

# 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 7. Caracterización  
de las costras carbonáticas  
del escarpe “Pen Duick”:  
Procesos de formación, origen  
del metano y fluidos  
implicados.*

## Capítulo 7. Caracterización de las costras carbonáticas del escarpe “Pen Duick”: Procesos de formación, origen del metano y fluidos implicados.

### 7.1. Introducción.

Este capítulo se centra en el estudio de los procesos microbianos y los diferentes fluidos implicados en la formación de las costras carbonáticas del Complejo de Volcanes “El Arraiche” (margen atlántico marroquí). Para poder determinar los procesos que intervienen y su paragénesis, se ha realizado una exhaustiva caracterización petrográfica, mineralógica y geoquímica de las muestras.

A continuación se muestran los principales resultados obtenidos del estudio de los carbonatos autigénicos de la zona de “Pen Duick”. Estos resultados están siendo elaborados para su publicación en el siguiente artículo:

The authigenic carbonates from Pen Duick Escarpment (Moroccan Atlantic slope, Gulf of Cadiz). A snapshot of methanogenesis and gas-hydrate decomposition. Rejas, M., Pueyo, P., Taberner, C., Giralt, S., de Haas, H., van Weering, T.C.E., 2009. En preparación.

### 7.2. Descripción de las costras carbonáticas.

Las costras muestran morfologías externas irregulares (figura 7.2, foto A) y sus tamaños oscilan entre 20 y 50 cm de ancho y entre 7 y 16 cm de grosor. La superficie de las costras es también bastante irregular y presenta una gran variación de colores: gris, naranja claro, rojo parduzco y marrón oscuro (posiblemente debidos a la presencia de óxidos de hierro y de manganeso (González et al., 2009, en prensa) (figura 7.2, foto A y D). Muestran una gran variedad de organismos epifaunicos en la superficie (*Porifera*, *Cnidaria*, *Bivalvia*, *Polychaeta*, *Crinoidea*), que en algunas ocasiones pueden cubrir la casi totalidad de la superficie (figura 7.2, foto C, D,E). Se observa en la parte superior de las costras una gran densidad de estructuras de bioerosión producidas por esponjas (*Gastrochaenolites*, *Trypanites*, *Taulostrepsis*, *Entobia*) (figura 7.2, foto E).

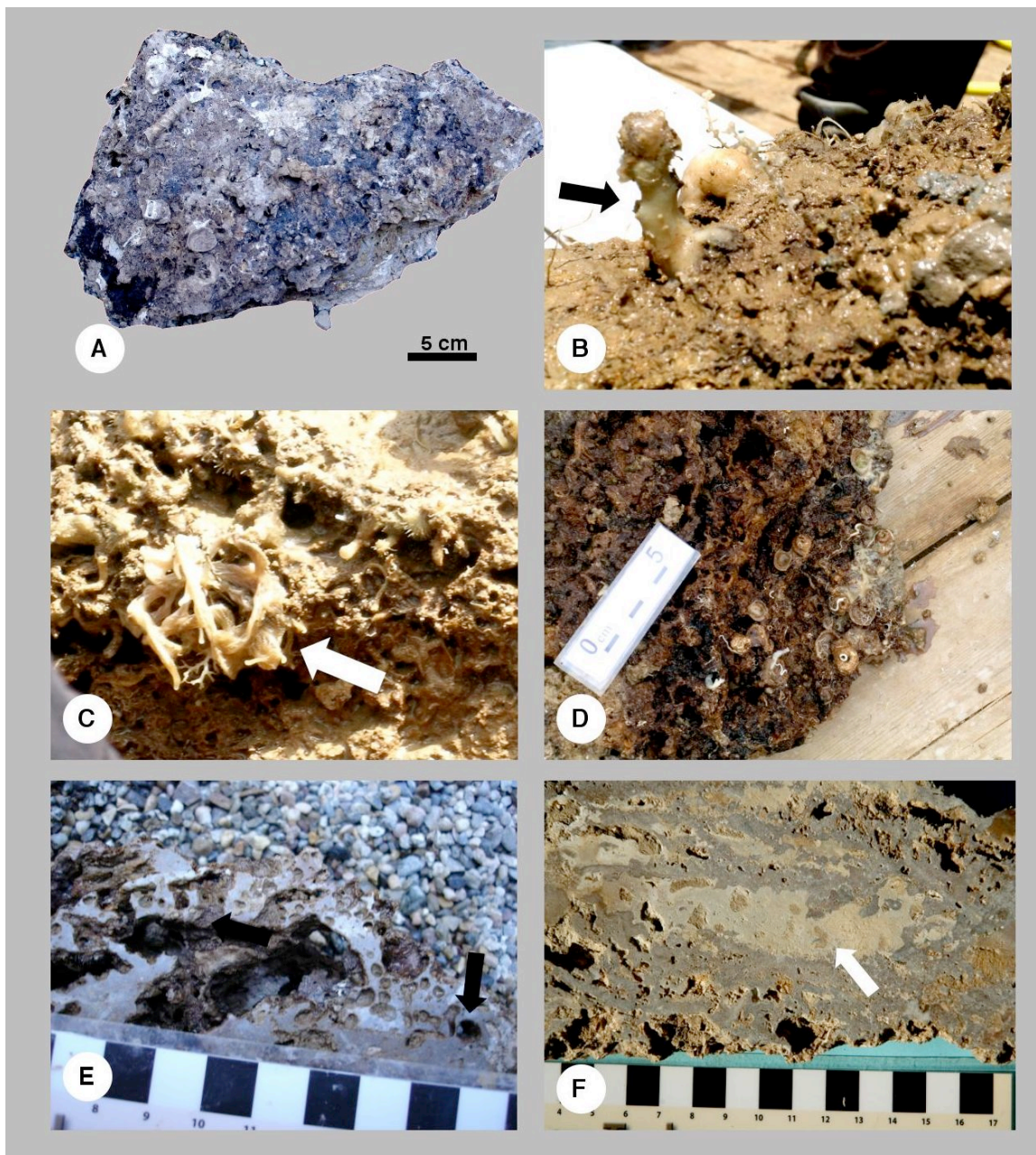


Figura 7.2. Fotografías de muestras de mano realizadas a bordo del buque R.V. Pelagia, durante la campaña 64PE237. A) Costra irregular mostrando un amplio rango de colores en su superficie. Se observan serpúlidos en la superficie, que pueden llegar a alcanzar tamaños superiores a 5cm. Ejemplar de mano PD-048; B) Agrupación de organismos sésiles (corales y esponjas) colonizando la mayor parte de la superficie. Ejemplar de esponja de crecimiento vertical perforando la superficie (señalada mediante una flecha negra). Ejemplar de mano PD-047; C) Espécimen de crinoideo junto a una agrupación de corales coloniales muertos (flecha blanca). Ejemplar de mano PD-047; D) Costra carbonática mostrando una gran densidad de bivalvos colonizando la superficie. En algunas muestras la totalidad de la superficie puede estar cubierta. Ejemplar de mano PD-048; E) detalle de perforaciones de tipo *Entobia* (flecha negra) producidas por esponjas situadas en la parte superior. Ejemplar de mano PD-042-B; F) detalle de sección perpendicular mostrando la estructura interna de las costras. En la parte central (flecha blanca), se observa una estructura de bioerosión que afecta a la matriz calcítica (parte gris) con límites irregulares rellena por sedimento interno. Ejemplar de mano PD-047B.

Las costras presentan a simple vista una estructura interna laminada cuyo espesor varía entre 5 mm y 20 mm. Si se observa de forma más detallada, se

comprueba que estas laminaciones son el resultado de procesos de bioerosión que han generado cavidades con bordes irregulares, rellenos posteriormente por sedimento interno y cemento esparítico de calcita (figura 7.2, foto F).

### 7.3. Composición mineralógica.

Los minerales esenciales de las costras, determinados a partir de los análisis de DRX, son calcita (LMC) y aragonito. Aparecen como accesorios otros minerales como cuarzo, dolomita, barita y óxidos de hierro (goethita), y pequeñas cantidades de minerales de las arcillas.

La calcita tiene en promedio, un 1.56% molar de  $MgCO_3$ , con un rango de variabilidad entre 0.71% y 3.06%. Se han considerado como calcitas con bajo contenido en magnesio (Low Magnesium Calcite, LMC) todas aquellas que presentaban un valor inferior a 4% molar de  $MgCO_3$  (Tucker, 1981).

Si realizamos un estudio sobre la distribución mineralógica en las distintas partes de las costras (matriz, zonas claras, zonas cercanas a porosidad y sedimento interno), se observa que cada una de las mismas tiene una mineralogía característica (figura 8.3). Así, hemos podido diferenciar:

- Zonas de color marrón oscuro que corresponden a la matriz carbonatada definida posteriormente en el apartado 7.4. Está formada por los siguientes minerales ordenados por orden de abundancia):

Calcita (LMC)  $CaCO_3$   
Cuarzo  $SiO_2$   
Aragonito  $CaCO_3$   
(Dolomita)  $CaMg(CO_3)_2$

A partir de observaciones realizadas con SEM se comprobó (utilizando principalmente imágenes de electrones retrodispersados) que en algunas zonas aparecían cristales de barita ( $BaSO_4$ ) (apartado 7.4.4). La distribución de la barita no es uniforme: no aparece en todas las muestras y, cuando aparece, se presenta concentrada en áreas muy determinadas (mayoritariamente relleno de porosidad).

- Zonas claras que se encuentran de forma aislada dentro de las costras y están asociadas al relleno de bioerosión. Corresponden al cemento c1 descrito en el apartado 7.4.2.2. Están formadas por calcita (LMC).

- Relleno de porosidad: asociado a bioerosión y principalmente formado por los cementos de aragonito a2 y a3 definidos en el apartado 7.4.2.1. Está formado por:

Aragonito  $CaCO_3$



Calcita (LMC)  $\text{CaCO}_3$

Cuarzo  $\text{SiO}_2$

- Sedimento interno que se encuentra relleno porosidad, principalmente asociado a bioerosión. En el apartado 7.4.6 se hace un análisis más detallado de su composición. Está formado por los siguientes minerales:

Cuarzo  $\text{SiO}_2$

Barita  $\text{BaSO}_4$

Chamosita  $(\text{Fe, Al, Mg})_6 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Illita  $(\text{K, H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$

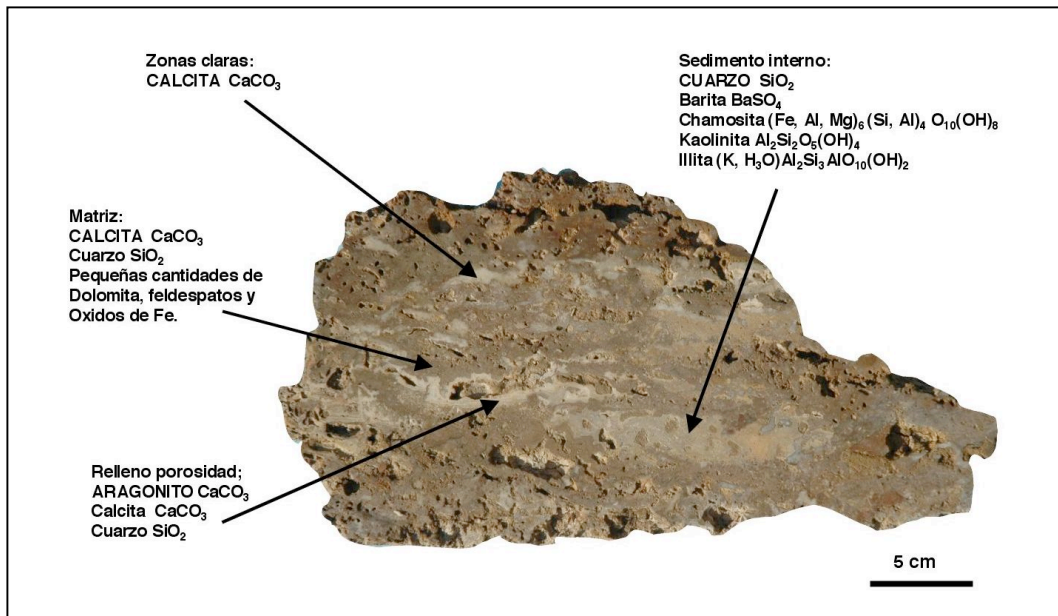


Figura 7.3. Esquema mostrando las principales mineralogías que forman cada una de las zonas diferenciadas. El mineral mayoritario de cada una de las áreas definidas se ha escrito en mayúsculas.

#### 7.4. Texturas deposicionales y productos diagenéticos de los carbonatos de Pen Duick.

En este capítulo se estudiarán los productos diagenéticos de los carbonatos obtenidos en Pen Duick. Se han diferenciado como productos resultantes de la diagénesis: la cementación de la matriz carbonática, las generaciones de cementos de calcita y aragonito que se encuentran relleno los diferentes tipos de porosidad primaria o secundaria y, por último, la barita y óxidos de hierro asociados.

Dentro de este apartado se describen también los tipos de porosidad observados en estas muestras, la mayoría de lo cuáles (porosidad

intraparticular, porosidad intercrystalina) están asociados a la actividad biológica (bioerosión) causada por organismos diversos.

### 7.4.1. Matriz carbonática.

Está formada por micrita con texturas de tipo wackestone-packstone, según la clasificación de Dunham (1962) (figura 7.4.1, foto A). La matriz está formada mayoritariamente por LMC y cuarzo, dolomita y feldespatos como minerales accesorios.

El contenido en Mg de la matriz calcítica varía entre 10500 y 19270 ppm (tabla 7.4.1). El contenido de Mn es casi indetectable, con un valor máximo de 168 ppm. El contenido de Sr es bastante constante, con un valor medio de 892 ppm. El valor de Ca varía desde 13.1 a 27.3 % en peso.

La matriz carbonática presenta catodoluminiscencia muy débil (figura 7.4.1, foto B). En algunas zonas se observan componentes no luminiscentes y otros con luminiscencia azul, correspondiendo respectivamente a granos de cuarzo y feldespatos.

Muestra	Descripción	Ca (%)	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Mg (ppm)
PD-047B-3	aragonito relleno de porosidad	36,7	7740	3	224
43A	cemento esparítico (c1) calcita	38,8	3700	609	4590
43E-B	cemento esparítico (c1) calcita	15,4	1610	235	4540
PD-047B-1	cementos de calcita (c2, c3)	39,8	2360	805	5590
43B	matriz calcítica	13,1	936	31	10500
PD-047B-1	matriz calcítica	27,3	848	168	19270
PD-047B-1	textura peloidal	36,7	4450	396	8690
PD-047B-2	textura peloidal	30,8	3950	358	8120

Tabla 7.4.1. Principales resultados obtenidos por ICP-MS de micromuestras de calcita y aragonito (% en peso y ppm).

#### 7.4.1.1. Caracterización de componentes no-esqueléticos.

Los componentes no-esqueléticos están formados principalmente por peloides (figura 7.4.1., foto C, E y F), aunque en algunas muestras se ha observado la presencia de pellets fecales (figura 7.4.1, foto D).

Los peloides presentan morfologías esféricas a cilíndricas sin ningún tipo de estructura interna. La mayoría de las veces se encuentran formando texturas aglutinadas (figura 7.4, foto C) donde es muy difícil distinguir el límite entre los diferentes grupos de peloides. Algunos autores suelen utilizar el término matriz peloidal (Tomás, 2007).

