción bacteriana y c) Oxidación anaeróbica de metano. En el caso de las costras el metano implicado también sería termogénico.

La composición isotópica de los fluidos parentales involucrados en la formación de los carbonatos de Bosta varía entre  $+0.7$  y  $+2.5$  ‰ V-SMOW reflejando la influencia de fluidos con composición de agua marina, agua marina modificada por la interacción roca:agua y, más raramente, fluidos asociados a la desestabilización de hidratos de gas (sobretudo en las brechas carbonatadas).

Las costras carbonáticas presentan una edad máxima situada entre el límite Plio-Pleistoceno y su formación se produjo en cuatro estadios caracterizados por productos diagenéticos distintos: un primer estadio caracterizado por la cementación de la matriz carbonatada a partir de procesos de BSR y oxidación de la materia orgánica bajo la influencia del agua marina; un segundo estadio caracterizado por la precipitación de las generaciones de cementos de calcita dentro de pequeñas fracturas y trazas de bioerosión, estando asociada la precipitación de los cementos diagenéticos a la oxidación anaeróbica de metano; un tercer estadio caracterizado por la precipitación de las generaciones de cementos de aragonito, de pirita y de barita; y el último estadio caracterizado por la exhumación de las costras, oxidación de la pirita y la posterior bioerosión de las mismas.

Se ha acotado la edad máxima de las brechas en el Pleistoceno superior, coincidiendo con un momento de nivel del mar bajo durante el periodo glacial

MIS 3. Se han definido cinco estadios en el proceso de formación de las brechas: un primer estadio caracterizado por la cementación del fango carbonatado inicial asociada a procesos de AOM bajo la influencia de agua marina y fluidos procedentes de la desestabilización de hidratos de gas; un segundo estadio caracterizado por el proceso de brechificación de los carbonatos del estadio anterior y la formación de texturas peloidales a partir de procesos de AOM; un tercer estadio caracterizado por la precipitación de las generaciones de cementos de calcita bajo la influencia de fluidos con composición marina y procesos de AOM; un cuarto estadio caracterizado por la precipitación del aragonito, barita y pirita asociados a procesos de AOM y BSR bajo la influencia de agua marina y por último, un quinto estadio caracterizado por la exhumación, oxidación de los sulfuros y bioerosión de las brechas.

La barita tanto de las brechas como de las costras presenta unos valores de  $\delta^{34}\text{S}$  superiores a +40 V-CDT, indicando que proceden de sulfato residual en un sistema cerrado o casi cerrado. En ese momento, toda la porosidad se encontraría prácticamente sellada impidiendo la entrada de sulfato marino dentro del sistema.

Como ya sucedía con las concreciones de la zona de Diasom (capítulo 5), se observa una gran dispersión de valores entre las diferentes muestras de carbonato, sobretodo entre las costras dragadas en Bosta. Esta variabilidad puede ser debida a que se han obtenido costras formadas en lugares diferentes y, por tanto, influenciadas por procesos diferentes y composición isotópica del  $\text{CO}_2$  distinta. Este hecho confirma la importancia de las características y procesos locales (presencia de materia orgánica, presencia y estabilización de hidratos de gas, circulación de metano, actividad bacteriana) en la formación de los carbonatos de Bosta.