En detalle, las texturas aglutinadas se caracterizan por la ausencia de componentes biogénicos y detríticos (granos de cuarzo, feldespatos y dolomita). En los intersticios que quedan entre los diferentes agregados peloidales



precipitan los cementos microesparíticos (c1) y esparíticos (c2,c3 y c4) definidos en el apartado 8.4.2 (figura 7.4.1. foto E y F). Algunos autores utilizan el término "grainstone peloidal" para definir estas tipo de fábricas, dónde los peloides están flotando en el cemento interpeloidal (Riding y Tomás, 2006, Tomás, 2007).

Los peloides muestran unos contenidos de Mg, Mn y Sr bastante constantes, con valores medios de 8400 ppm, 377 ppm y 4200 ppm respectivamente. El contenido de CaO varía entre 30.8 y 36.7 % en peso (tabla 7.4.1).

Las agrupaciones peloidales presentan una catodoluminiscencia naranja-media. Observadas en detalle las agrupaciones de peloides muestran una cierta heterogeneidad en la luminiscencia, posiblemente debido a la presencia de microesparita entre los peloides (figura 7.4.1, foto F).

Los pelets muestran morfologías regulares con formas esféricas y cilíndricas, y límites bien definidos (figura 7.4.1, foto C) . Su tamaño medio es inferior a 0.1 mm, y se encuentran rellenos de micrita. El origen de estos pelets es fecal, producido principalmente por la actividad de gasterópodos, crustáceos y poliquetos (Tucker, 1981).

#### **7.4.1.2. Componentes esqueléticos. Contenido paleontológico de las muestras.**

Entre los componentes esqueléticos presentes en la mayoría de las costras carbonáticas de Pen Duick se ha considerado oportuna la identificación de los foraminíferos planctónicos. No se ha pretendido con ello realizar un estudio paleontológico exhaustivo (análisis taxonómico, morfológico, filogenético). Se ha intentado diferenciar el género *Globorotalia*, ya que algunas especies pertenecientes al mismo pueden ayudar en la datación de las muestras (ver apartado 7.6.3.1).

La mayoría de los foraminíferos planctónicos presentes en las muestras pertenecen a la Superfamilia Globigerinacea (Carpenter et al., 1862), y 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.

El género *Globigerinoides* (Cushman, 1927) se ha diferenciado por sus cámaras de forma esféricas 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. Los ejemplares juveniles una última vuelta con 5 cámaras (figura 7.4.1.2, foto A).

El género *Orbulina* se ha distinguido por sus cámaras perfectamente esféricas, con estructuras bilobatas en ocasiones, 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.

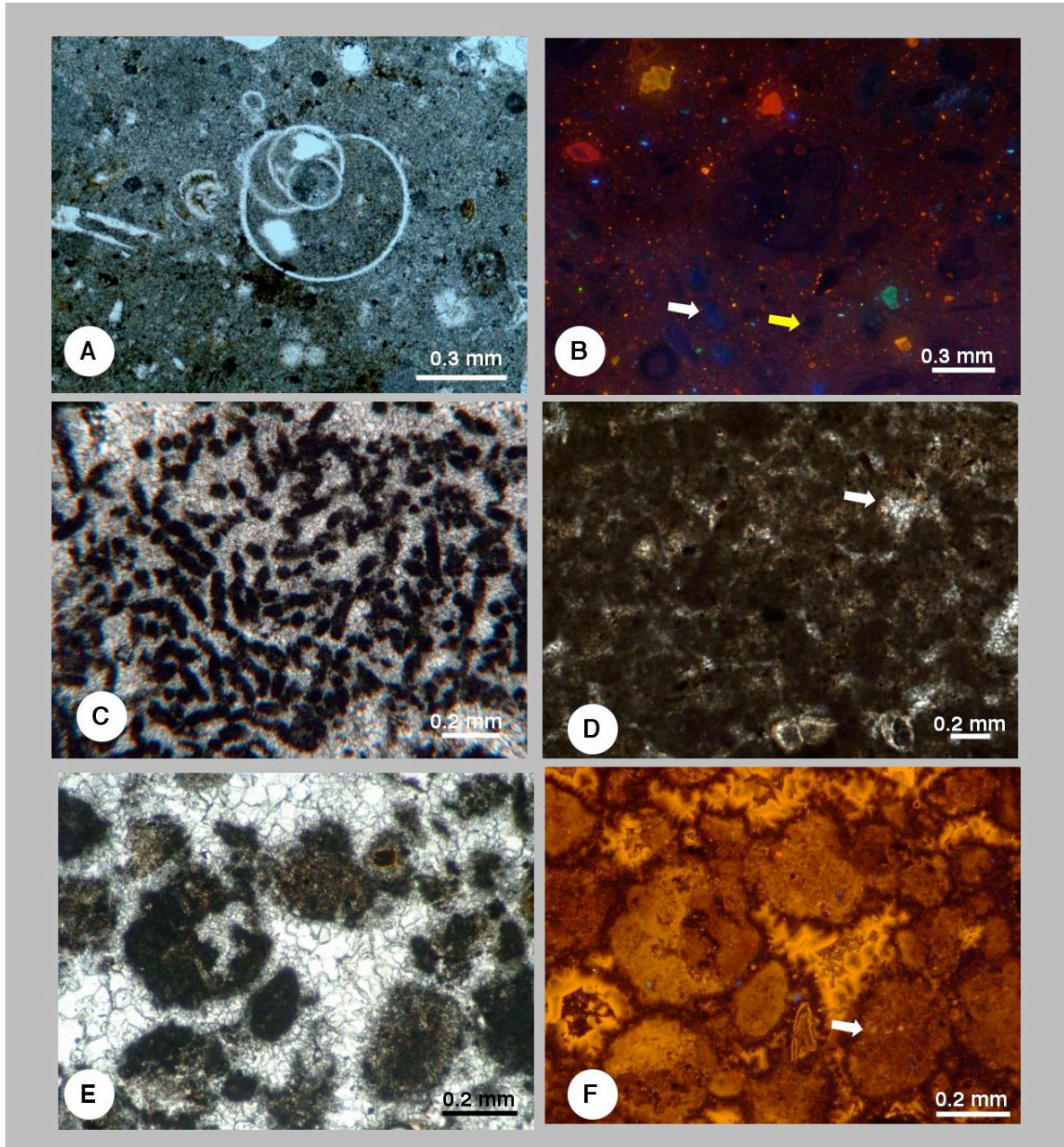


Figura 7.4.1. Características de la matriz y componentes no-esqueléticos de las costras carbonáticas de Pen Duick. A) Matriz con textura wackestone-packstone formada por micrita. En la parte central aparece un ejemplar de *Globigerinoides*, cuyas cámaras están rellenas de micrita. En esta muestra la abundancia de componentes esqueléticos es superior al 10%. Luz paralela. 2.5x. Muestra PD-044B; B) Detalle de la baja luminiscencia de la matriz. Los cristales con luminiscencia azul (flecha blanca) corresponden a feldespatos, y los cristales no luminiscentes corresponden a cuarzo (flecha amarilla). Los cristales con luminiscencia roja (parte superior) son cristales de dolomita. Catodoluminiscencia. 2.5x. Muestra PD-043B; C) Detalle de pelets situados dentro de bioerosión. Se observa un límite claro entre los diferentes pelets y la porosidad intraparticular está rellena de cemento microesparítico de calcita. Luz

paralela. 5x. Muestra PD-047B-1, D) Detalle de textura aglutinada de peloides. No se observa un límite claro entre los diferentes grupos de peloides. En algunas zonas se observa cemento microesparítico de calcita entre las diferentes agrupaciones (flecha blanca). Luz paralela. 2.5x. Muestra PD-047B-1; E) Detalle de grainstone peloidal con agregados de peloides. Calcita microesparítica, seguida de calcita esparítica situadas como cemento entre los espacios interpeloidales. Luz paralela. 5x. Muestra PD-043A; F) Imagen de catodoluminiscencia de la foto E. Se observa la luminiscencia naranja media de los grupos de peloides rodeados por cementos esparíticos de calcita con una intensa luminiscencia naranja. Se muestra el detalle (flecha blanca) de una zona peloidal con luminiscencia homogénea. 5x. Muestra PD-043-A.

- 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 7.4.1.2 , foto B). 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. Son especies de aguas cálidas, temperaturas entre 24 y 30° C (Bé y Tordenlund, 1971).

Se ha diferenciado ejemplares de la especie *Globorotalia truncatulinoides* (figura 8.4.1.2, 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). El límite de tolerancia de temperatura (TSM ° C) para esta especie está entre 2.9 y 27°C (Boltovskoy y Wright, 1976).

También se han observado ejemplares de la especie *Globorotalia inflata* (figura 7.4.1.2, foto D), 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 durante su fase juvenil, pero descienden a profundidades superiores a 500 m al madurar (Bé y



Torderlund, 1971; Bé, 1977). El TSM °C para esta especie está entre los -0.7 y los 27°C (Boltovskoy y Wright, 1976).

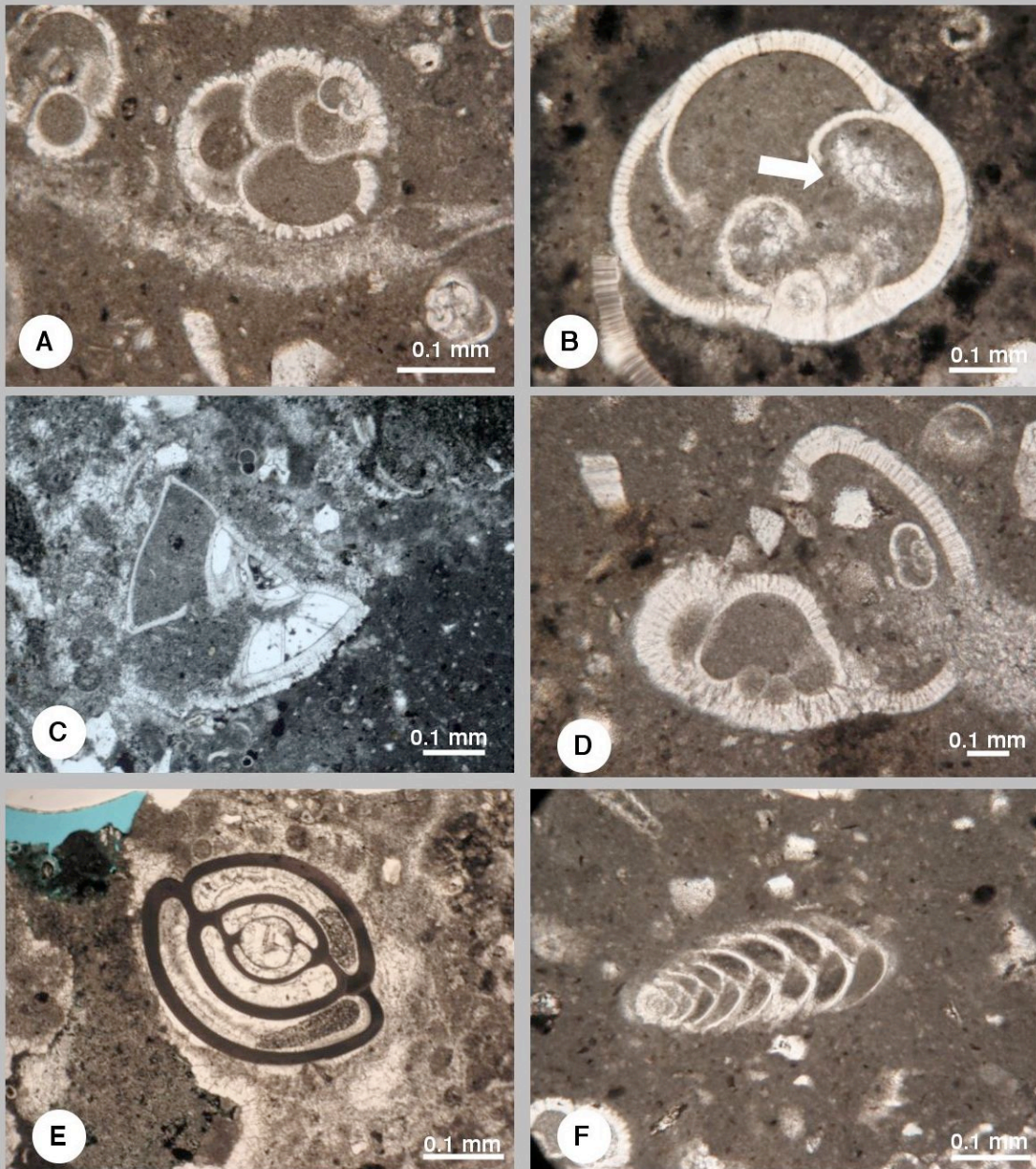


Figura 7.4.1.2. Componentes esqueléticos presentes en la costras de Pen Duick; A) Ejemplar de *Globigerinoides* sp, con concha trocospiral y cámaras globulares rellenas de micrita. Se observa la presencia de poros en la parte externa de las paredes. En el ejemplar de la fotografía no se conserva la última cámara con la abertura principal. Luz paralela. 10x. Muestra PD-0843B; B) Ejemplar de *Pulleniatina* sp, mostrando cámaras hemisféricas. No se conservan las cámaras primarias envueltas por cámara final. La parte externa de las paredes refleja la presencia de poros pequeños superficiales. Las cámaras están rellenas por micrita y cemento microesparítico (flecha blanca). Luz paralela. 10x. Muestra PD-048C-2; C) Ejemplar de *Globorotalia truncatulinoides*, mostrando sus características cámaras angulares. Se observa claramente la apertura extraumbilical con labio. La mayoría de las cámaras están rellenas de micrita, aunque en algunas se puede observar porosidad intraparticular (derecha) sin rellenar. Luz Paralela- 10x. Muestra PD-048C-2; D) ejemplar de *Globorotalia inflata*, mostrando un margen periférico muy

redondeado. Se observa una abertura umbilical-extraumbilical de tamaño muy grande con reborde. En este caso, la porosidad intraparticular está rellena de micrita. Luz paralela. 10x. Muestra PD-048C-1; E) ejemplar de foraminífero bentónico aporcelanado de la familia *Miliolidae*. Presenta morfología bilocular ovalada. La porosidad intraparticular se encuentra rellena por un cemento microesparítico de calcita. Luz paralela. 10x. Muestra PD-048C-2; F) ejemplar de *Bolivina* sp, foraminífero bentónico hialino biseriado. Las cámaras están rellenas de micrita. Luz paralela. 10x. Muestra PD-043B.

De forma excepcional, se han distinguido algunos ejemplares de foraminíferos bentónicos, pero no llegan a alcanzar el 5% del total de componentes esqueléticos. Se han observado ejemplares de la Superfamilia Miliolacea (Ehrenberg, 1839), pertenecientes al género *Pyrgo* sp (figura 7.4.2, foto E) y ejemplares de la Superfamilia Bolivinaea (Glaessner, 1937) pertenecientes al género *Bolivina* sp (figura 7.4.1.2, foto F).

Una de las principales características comunes en todos los componentes esqueléticos, es el elevado grado de conservación. La mayoría de los especímenes se encuentran enteros y no se observa ningún tipo de proceso de disolución o fracturación.

## 7.4.2. Generaciones de cementos.

A continuación se describen las diferentes generaciones de cementos de calcita y aragonito identificados en las costras de Pen Duick. 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.

### 7.4.2.1. Cementos de Aragonito.

Se han diferenciado 3 generaciones diferentes de aragonito:

- **Aragonito micrítico**, formado por cristales con tamaños inferiores a 4  $\mu\text{m}$ , generando una matriz con textura de tipo wackestone-packstone. En algunas ocasiones, se observa este tipo de cemento relleno de porosidad secundaria interparticular.

- **Aragonito radial (a1)**, presenta normalmente tonalidades marrones y se encuentra de forma muy aislada en esta muestra. En la mayoría de las ocasiones está parcialmente o casi en su totalidad afectado por bioerosión y se suele encontrar asociado a la generación de cemento de aragonito a3 o bien, a texturas peloidales y cementos de calcita c1, c2 y c3, definidos en el apartado 7.4.2.2. Se encuentra en los primeros estadios de relleno de porosidad generada por bioerosión de tipo "boring" (figura 7.4.2.1, foto A).

- **Aragonito criptocristalino (a2)**, presenta una apariencia opaca. Esta generación aparece de forma muy aislada en las muestras y se encuentra en los primeros estadios de relleno de porosidad generada por bioerosión (figura 7.4.2.1, foto B). Siempre se encuentra asociado a la generación de aragonito a3.

- **Aragonito fibroso (a3)**, en la mayoría de los casos observados, muestra múltiples estadios de crecimiento separados por bandas más oscuras y en ocasiones presenta un crecimiento radial de los cristales (foto 7.4.2.1, foto C). Está asociado a la generación de cemento aragonítico radial a1 y a la generación de aragonito criptocristalino a2 (figura 7.4.2.1, foto B) y se encuentra normalmente relleno de porosidad asociada a perforaciones que afecta a la matriz wackestone-packstone y a texturas peloidales. En algunas muestras se ha observado, posteriormente a esta generación, barita y óxidos de hierro (apartado 7.4.3 y apartado 7.4.4).

Las tres generaciones de cemento de aragonito no presentan catodoluminiscencia, debido fundamentalmente a la ausencia de manganeso en su estructura cristalina (tabla 7.4.1). El manganeso está considerado como el principal activador de la luminiscencia en los carbonatos (Pagel et al., 2000; Cazenave et al., 2003; Mason y Mariano, 1990).

Los cementos fibrosos de aragonito muestran un escaso contenido en magnesio (224 ppm) y un elevado contenido en Sr (7740 ppm) respecto a las diferentes generaciones de cementos de calcita.

#### 7.4.2.2. Cementos de calcita.

Las observaciones realizadas mediante catodoluminiscencia nos ha permitido diferenciar cuatro generaciones diferentes de cementos de calcita:

-**cemento microesparítico de calcita (c1)**, formado por cristales subeuhédricos a anhédricos, situado en zonas aisladas de la matriz carbonática. En algunas ocasiones se encuentra relleno de porosidad secundaria producida por perforación. Presenta luminiscencia media de color naranja y, en algunas zonas, pequeñas zonaciones en los cristales (figura 7.4.2.2, foto A y B). Esta generación se encuentra siempre asociada al relleno de porosidad causada por bioerosión y, puede estar afectando a las generaciones de cemento de aragonito c1 y c3 (figura 7.4.2.2, foto C y D)

-**generación (c2) de calcita**, formado por cristales subeuhédricos asociados a porosidad interparticular e intraparticular. Esta generación, contiene varias subgeneraciones diferentes, no siempre presentes, relleno de la porosidad. Las subgeneraciones identificadas son:



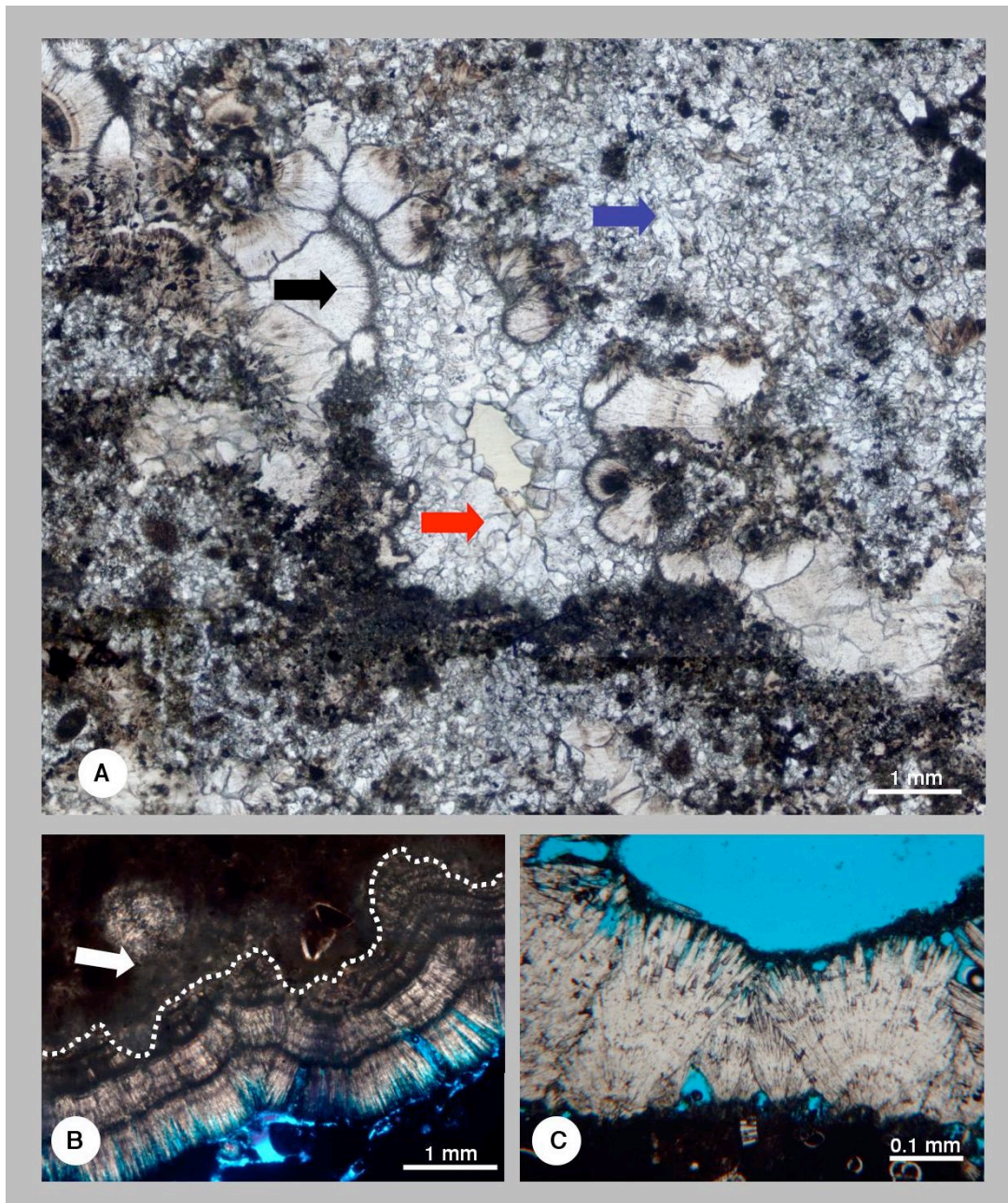


Figura 7.4.2.1. Generaciones de cementos de aragonito en las costras carbonáticas de Pen Duick. A) Fotomosaico realizado mediante 16 fotografías de la generación de cemento de aragonito a1 (flecha negra). Se observa claramente el elevado grado de bioerosión que está afectando a esta generación. Las cavidades producidas son rellenas por la generación de cemento microesparítico de calcita c1 (flecha azul). El sellado parcial de la porosidad se produce por la generación c2 y c3 de cementos de calcita. Luz polarizada. 5x. Muestra PD048C-2; B) Fotomosaico realizado con 9 fotografías, mostrando el relleno de cavidades de bioerosión por las generaciones de aragonito criptocristalino (a2) y fibroso (a3). La primera generación de relleno está constituida por aragonito criptocristalino seguido de aragonito fibroso (separados por línea blanca punteada). Dentro del crecimiento del aragonito fibroso se pueden observar más de 5 generaciones de crecimiento separadas por líneas oscuras. Luz paralela. 2.5x. Muestra PD-047B-3, C) Detalle de crecimiento fibroso-radiado de aragonito. Luz paralela. 10x. Muestra PD-043E-B.



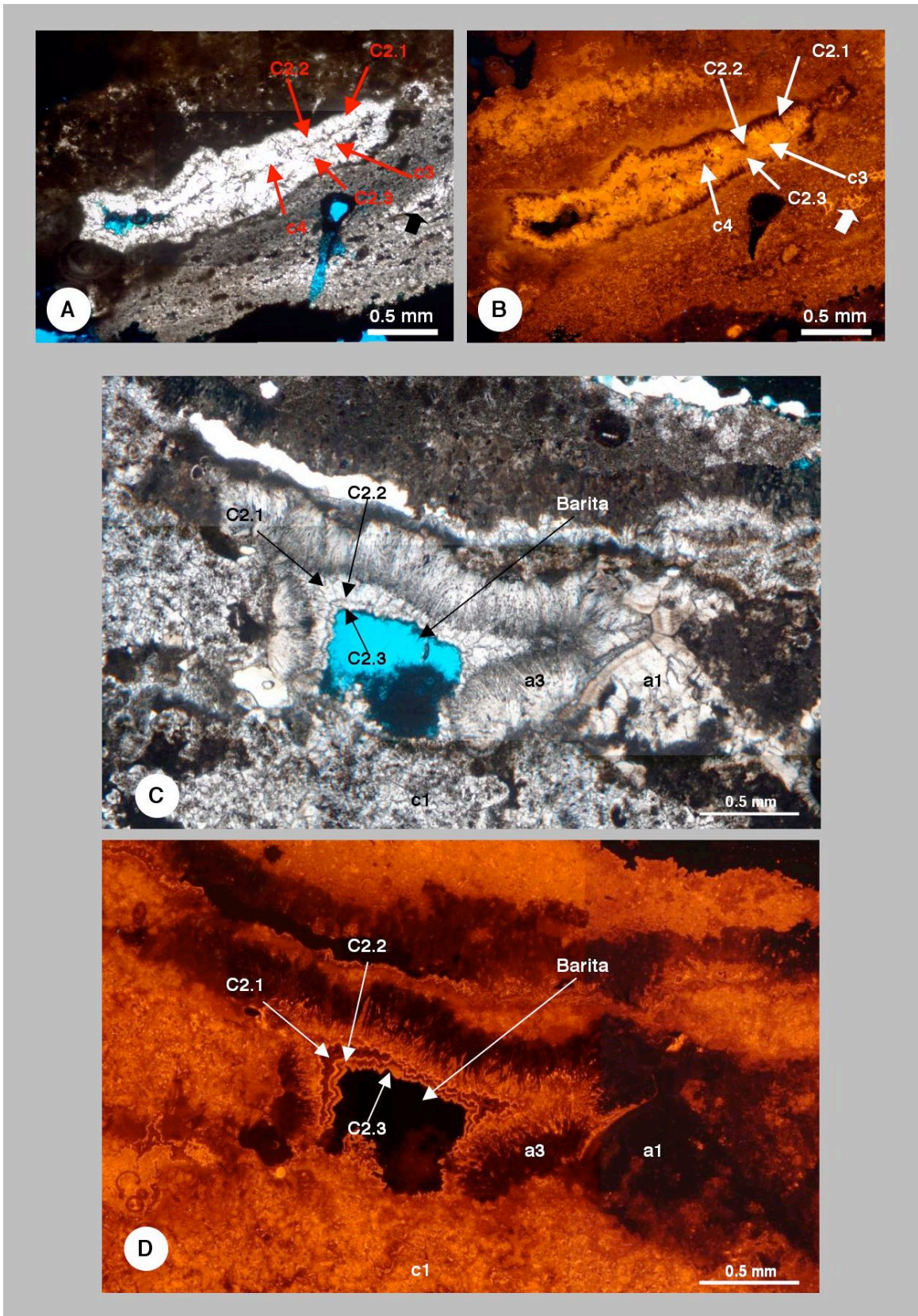


Figura 7.4.2.2. Generaciones de cemento de calcita. A) Fotomosaico realizado con 16 fotografías mostrando las generaciones de cemento de calcita. La parte superior del mosaico muestra una fábrica gruesa de peloides. La parte central muestra la secuencia general del sellado de la porosidad en estas muestras (generación c1, c2.1, c2.2, c2.3 y c3). La parte inferior derecha muestra porosidad de perforación rellena por cemento microesparítico c1 (flecha blanca). Luz paralela. 5x. Muestra PD-047B-1, B) Imagen de catodoluminiscencia del mosaico A. La flecha blanca de la parte inferior derecha muestra la generación c3 de cemento de calcita cerrando la

porosidad desarrollada previamente en el cemento microesparítico. En la parte central del fotomontaje se observa la generación c2 (primeros estadios de relleno de porosidad). En este caso las generaciones c2.1 y c2.2 son poco abundantes. A continuación se sitúa la generación c2.3 y seguidamente, la generación c3. En la zona central, la generación c4, sella la porosidad. 5x. Muestra PD-047B-1, C) Fotomosaico realizado con nueve fotografías mostrando la situación de las generaciones c1 y c2.1, c2.2, c2.3 respecto las generaciones a1 y a3 de aragonito. En la parte inferior del montaje se observa el relleno de porosidad de bioerosión por cemento microesparítico c1 que está cortando las generaciones a1 y a3 de cementos de aragonito. En la parte central de montaje se observa el relleno parcial de porosidad por parte de las generaciones c2.1, c2.2 y c2.3 de cementos de calcita y posteriormente la precipitación de cristales de barita. En este caso no se observa la presencia de las generación c3 y c4. Luz paralela. 5x. Muestra PD-048C-1; D) Imagen de catodoluminiscencia del montaje C. Se observa la escasa catodoluminiscencia de las generaciones a1 y a3 de aragonito respecto la luminiscencia de la generación c2 (generaciones con crecimiento concéntrico-zonado). 5x. Muestra PD-048C-1.

-Generación c2.1, presenta muy poca luminiscencia "dull" y corresponde al primer estadio de relleno de porosidad (figura 7.4.2.2, foto A y B). No se observa ningún tipo de zonación y su distribución no es homogénea en todo al muestra.

-Generación c2.2, en los primeros estadios presenta una luminiscencia muy baja que pasa a media, de color marrón-anaranjado. Los cristales muestran zonación (figura 7.4.2.2., foto A y B).

-Generación c2.3, tiene una luminiscencia anaranjada muy intensa. Muestra zonación y no siempre esta presente en toda la muestra (figura 7.4.2.2., foto A y B).

**-generación c3**, cristales subeuhédricos de cemento esparítico de calcita. Presenta una gran luminiscencia naranja intensa y un crecimiento concéntrico -zonado. En la mayoría de las ocasiones es la última generación de cemento que sella la porosidad interparticular y fenestral (figura 7.4.2.2., foto A y B).

**-generación c4**, aparece en escasas ocasiones. Formado por calcita con cristales subeuhédricos a anhédricos con una luminiscencia anaranjada media que acaba de sellar la porosidad (figura 7.4.2.2., foto A y B).

Posteriormente a la precipitación de las generaciones de cementos c2, c3 y c4, se ha observado la presencia de óxidos de hierro y barita situados en la parte más interna del sellado de la porosidad (capítulo 7.4.3 y 7.4.4)

Los cristales de cemento esparítico (c1) están formados por LMC y presentan una concentración constante de Mg de 4560 ppm (tabla 7.4.1). El contenido de Mn varía entre 235 y 609 ppm, y el contenido en Sr entre 1610 y 3700 ppm. El rango de concentraciones para el Ca es más amplio, oscilando entre 15.4 y 38.8 %en peso. Los valores para las generaciones c2 y c3 también

formados por LMC son, en la mayoría de los casos, bastante similares a los del cemento c1.

### 7.4.3. Óxidos de Hierro.

Se ha observado óxidos de hierro junto a los cristales de barita dentro de la porosidad interparticular (figura 8.4.3, fotos B y C), o bien situados de forma aislada dentro de la porosidad intercrystalina del cemento esparítico (c1) de calcita (figura 7.4.3, foto A).

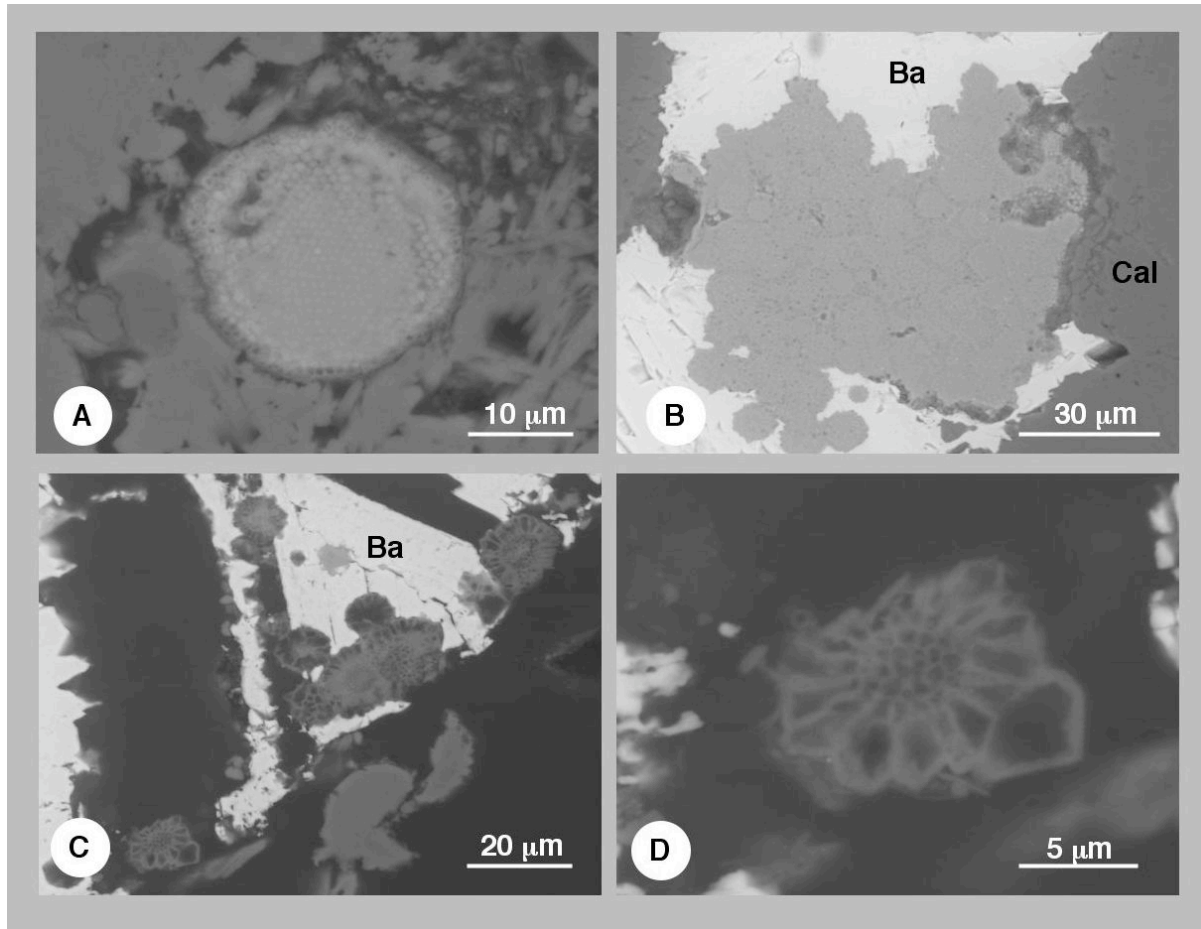


Figura 7.4.3. Óxidos de hierro encontrados en las muestras carbonáticas de Pen Duick. A) Detalle de framboide esférico formado por microcristales equigranulares situado en porosidad secundaria intercrystalina. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-048C-2; B) Poliframboide asociado a cristales de barita situado en porosidad secundaria intercrystalina. Se observan los framboides esféricos con tamaños no superiores a 5  $\mu\text{m}$ . Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-048C-1; C) Detalle del multiframboide formado por 5 agregados framboidales (parte central de la foto), asociado a la presencia de barita. Se pueden observar agregados de forma aislada. Las partes oscuras de la foto corresponden a porosidad. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-048C-2; D) Detalle de framboide aislado de la foto C. Nótese la morfología en forma de flor. Las partes oscuras corresponden a porosidad. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-048C-2. Ba: barita, Cal: calcita.

Estos óxidos de hierro presentan morfologías formadas por microcristales equigranulares (figura 7.4.3, foto A). El tamaño de los microcristales oscila entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$  de diámetro y su empaquetamiento es



bastante denso. El tamaño del framboide es de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , aunque se han encontrado formas con tamaños superiores a 20  $\mu\text{m}$  (figura 7.4.3, foto A) y su morfología suele ser esférica o subesférica, aunque también es bastante común encontrar agregados con morfologías elípticas o irregulares. En una de las muestras estudiadas se ha observado la presencia de framboides en forma de flor, con una parte central formada por cristales equigranulares rodeados por una envuelta de cristales más elongados (figura 7.4.3, fotos C y D).

En la mayoría de las ocasiones estos framboides se encuentran asociados a otros (figura 7.4.3, foto B) formando lo que algunos autores denominan textura multiframboidal cuando se forman grupos de framboides de diferente forma y tamaños (Masaad, 1974; Roberts et al., 2005; Merinero et al., 2008), o poliframboides cuando se unen framboides del mismo tamaño y morfología (Love, 1971; Wilkin y Barnes, 1997) que pueden llegar a alcanzar tamaños superiores a 100  $\mu\text{m}$ .

En ninguna de las muestras estudiadas se ha observado la presencia de sulfuros preservados (pirita) ya que todos los sulfuros iniciales han sido oxidados. El proceso de oxidación de framboides de pirita ha sido estudiado por varios autores (Luther et al, 1982; Wilkin y Barnes, 1997; Merinero et al., 2008 ) y se ha definido una serie de transformación de la pirita a goethita:

Pirita ( $\text{FeS}_2$ ) $\rightarrow$ Szomolnokita ( $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) $\rightarrow$ Lepidocrocita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) $\rightarrow$ Goetita ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ )

Merinero et al. (2008), muestra la coexistencia de framboides de pirita y de goethita dentro de porosidad intraparticular asociada a foraminíferos planctónicos en muestras carbonatadas del Golfo de Cádiz.

#### 7.4.4. Barita.

La presencia de Barita en las costras es muy escasa y su identificación ha sido posible a partir de las observaciones realizadas mediante SEM. En algunos casos, se ha podido separar barita para su análisis isotópico (capítulo 7.5.2).

La barita se encuentra asociada a la porosidad secundaria de tipo interparticular (figura 7.4.4, fotos A y B), a la porosidad generada por bioerosión (figura 7.7, fotos C y D) y, de forma muy escasa, a porosidad de tipo móldico (figura 7.7, foto B). La barita se puede encontrar como cristales tabulares euhédricos aislados (figura 7.4.4., foto D) y formando agregados cristalinos con hábitos aciculares y radiales (figura 7.4.4., foto C) con tamaños de cristal que oscilan entre 0,06 y 0.5 mm.

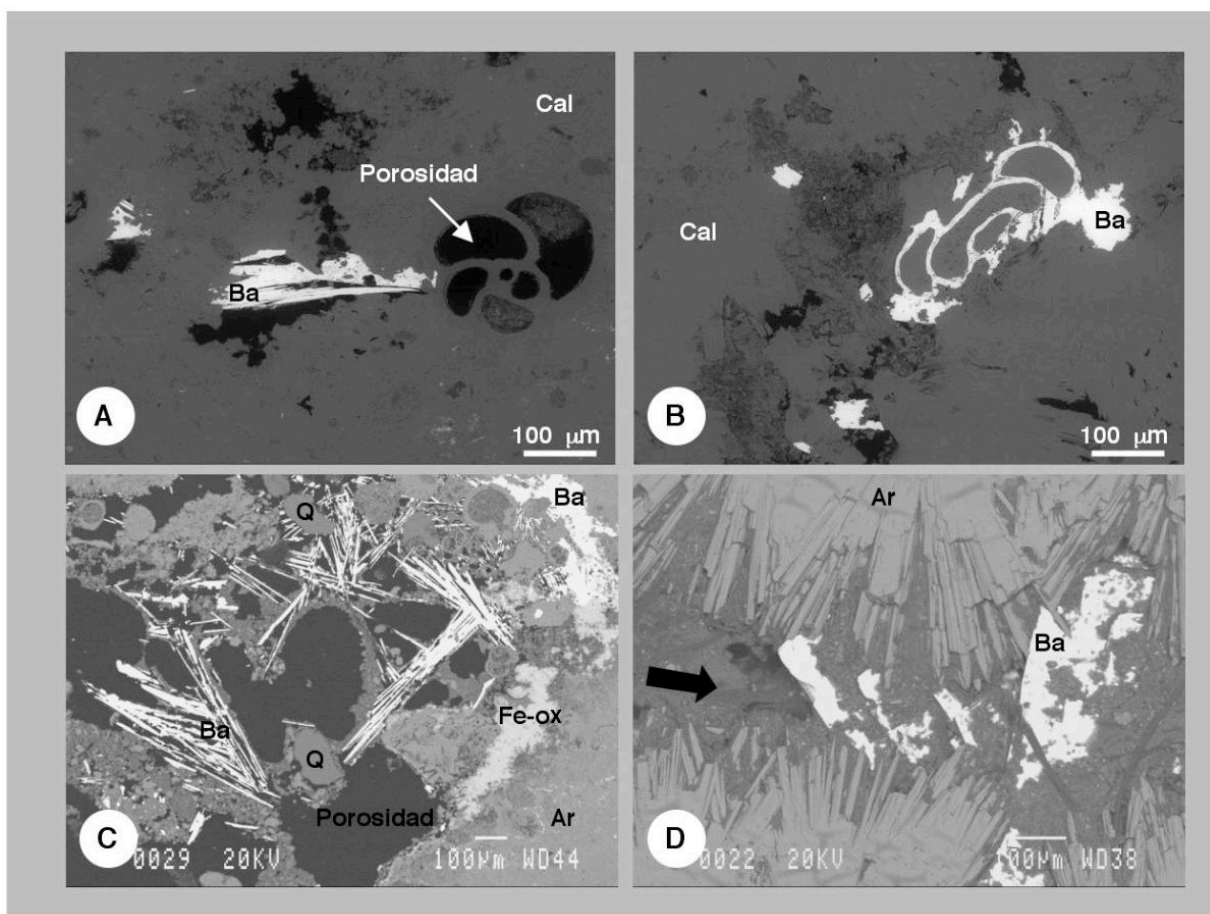


Figura 7.4.4. Barita presente en las costras carbonáticas de Pen Duick. A) Detalle de cristales fibrosos de barita (blancos) dentro de porosidad interparticular. El material gris corresponde al wackestone-packstone de calcita. En la parte derecha de la imagen aparece porosidad intraparticular asociada a un ejemplar de *Globorotalia sp* parcialmente rellena por micrita. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-048C-2; B) Detalle de porosidad móldica rellena de barita correspondiente a un ejemplar de *Pyrgo sp*. En la parte inferior de la imagen también se pueden observar cristales tabulares de barita relleno parcialmente porosidad interparticular. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-048C-2; C) Detalle de cristales aciculares de barita relleno porosidad de perforación asociados a sedimento interno (minerales del grupo de la arcilla), cuarzo detrítico y óxidos de hierro. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-047B-2; D) Detalle de cristales tabulares de barita dentro de porosidad asociada a perforación. Se observa el crecimiento fibroso-radial del aragonito que rellena inicialmente la porosidad. Las zonas más oscuras corresponden a sedimento interno (flecha negra). Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-047B-3. Cal: calcita, Ba: barita, Q: cuarzo, Ar: aragonito, Fe-ox: óxidos de hierro.

### 7.4.5. Porosidad primaria y secundaria.

Las costras carbonáticas del Escarpe Pen Duick presentan porosidades que en algunas ocasiones, pueden llegar a alcanzar el 30% en volumen del total de la muestra. Este valor engloba tanto porosidad primaria como secundaria. Para la identificación de los diferentes tipos de porosidad se han seguido los criterios utilizados por Choquette y Pray (1970).

La porosidad primaria está formada principalmente por:



-porosidad interparticular o intergranular. Está rellena por micrita de calcita y forma las texturas wackestone-packstone de la matriz (figura 7.4.5, foto A y F).

-porosidad intraparticular. Rellenada por cemento de micrita y normalmente asociada a las cámaras de los foraminíferos planctónicos (figura 7.4.5, foto A y B).

La porosidad secundaria está formada por:

-porosidad interparticular: Asociada a las fábricas grumosas peloidales. Entre los diferentes grupos de peloides se van generando cristales esparíticos de calcita que van relleno la porosidad. Está asociada a los cementos c2, c3 de calcita (figura 7.4.5, foto C).

-porosidad intercrystalina. Se asocia principalmente a las zonas de porosidad primaria interparticular rellena por esparita de calcita. Se genera por procesos de disolución entre los cristales de esparita (figura 7.4.3, foto D). En ocasiones esta porosidad secundaria está rellena por cristales fibrosos de aragonito (figura 7.4.5, foto D) y de barita.

-porosidad móldica: Es muy escasa y se asocia a algunos ejemplares de foraminíferos planctónicos (figura 7.4.4, foto B).

-porosidad asociada a perforaciones (boring). Este tipo de porosidad secundaria puede llegar a ser muy importante en algunas muestras. Puede haber relictos de perforaciones rellenos por sedimento interno (apartado 7.4.6), por cementos c1, c2, c3 y c4 y por texturas peloidales. En algunas ocasiones se han observado perforaciones de mayor tamaño rellenas por material detrítico, principalmente cuarzo y feldespatos (figura 7.4.5, foto G). Este tipo de porosidad puede afectar a la matriz wackestone-packstone (figura 7.4.5, foto F), a las generaciones a1, a2 y a3 de aragonito (ver apartado 7.4.2.2.) y a las propias texturas peloidales.

#### **7.4.6 . Sedimento interno (relleno porosidad).**

En algunas ocasiones, la porosidad se encuentra rellena de sedimento interno, formado principalmente por cuarzo y minerales del grupo de las arcillas. Para identificar estos últimos se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se observó la presencia de cristales tabulares con secciones hexagonales (figura 7.4.6) que, analizados mediante EDS, revelaron, una composición mayoritariamente asimilable a illita.

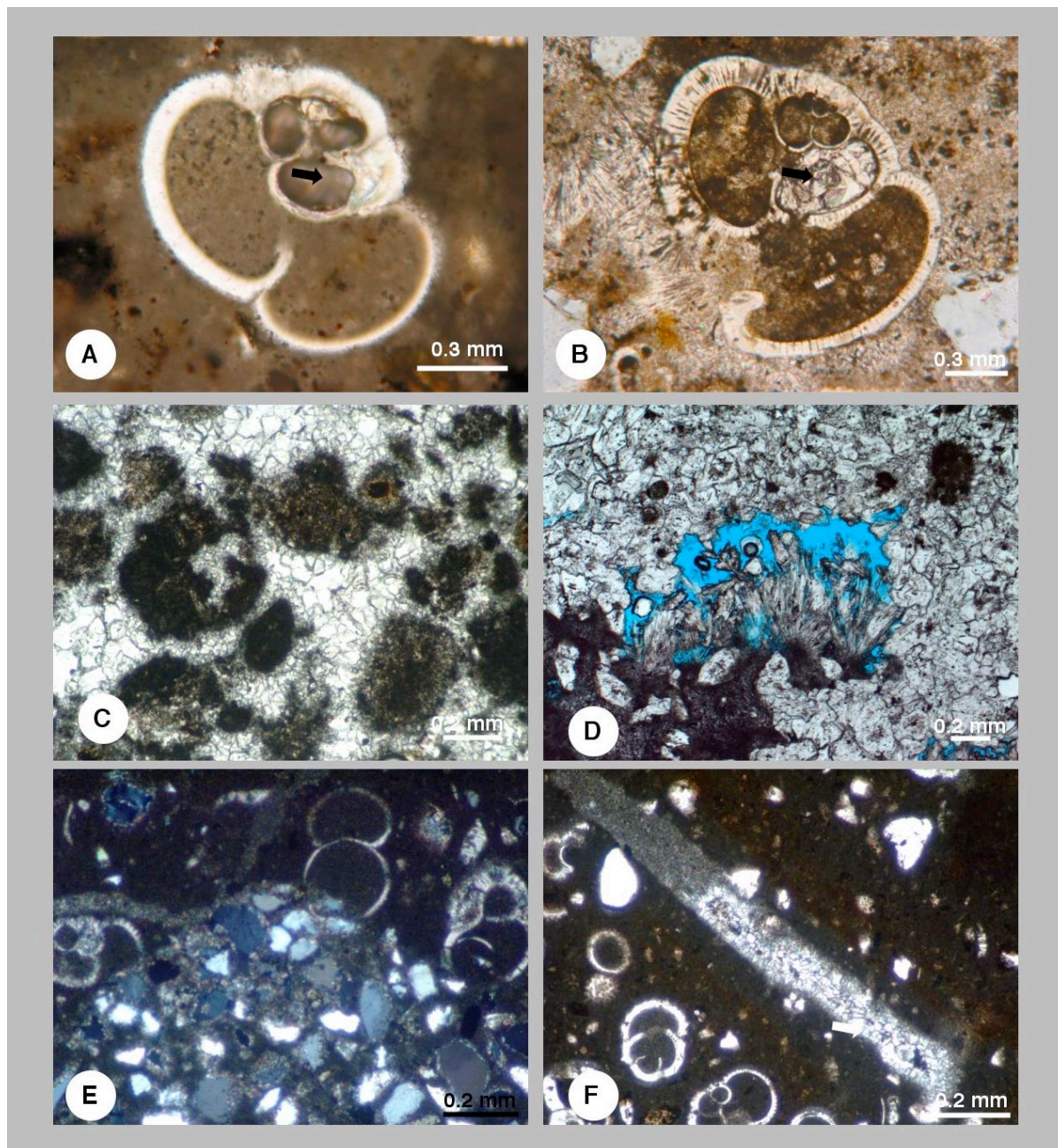


Figura 7.4.5. Porosidad primaria y secundaria de las costras carbonáticas de Pen Duick. A) Detalle de porosidad primaria de tipo intraparticular presente en un ejemplar de *Glogiberinoides*. Las cámaras del foraminífero están rellenas por micrita, lo mismo que la porosidad secundaria interparticular. La flecha negra señala porosidad intraparticular vacía. Luz paralela. 10x. Muestra PD43B-E, B) Detalle de porosidad primaria intraparticular rellena por micrita y porosidad secundaria intraparticular rellena por cristales de barita (flecha negra), presente en un ejemplar de *Globorotalia inflata*. Luz paralela. 10x. Muestra PD-043E-B, C) Detalle de porosidad secundaria interparticular asociada a agrupaciones de peloides. La porosidad está rellena por las generaciones c2 y c3 de cemento esparítico de calcita. Luz paralela. 5x. Muestra PD43E-B, D) Detalle de porosidad secundaria intercrystalina generada entre cemento esparítico de calcita. En esta ocasión la porosidad está parcialmente rellena de cristales fibrosos de aragonito. Luz paralela. 5x. Muestra PD-047B-1, E) Ejemplo de perforación dentro de la matriz wackestone-packstone. Se observa cómo los foraminíferos planctónicos (ejemplar de *Orbulina bilobata*) han sido cortados por el organismo perforante. En este caso la porosidad secundaria está rellena de sedimento terrígeno (cuarzo y feldespatos principalmente). Luz paralela. 5x. Muestra 43B, F) Detalle de bioerosión dentro de la matriz wackestone-packstone. La perforación

esta rellena por sedimento interno en la parte superior y cemento esparítico de calcita en la parte inferior (flecha blanca). Luz Paralela. 5x. Muestra PD-043B.

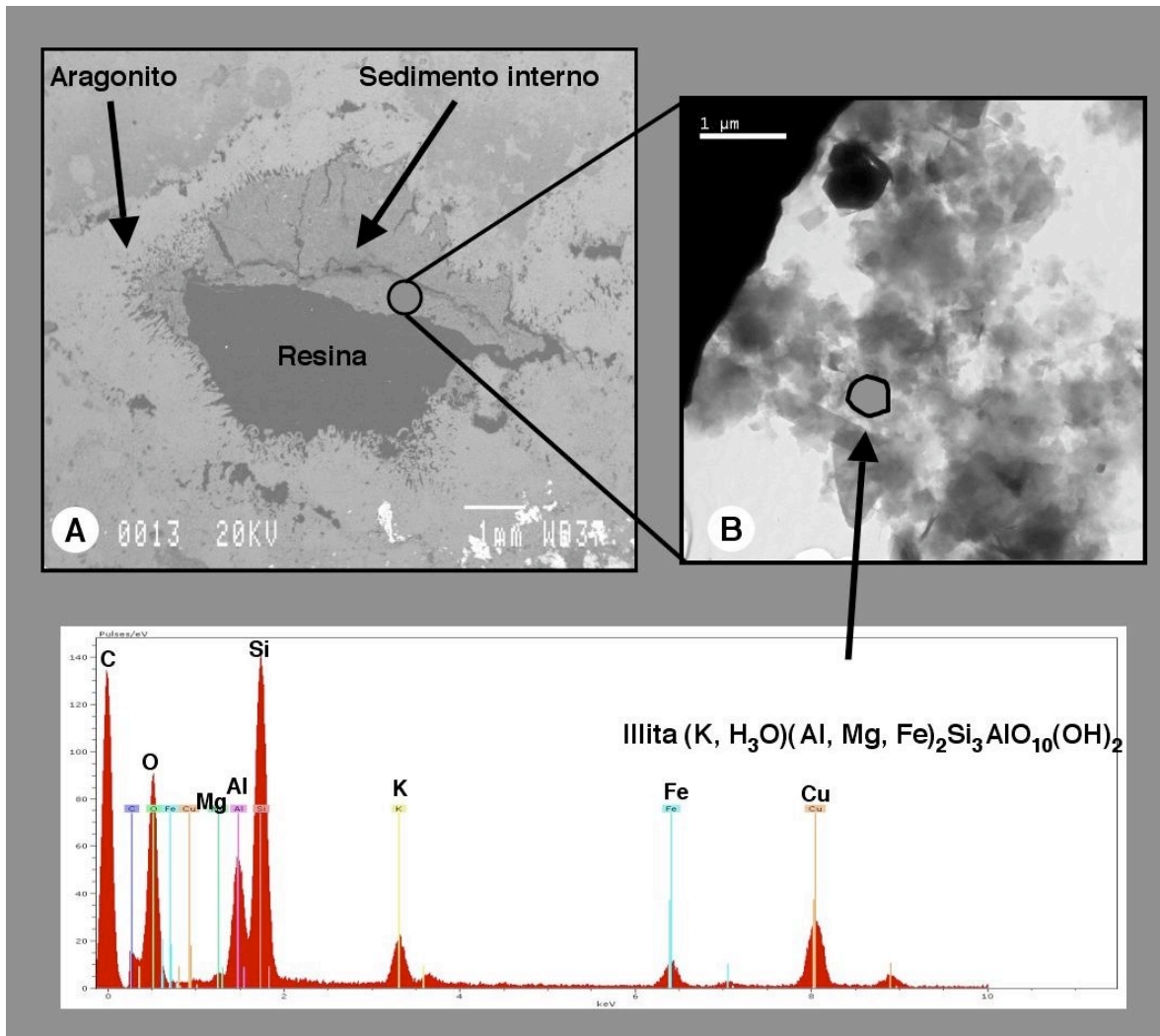


Figura 7.4.6. Resultados obtenidos en el análisis del sedimento interno que rellena la porosidad de las costras de Pen Duick. A) Detalle de porosidad asociada a bioerosión rellena por aragonito fibroso (a3). Posteriormente se observa sedimento interno. La porosidad residual que aparece en la foto (resina) es un artefacto generado durante el proceso de fabricación de las láminas, ya que el sedimento cerraba completamente la porosidad. Imagen de electrones retrodispersados. Muestra PD-047B-1, B) Detalle de morfologías hexagonales (círculo negro) observadas en el sedimento interno. Microscopía Electrónica de Transmisión. 20.000x. C. La parte inferior de la figura corresponde al espectro EDS obtenido en el análisis de las morfologías hexagonales. El Cu presente en el espectro corresponde a la rejilla del portamuestras y, el C al material del recubrimiento de la muestra.



## 7.5. Resultados isotópicos.

### 7.5.1. Isótopos estables de C y O.

Se ha determinado la composición isotópica de 93 micromuestras obtenidas mediante un microtaladro controlado por ordenador, evitando en lo posible mezcla entre los componentes micromuestreados. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.6.1 situada en el anexo, y en la figura 7.5.1. La tabla 7.5.1<sup>a</sup> indica solamente su rango.

Mineralogía	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW fluido}}$ (‰)
Matriz wackestone-packstone calcita	-13.7 a +0.4	+2.9 a +4.1	+2.0 a +3.2
Textura peloidal	-8.5 a +10.6	+4.9 a +7.1	+4.0 a +6.2
Generación (c1) cemento de calcita	+7.0 a +22.9	+4.8 a +9.5	+3.9 a +8.6
Generación (c2.1) cemento de calcita	+12.7 a +22.0	+4.0 a +6.5	+3.1 a +5.6
Generación (c3) cemento de calcita	+10.2 a +18.8	+5.6 a +7.0	+4.1 a +6.1
Generación (c4) cemento de calcita	+1.7 a +4.8	+4.4 a +5.1	+3.5 a +6.1
Generación (a1) cemento de aragonito	-20.9	+3.1	+0.9
Generación (a2) cemento de aragonito	-28.4 a -15.3	+3.1 a +4.2	+0.9 a +2.0
Generación (a3) cemento de aragonito	-27.2 a -8.3	+3.0 a +4.8	+0.8 a +2.6
fragmentos biogénicos	+0.3 a +1.6	+2.7 a +4.4	+1.8 a +3.5

Tabla 7.5.1a. Resumen simplificado de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en las diferentes micromuestras de carbonato. En cada una de las columnas se muestra el valor máximo y mínimo obtenido. De la generación a1 de cemento de aragonito solamente se ha podido obtener un valor. La columna de la derecha muestra los valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  del fluido parental calculados a partir de las ecuaciones de Grossman y Ku (1986) para el aragonito y, Kim y O'Neil (1977) para la LMC. Se ha utilizado como temperatura media para los cálculos, 10<sup>0</sup> C.

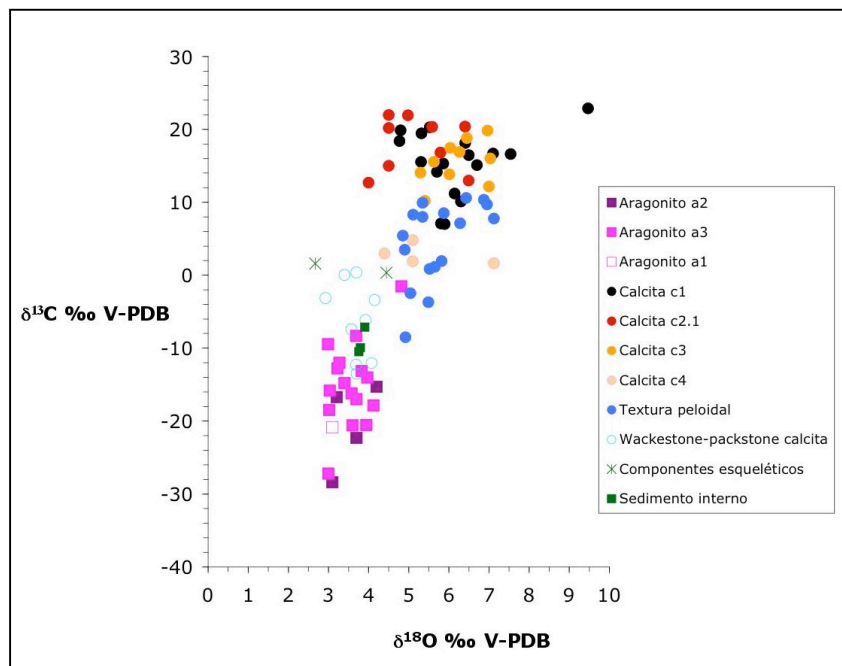


Figura 7.5.1. Valores de composición isotópica de carbono y oxígeno de las micromuestras de carbonato de Pen Duick. Todas las muestras de calcita corresponden a LMC con un contenido inferior a 4 % molar de  $\text{MgCO}_3$ .

A grandes rasgos se pueden diferenciar tres grupos de valores que muestran tendencias parecidas y que son reflejo de los mismos procesos de formación (figura 7.9.1). Estos tres grupos se explicarán de forma más detallada en el apartado 7.6.2.

### 7.5.2. Isótopos estables de S y O en barita.

Se han podido separar 5 micromuestras de barita de las costras carbonáticas de Pen Duick (ver apartado 4.10, capítulo 4) para ser analizadas isotópicamente.

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de la barita dispersa oscilan entre +47.7 y +73.0 ‰ V-CDT, mientras que los de  $\delta^{18}\text{O}$  oscilan entre +10.5 y +23.8 ‰ V-SMOW (tabla 7.5.2).

Muestra	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (‰)
PD-043E-A	53,2	16,8
PD-043E-B	64,8	21,2
PD-047B-1	54,9	10,5
PD-047B-2	47,7	22,3
PD-047B-3	73,0	23,8

Tabla 7.5.2. Valores de las composiciones isotópicas de azufre y oxígeno pertenecientes a las baritas dispersas dentro de las costras carbonáticas de Pen Duick.

### 7.5.3. Relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los carbonatos de Pen Duick.

Se han analizado un total de 10 micromuestras de calcita y aragonito, obtenidas mediante el microtalladro controlado por ordenador. No se ha podido obtener muestras de aragonito micrítico para realizar el análisis debido a la poca cantidad y el pequeño tamaño de esta generación de aragonito presente en las muestras.

Los valores isotópicos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la matriz wackestone-packstone varían entre 0.709235 y 0.710025 (tabla 7.5.3).

La textura aglutinada peloidal, microesparita y las generaciones de cementos de calcita c1, c2 y c3 presentan unos valores bastante constantes, con un valor medio de 0,7113571.

Muestra	Mineralogía	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} (\text{‰})$
PD-047B-3	aragonito a2	0,709267	-16,2	3,6
PD-047B-3	aragonito a3	0,709300	-8,3	3,7
PD-047B-3	generación cementos c2,c3	0,711452	19,8	7,0
PD-047B-1	generación cementos c2,c3	0,711304	18,8	6,4
PD-043A	generación cemento c1	0,711379	18,1	6,4
PD-043E-B	generación cemento c1	0,711454	21,9	5,0
PD-047B-1	textura peloidal calcita	0,711237	3,5	4,9
PD-047B-2	textura peloidal calcita	0,711317	-2,5	5,0
PD-043B	wackestone-packstone calcita	0,709235	-13,7	2,9
PD-047B-1	wackestone-packstone calcita	0,710025	0,1	3,4

Tabla 7.5.3. Composición isotópica de estroncio radiogénico 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 dos generaciones de aragonito (criptocristalino y fibroso) muestran un valor medio de 0.709283.

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

Las costras carbonáticas de Pen Duick muestran unas edades U/Th que oscilan entre 203.6 y 21.1 Ka BP (tabla 7.5.4). Las concentraciones de  $^{238}\text{U}$  oscilan entre 2.9 y 7.1 ppm .

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)
PD-044B	cemento calcita c1	2.86	0.60	$2.35 \pm 0.20$	$6.20 \pm 1.53$	$0.18 \pm 0.02$	$21.1 \pm 2.4$
PD-043B	wackestone-packstone de calcita	3.58	1.59	$1.50 \pm 0.17$	$5.95 \pm 0.99$	$0.57 \pm 0.06$	$85.9 \pm 12.5$
PD-043B-B	textura peloidal	7.05	****	$1.60 \pm 0.11$	****	$0.51 \pm 0.03$	$74.2 \pm 6.8$
PD-047C	textura peloidal	4.38	0.59	$1.11 \pm 0.08$	$22.235 \pm 4.584$	$0.87 \pm 0.06$	$203.6 \pm 42.9$
PD-048D-A	textura peloidal	0.74	****	$1.92 \pm 0.33$	****	$0.74 \pm 0.11$	$125.8 \pm 31.5$

Tabla 7.5.4. Relaciones isotópicas del U y del Th de las muestras carbonáticas de Pen Duick. La columna de la derecha muestra las edades  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  de las muestras de carbonato que se han podido datar.

Se ha observado que el contenido en  $^{232}\text{Th}$  de las cinco micromuestras de calcita es bastante bajo o inexistente (muestra PD-043B-B y PD-048D-A) por lo que, desde el punto de vista analítico, las dataciones radiométricas son válidas.



## 7.6. Formación de las costras carbonáticas.

Para poder precisar la génesis de estas costras carbonáticas, es necesaria, además de haber realizado un exhaustivo análisis petrográfico de las mismas, la caracterización de los fluidos originales que han dado lugar a las diferentes generaciones de carbonato y la definición de los procesos implicados en la 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.

### 7.6.1. Origen de los fluidos parentales.

La composición isotópica del fluido original se ha calculado a partir de la ecuación número 1 para las muestras de aragonito y la ecuación número 2 para las muestras de LMC (ver apartado 4.11.1, capítulo 4). Al igual que sucedía en las concreciones de Diasom (ver apartado 5.7.1, capítulo 5) y en las costras y brechas de Bosta (ver apartado 6.6.1, capítulo 6), no se ha podido obtener un valor de temperatura del fluido circulante. Por tanto, se ha vuelto a utilizar cómo valor de temperatura 10 ° C.

En la tabla 7.5.1a se muestran los valores calculados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  del fluido parental para cada una de las generaciones de cemento de aragonito y calcita, matriz wackestone-packstone y texturas peloidales. Se observa que los valores de la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  del fluido original oscilan entre +0.8 y +8.6 ‰. La figura 7.6.1a muestra que existen dos grupos claramente diferenciados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  del fluido original. Las tres generaciones de cemento de aragonito (a1, a2 y a3), junto con la matriz wackestone-packstone de calcita presentan valores similares, aunque en el caso de la matriz un poco más negativos. El valor medio para las muestras de aragonito es de +1.3 ‰ V-SMOW y para las muestras de matriz de +2.6 ‰ V-SMOW. El otro grupo estaría formado por las texturas peloidales y las diferentes generaciones de cementos de calcita (c1, c2, c3 y c4) que presentan unos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más elevados, variando entre +4.0 y + 9.5 ‰ V-SMOW.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  del fluido original relacionado con las generaciones de aragonito podrían explicarse cómo consecuencia de equilibrio isotópico con el agua marina muy poco modificada. Recientes estudios realizados en el Golfo de Cádiz muestran resultados actuales de la composición isotópica del agua marina profunda, con valores que oscilan entre +0.5 y +1.5 ‰ V-SMOW (Mazurenko et al., 2002). Estos valores estarían en consonancia con los obtenidos para el fluido original asociado al aragonito (+0.8 a +2.6 ‰ SMOW), aunque los valores superiores a +1.5 ‰ V-SMOW nos estarían indicando un fluido con una composición isotópica originalmente marina afectado por un cierto grado de interacción roca-agua que modificaría la composición isotópica original del agua marina. La variación composicional del fluido original se debería al grado de interacción del fluido con la roca encajante y estaría controlado principalmente por la velocidad del flujo y la temperatura. Una elevada velocidad de flujo implicaría una baja interacción agua-roca y por

tanto, las variaciones del fluido inicial serían muy poco importantes. En cambio, si la velocidad de circulación es lenta a través de la porosidad cómo sería el caso que nos ocupa, la relación roca:agua sería más elevada y también, consecuentemente, las modificaciones del fluido original. El resultado sería un enriquecimiento del fluido en  $^{18}\text{O}$  y un empobrecimiento del mismo en la roca (Criss y Taylor, 1986; Gregory y Criss, 1986; Criss et al., 1987, Faure y Mensing, 2005).

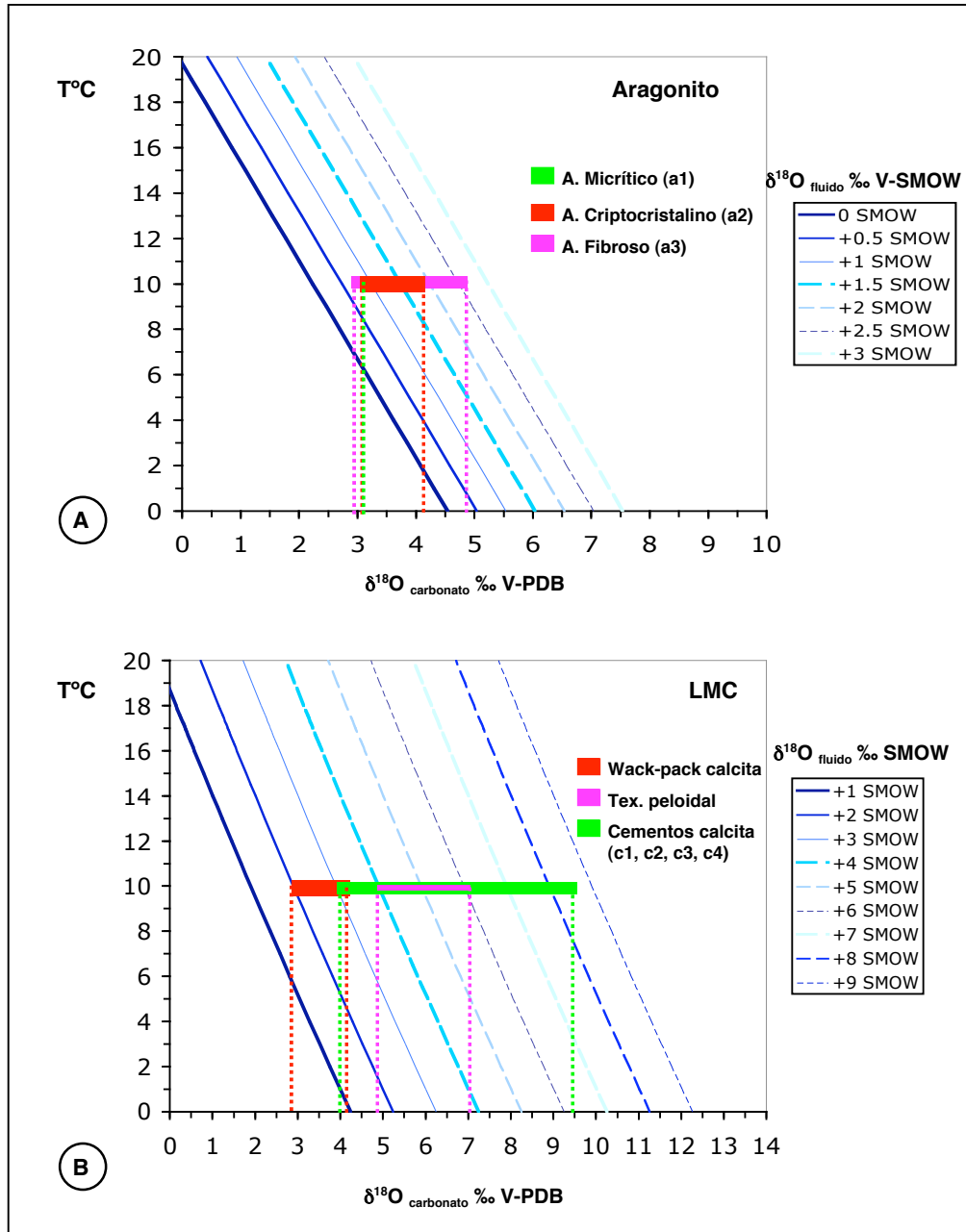


Figura 7.6.1a. Representación gráfica de los valores de composición isotópica obtenidos en las micromuestras de aragonito (A) y las micromuestras de LMC (B). Los valores de ‰ V-PDB de los carbonatos se han proyectado junto con las líneas de composición del fluido original obtenidas a partir de las ecuaciones de Grossman y Ku (1986) y Kim y O'Neil (1977).

Otro parámetro que nos indica la contribución básica del agua marina en la precipitación del aragonito es el valor de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (figura 7.6.1b).

Estudios recientes atribuyen un valor para el agua marina actual de 0.709175 (Paytan et al., 1993) siendo muy cercano a los valores obtenidos para las muestras de aragonito (tabla 7.5.3). Ello indicaría que la precipitación del aragonito 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).

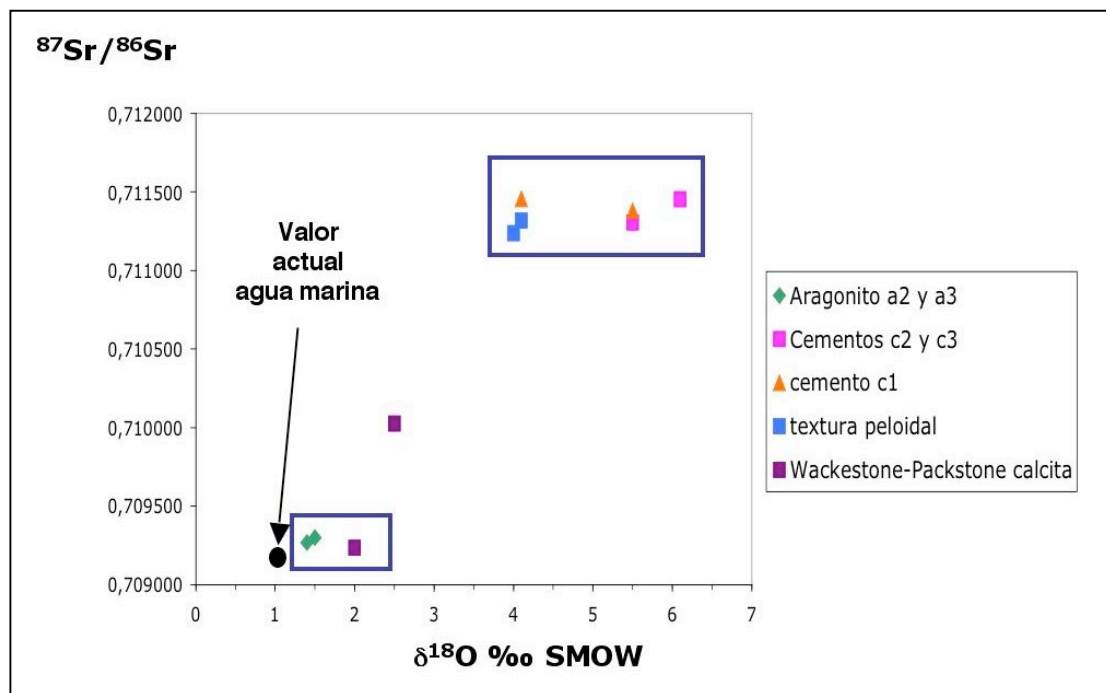


Figura 7.6.1b. Diagrama representando la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  frente los valores de  $^{18}\text{O} \text{ ‰ SMOW}$  obtenidos a partir de las micromuestras de aragonito y LMC. También se representa el valor de una muestra actual de agua marina del Golfo de Cádiz (Paytan et al., 1993; Mazurenko et al., 2002).

En el apartado de geoquímica elemental (tabla 7.4.1) se indicaba que las muestras de aragonito presentan un alto contenido en estroncio (7740 ppm) indicando también la influencia del agua marina en la precipitación (Savard et al., 1996; Peckmann et al., 2001; Mazzini et al., 2006).

Entre los valores obtenidos en las muestras de matriz calcítica (+2.0 a +3.2 ‰ V-SMOW), los más ligeros isotópicamente podrían estar relacionados con el mismo tipo de fluido que dio lugar a los cementos de aragonito, mientras que los valores más altos de  $\delta^{18}\text{O}$  nos estarían indicando la presencia de fluidos con composición diferente del agua marina.

Numerosos estudios realizados en hidratos de gas muestran que durante la formación del hidrato se produce un enriquecimiento de  $^{18}\text{O}$  en el fluido respecto la composición del agua original (Mazurenko et al., 2002; Mazurenko et al., 2003), siendo el enriquecimiento isotópico del hidrato de gas del agua marina de  $+3.0 \pm 0.1 \text{ ‰ V-SMOW}$  (Davidson et al., 1983; Suess et al., 1999). La mezcla de agua marina con agua procedente de la descomposición de los

hidratos de gas podría explicar los valores más positivos de las muestras de matriz carbonatada. La influencia de estos fluidos, de origen más profundo, se ve reflejada en el valor de relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenido para una de las muestras de matriz (0.710025) que ya se aleja con claridad del valor del agua marina (figura 7.10.1b).

El otro gran grupo de muestras (figura 7.6.1b) formado por las generaciones de cementos de calcita y las texturas peloidales, muestran una clara influencia de fluidos profundos en su formación. Estas muestras muestran valores muy altos de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  para sus fluidos parentales (superiores a +5.5 ‰ V-SMOW). Estos valores tan positivos tienen dos posibles explicaciones:

**a) fluidos formados a partir de hidratos de gas formados a su vez a partir de fluidos profundos asociados a volcanes de fango.**

Recientes análisis realizados en fluidos intersticiales asociados a volcanes de fango muestran valores de  $\delta^{18}\text{O}$  superiores a +6 ‰ V-SMOW, lo que indicaría que los hidratos de gas no se han formado a partir de agua marina (entre +0.5 y +1.5 ‰ V-SMOW) sino a partir de fluidos que circulan a través de los volcanes de fango (Mazurenko et al., 2001). Mazurenko et al. (2002) muestran valores que pueden llegar a alcanzar +9 ‰ V-SMOW en fluidos intersticiales obtenidos en sedimentos de volcanes de fango en el Golfo de Cádiz que podrían explicar los valores tan elevados obtenidos en las diferentes generaciones de cemento de calcita de las costras de Pen Duick. Estos fluidos profundos estarían asociados a la presencia de gas y hidrocarburos en profundidad.

**b) fluidos formados por procesos de deshidratación de minerales arcillosos.**

Numerosos autores apuntan como una posible fuente de fluidos profundos los relacionados con la transformación de minerales arcillosos, de modo especial el agua liberada durante la deshidratación implicada en la transformación de la esmectita a illita (Hensen et al., 2007; Dählmann y De Lange, 2003). Este proceso sucede a temperaturas que oscilan entre 60 y 150° C (Freed y Peacor, 1989; Chan y Kastner, 2000) y durante el mismo se produce un fraccionamiento entre la esmectita y el agua liberada de +10 ‰ V-SMOW (Sheppard y Gilg, 1996; Capuano, 1992). Si consideramos cómo valor medio de  $\delta^{18}\text{O}$  de la esmectita +20 ‰ V-SMOW, la composición isotópica de los fluidos liberados sería próxima a +10 ‰ V-SMOW. Este valor es parecido a los valores más elevados de  $\delta^{18}\text{O}$  encontrados para los cementos de calcita (generación microesparita, 1 y 2) y para las texturas peloidales.

Otro parámetro que nos indica la influencia de fluidos profundos durante la formación de los cementos de calcita (c1, c2 y c3) y de las texturas peloidales, es el elevado valor de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , siendo el valor medio 0.7113812, mucho más elevado que el del agua marina. Hensen et al. (2007), muestra valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  superiores a la composición del agua marina,

obtenidos en fluidos asociados al volcán de fango Capitán Arutyunov (parte central del Golfo de Cádiz). Estos valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más radiogénicos se interpretan como debidos a la interacción en profundidad de fluidos acuosos con materiales de la corteza continental. Esta hipótesis está soportada por la presencia de corteza continental cubierta por materiales del Mioceno de la Unidad Olistostrómica (unidad Alóctona del Guadalquivir) (González-Fernández et al., 2001; Medialdea et al., 2004; Zeyen et al., 2005).

### 7.6.2. Procesos que intervienen en la formación de las costras carbonáticas de Pen Duick.

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

a) **la presencia de morfologías framboidales.** Se han observado abundantes óxidos de Fe (goethita) (figura 7.4.3) que son relictos de sulfuros de Fe (pirita) y conservan las morfologías framboidales. Los framboides son una de las texturas más abundantes que presenta la pirita dentro de los sedimentos marinos recientes (Sweeney y Kaplan, 1973; Perry y Pedersen, 1993) en condiciones anóxicas (Ross y Degens, 1974; Wilkin et al., 1986; Suits y Wilkin, 1998). Se han realizado numerosos estudios sobre la relación de las morfologías framboidales con el proceso de sulfato-reducción bacteriana (Gontharet et al., 2007; Ritger et al., 1987, Hovland et al., 1987, Shapiro y Fricke, 2002). Algunos autores han postulado que los framboides pueden ser microorganismos fosilizados o bien, colonias bacterianas (Masaad, 1974), mientras que otros indican que pueden tener un origen inorgánico (Berner, 1969; Farrand, 1970; Sunagawa et al., 1971; Sweeney y Kaplan, 1973; Graham y Ohmoto, 1994). La formación de sulfuros (pirita) está controlada por la presencia de Fe y sulfato en el sedimento y por la presencia de materia orgánica que alimenta el proceso de BSR.

b) **la presencia de peloides.** Una de las características más importantes de estas muestras es la elevada presencia de texturas peloidales (figura 7.4.1). Durante mucho tiempo se ha discutido sobre el posible origen de los peloides ya que son uno de los principales constituyentes en los sedimentos carbonatados marinos tanto actuales como antiguos. Se les han atribuido diferentes orígenes: a) corresponden a granos micritizados (e.g. Bathurst, 1971), b) son intraclastos (e.g. Fahraeus et al, 1974), c) son precipitados (e.g. Macintyre, 1985) y d) son de origen microbiano (e.g. Chafetz, 1986; Reitner, 1993). En la actualidad se está observando la formación de peloides asociados a tapices bacterianos (e.g. Monty, 1976; Kazmierczak et al., 1996).

Chafetz (1986), mostró que la presencia de peloides estaba asociada a agrupaciones de bacterias y que los peloides podían ser agregados de bacterias calcificadas, rodeados de cementos de calcita. Riding et al. (2006) y Tomás (2007), proponen que estas fábricas son el resultado de la calcificación producida por bacterias heterótrofas, cómo es el caso de las sulfatoredutoras, al degradar materia orgánica situada entre el sedimento (figura 7.6.2a). El primer estadio (A) corresponde a la degradación de la materia orgánica por parte de las bacterias, lo que produce la calcificación de los agregados bacterianos que forman los núcleos de los peloides al precipitar cristales de calcita alrededor de los grupos de bacterias (B). Posteriormente, la descomposición de la m.o hace que se produzca una pérdida de masa y se generen poros entre los peloides, formando un armazón (C). Se produce la precipitación de cemento de microesparita en los poros, (D) se genera la fábrica de tipo grainstone peloidal.

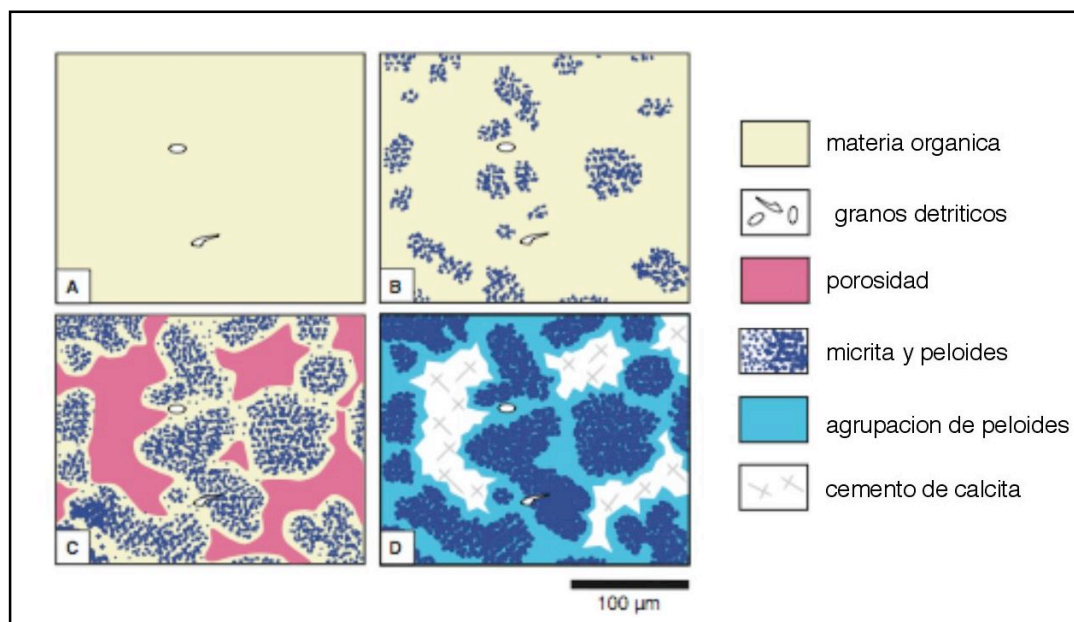


Figura 7.6.2a. Modelo sugerido por Riding y Tomás (2006) que muestra los diferentes estadios de formación de una fábrica microesparítica peloidal asociada a la degradación de materia orgánica.

El origen de los peloides es un tema controvertido ya que algunos autores todavía postulan para los mismos un posible origen inorgánico. En el caso que nos ocupa de las muestras de Pen Duick, se ha considerado que este tipo de texturas son el reflejo de actividad bacteriana.

En el apartado 8.6.1 de este capítulo puede verse como los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se pueden agrupar en tres grandes grupos (figura 7.6.2b-A) según los procesos que dieron lugar a los carbonatos.

- **Grupo A:** Formado por las generaciones de cemento de calcita (c1, c2 y c3) y las muestras de textura peloidal con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  positivos. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilan entre +4 y +22.9 ‰ V-PDB. Hasta el momento no se han publicado valores tan positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  en carbonatos en el Golfo de Cádiz. Solamente

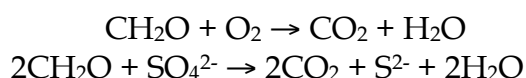


se han mostrado valores tan enriquecidos en  $^{13}\text{C}$  en la zona de Cascadia Basin (Greinert et al., 2001) y el margen de Perú (Thornburg y Suess, 1990) en carbonatos asociados a la presencia de hidratos de gas (figura 7.6.2b-B).

El único mecanismo que puede generar valores tan enriquecidos en  $^{13}\text{C}$  es el proceso de fermentación (metanogénesis bacteriana) de la materia orgánica que tiene como subproductos  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ . Este  $\text{CO}_2$  residual que presenta unos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  muy positivos (superiores a + 15 ‰ V-PDB) daría lugar a las generaciones de carbonato que forman el grupo A (Irwin et al., 1977; Sample y Kopf, 1995; Thornburg y Suess, 1990; Greinert et al., 2001). Estos valores estarían indicando que el  $\text{CO}_2$  implicado es de origen biogénico y, por tanto, el metano asociado sería también de origen biogénico.

- **Grupo B:** Formado por cemento c4 de calcita, texturas peloidales, matriz wackestone-packstone, componentes esqueléticos y sedimento interno. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilan entre -4 y +4 ‰ V-PDB, que podrían reflejar la influencia del DIC contenido en el agua marina. Estos valores corresponderían básicamente la precipitación de carbonato marino en equilibrio con agua oceánica (Tucker y Wright, 1990; Thornburg y Suess, 1990; Sample y Kopf, 1995), aunque los valores más positivos (cemento c4 de calcita) podrían reflejar todavía la influencia de  $\text{CO}_2$  generado por fermentación.

- **Grupo C:** Formado por texturas peloidales con valores negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ , generaciones de cemento de aragonito (a1, a2 y a3) y algunas muestras de matriz wackestone-packstone. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilan entre -29 y -8 ‰ V-PDB. Estos valores indican la influencia de procesos de BSR y oxidación de materia orgánica (Irwin et al., 1977; Thornburg y Suess, 1990). Sample y Kopf (1995) presentan valores superiores a -26 ‰ V-PDB en carbonatos de la zona de Cascadia Basin asociados a procesos de BSR y oxidación de la materia orgánica. Los procesos de oxidación de la materia orgánica y BSR siguen las siguientes fórmulas respectivamente (Irwin et al., 1977):



El proceso de BSR está producido por bacterias heterótrofas que necesitan compuestos del carbono (materia orgánica,  $\text{CH}_4$ ) como donadores de electrones para comenzar la BSR. Este

proceso está condicionado por la presencia de materia orgánica y sulfato en el medio. La  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_2$  resultante de estos procesos, a pesar de un pequeño fraccionamiento asociado a la actividad bacteriana, mantiene el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de la materia orgánica inicial, por lo que puede llegar a alcanzar valores inferiores a  $-20$  ‰ V-PDB (Tucker y Wright, 1990).

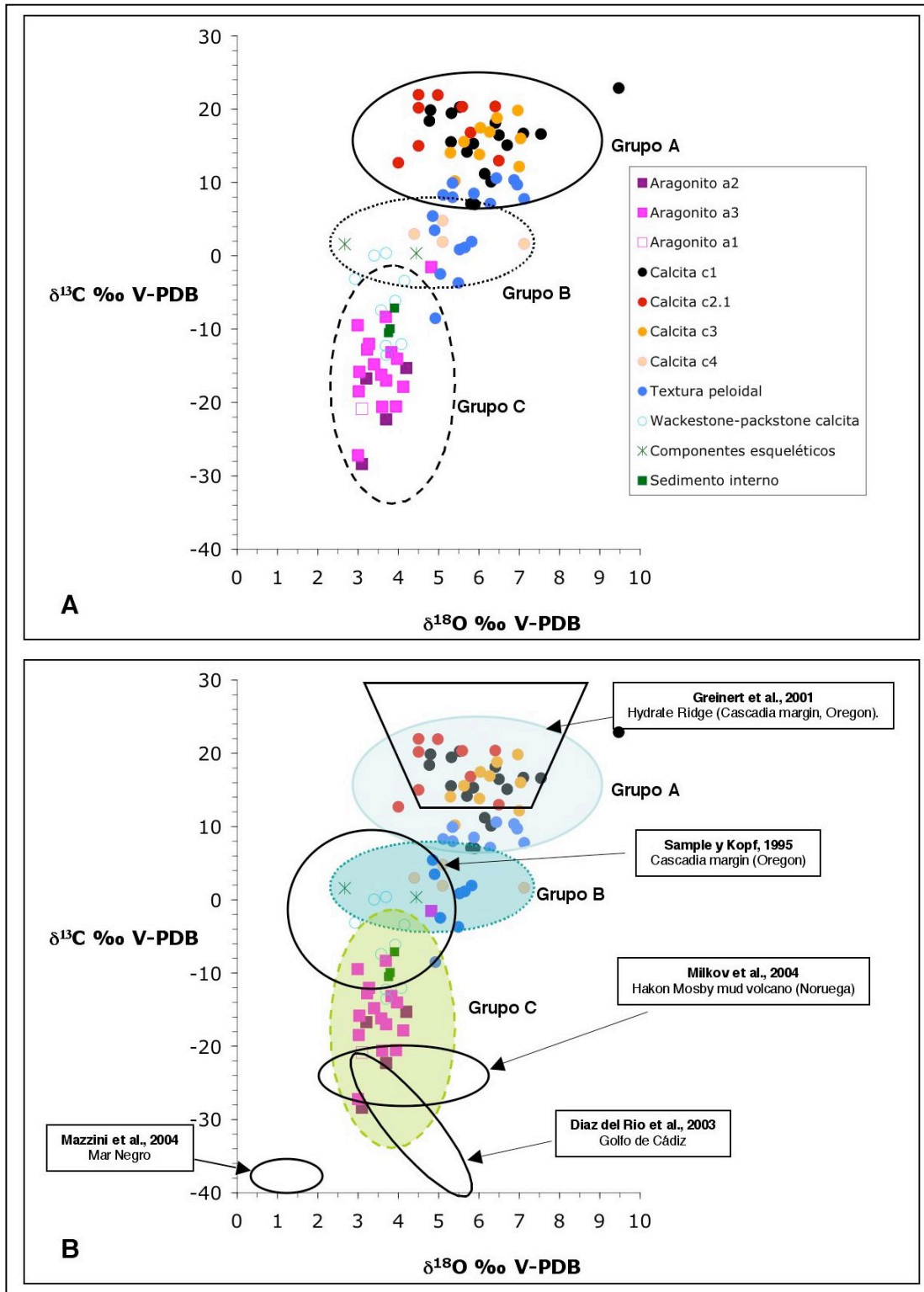


Figura 7.6.2b. Esquema mostrando los diferentes grupos de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y las litologías asociadas. Dibujo A: valores obtenidos en las costras carbonáticas de Pen Duick; Dibujo B:

Síntesis de valores publicados sobre carbonatos asociados a la presencia de metano en diferentes localizaciones. Ver explicación en el texto.

Si analizamos de forma detallada el proceso de sellado de la porosidad asociado a los grupos A y B (antes mencionados, figura 7.6.2b) de calcita, se observa una tendencia que va desde valores muy positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  (+20 ‰ V-PDB) hasta valores poco enriquecidos (+1.9 ‰ V-PDB). Esta variación puede ser debida a diferentes causas (figura 7.6.2c):

- El incremento en  $^{13}\text{C}$  durante el tránsito de generación c1 a c2 de calcita podría ser explicado por el efecto Rayleigh dentro de un sistema prácticamente cerrado dónde no hay aporte de  $\text{CO}_2$  exterior, y el  $\text{CO}_2$  residual se va enriqueciendo cada vez más en  $^{13}\text{C}$ .

- El cambio a valores más empobrecidos en  $^{13}\text{C}$  en el tránsito de generación c2 a c3 de calcita podría ser explicado de dos formas:

- aporte de  $\text{CO}_2$  residual con una composición más ligera generado durante el proceso de fermentación de una materia orgánica de diferente naturaleza a la implicada en la generación del cemento c2 de calcita.

- aporte de  $\text{CH}_4$  dentro de la porosidad y posterior oxidación de  $\text{CO}_2$ . Este  $\text{CO}_2$  siempre tendrá una composición isotópica más ligera que el  $\text{CO}_2$  producido durante la fermentación. En este caso, el origen del metano podría ser tanto termogénico como biogénico.

- **Tránsito de generación c3 a c4 de calcita.** Los valores del cemento c4 ( $\delta^{13}\text{C}$  entre +1.7 y +4.8 ‰ V-PDB) indican que este cemento de calcita pudo haber precipitado en equilibrio con el agua marina aunque los valores más altos de  $\delta^{13}\text{C}$  todavía parecen indicar cierta influencia de  $\text{CO}_2$  asociado a fermentación.

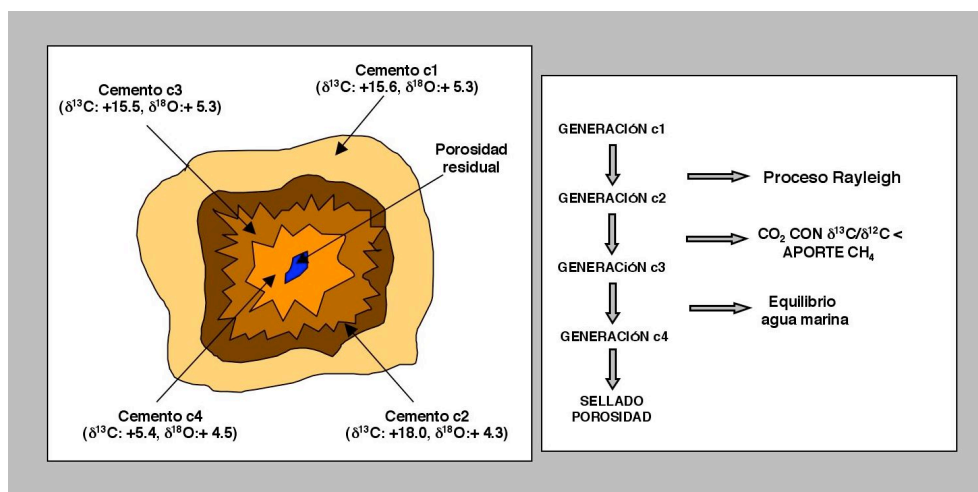


Figura 7.6.2c. Esquema que muestra la evolución del proceso de sellado de la porosidad por las generaciones de cemento de calcita. Los valores isotópicos presentados corresponden a los

valores medios de  $\delta^{13}\text{C}$  V-PDB y  $\delta^{18}\text{O}$  V-SMOW. (AOM): oxidación anaeróbica de metano, (BSR) sulfato-reducción bacteriana. Ver explicación en el texto.

### 7.6.2.1. Formación de barita diagenética.

Otra evidencia de la existencia de sulfato-reducción bacteriana, y por tanto el origen bacteriano de estos carbonatos, es la presencia de barita junto con óxidos de hierro (pirita) asociada a los mismos. Durante el proceso de sulfato-reducción, las bacterias metabolizan preferentemente el isótopo ligero  $^{32}\text{S}$  del sulfato (Mizutani y Rafter, 1973; McCready y Krause, 1980) y por tanto, el sulfato residual de BSR se va enriqueciendo en el isótopo pesado  $^{34}\text{S}$  (Goldhaber y Kaplan, 1980) siguiendo un modelo de Rayleigh. En la tabla 7.5.2 se muestran los elevados valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras de barita. Estos valores se alejan mucho del valor del sulfato marino ( $\delta^{34}\text{S}$  :+20.3 ‰ V-CDT,  $\delta^{18}\text{O}$  :+9.7 ‰ V-SMOW, Aharon y Fu, 2000) por lo que no puede tratarse de baritas autigénicas que precipitan en la columna de agua a partir del sulfato marino. En el capítulo 6, se describe de forma más detallada el origen y proceso de formación de estas baritas junto con la posible fuente de Ba. Algunos autores proponen la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  como parámetro para conocer el origen del sulfato de las baritas. La figura 7.6.2d muestra como las baritas obtenidas a partir de las costras de Pen Duick presentan valores de  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  que oscilan entre 2.1 y 5.2. Inicialmente, algunos autores proponían 4 como el valor típico para la 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. Concretamente, Greinert et al. (2002) presenta una relación de 2.1 en baritas del mar de Okhotsk, atribuyendo esta disminución en la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$ , a procesos de fraccionamiento isotópico relacionados con la sulfato-reducción bacteriana que generan un sulfato residual con unas elevadas  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ .

El rango de valores obtenidos en las baritas de Pen Duick se puede interpretar como variaciones de la composición isotópica del sulfato debidas a diferentes procesos de equilibrio isotópico entre el agua marina y fluidos a alta temperatura, o bien, al fraccionamiento biogénico producido durante la sulfato-reducción. En este escenario, la posibilidad de interacción de fluidos a alta temperatura queda descartada por lo que queda, como principal opción, el fraccionamiento bacteriano en la precipitación de estas baritas. La muestra de barita (PD-047B-1) con un valor de 5.1 en la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$ , estaría fuera del rango de valores anteriormente descrito para el proceso de BSR ya que el  $\epsilon^{18}\text{O}$  no es tan marcado como en las otras muestras. Mizutani y Rafter (1969), ya describían baritas con este comportamiento y en algunos experimentos de laboratorio habían observado que la composición isotópica del oxígeno del sulfato estaba influenciada por intercambio isotópico (Mizutani y Rafter, 1973). Se sabe que existe un proceso de intercambio isotópico entre el oxígeno del sulfato del agua marina a temperatura del fondo marino pero es extremadamente lento y no podría explicar valores tan bajos de  $\delta^{18}\text{O}$ . 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 causa 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 tan elevados de  $\delta^{34}\text{S}$  ( $>+70$  ‰ V-CDT) también son indicativos de que la precipitación 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  $^{34}\text{S}$  siguiendo un modelo de Rayleigh (Greinert et al., 2002; Derkachev et al., 2000; Torres et al., 1996b).

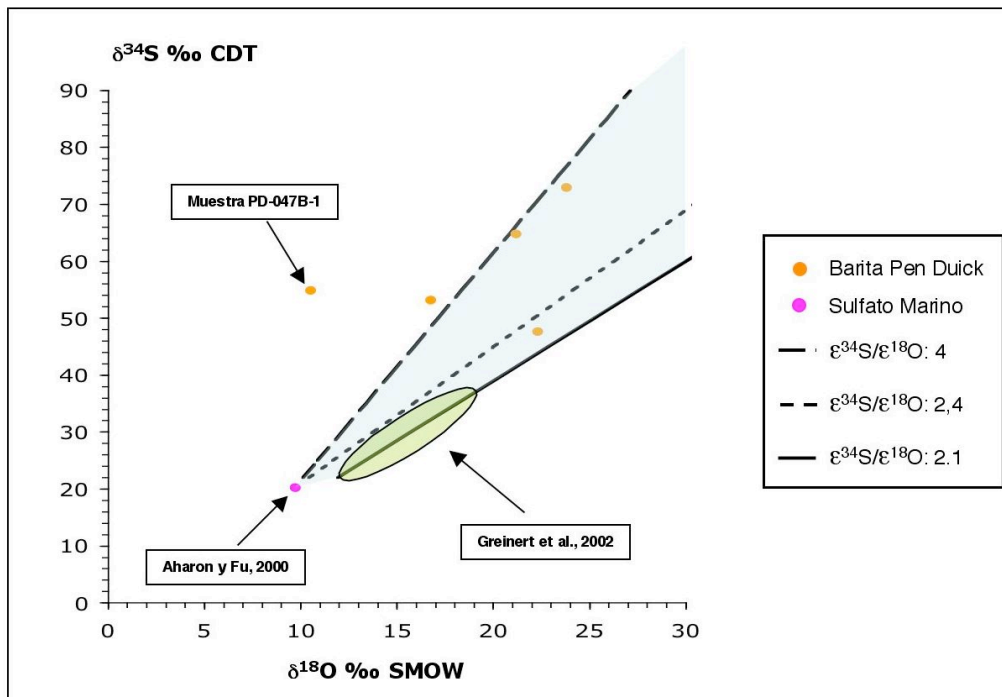


Figura 7.6.2d. Esquema mostrando los diferentes grupos de valores de la relación  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  obtenidos en las muestras de barita de las costras carbonáticas de Pen Duick. El  $\epsilon^{34}\text{S}$  (enriquecimiento) se ha calculado mediante  $\epsilon^{34}\text{S}_{\text{barita Pen Duick}} - \epsilon^{34}\text{S}_{\text{sulfato marino}}$  (Aharon y Fu, 2000). La zona sombreada de color azul corresponde al área comprendida por las muestras con el valor  $\epsilon^{34}\text{S}/\epsilon^{18}\text{O}$  que oscila entre 4 y 2.1. Ver explicación texto.

### 7.6.3. Estadios de formación de las costras carbonáticas de Pen Duick. Secuencia paragenética.

En este apartado se acotan las edades obtenidas a partir de las observaciones micropaleontológicas y las dataciones U/Th, la secuencia paragenética y los diferentes estadios de formación.

#### 7.6.3.1. Datación de las muestras.

La presencia de ejemplares de *Globorotalia truncatulinoides* (ver capítulo 7.4.1.2) indica una edad Pleistoceno ya que usualmente este taxón es utilizado para definir el límite Plioceno-Pleistoceno (figura 7.10.3.1a). Aparece en la subzona Pt1 (rango cronoestratigráfico C1n) desde hace 1.77 Ma hasta la actualidad (Srinivasan y Kenett, 1981; Berggren et al., 1995).

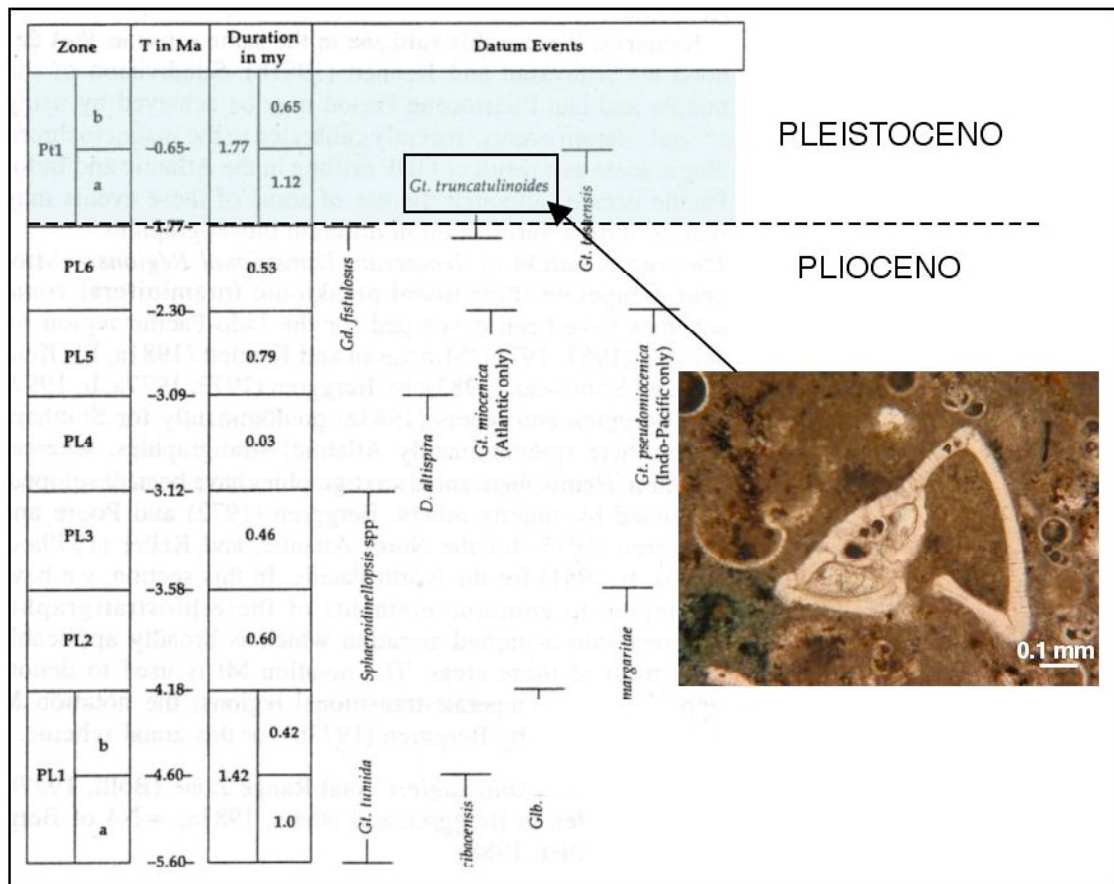


Figura 7.6.3.1a. Esquema mostrando las diferentes zonas definidas a partir de los foraminíferos planctónicos característicos en los periodos Plioceno-Pleistoceno (modificado de Berggren et al., 1995).

Los datos radiométricos obtenidos de las diferentes micromuestras de carbonato (tabla 7.5.4) oscilan entre 204 y 21 Ka BP. Esta dispersión de las edades podría deberse a un proceso de formación multi-episódico aunque para precisarlo es necesario disponer de más dataciones, sobretodo de la generación a3 de aragonito. La escasez de algunas generaciones de cemento no nos ha permitido acotar el límite superior de edad, por lo que se puede afirmar que la



formación de estas costras fue hace 204 Ka BP (Pleistoceno Medio) y que posiblemente acabaron de formarse, tal como ahora las vemos, posteriormente a 21 Ka BP (Pleistoceno Superior).

Si situamos las edades radiométricas obtenidas sobre un diagrama temporal donde se muestran los periodos glaciales e interglaciales (figura 7.6.3.1b) se observa que las dataciones más antiguas obtenidas correspondientes a las texturas peloidales de las costras, están situadas en los periodos MIS 5e (entre 128 y 110 Ka BP) y MIS 7 (entre 245 y 186 Ka BP) correspondientes a periodos interglaciales en los que se produce un aumento de la temperatura del fondo marino que puede causar la disminución de la zona de estabilidad de los hidratos de gas (GHSZ) provocando su desestabilización, y la consiguiente circulación de fluido en el sistema (Milkov y Sassen, 2003). Las otras dos edades obtenidas  $85.9 \pm 12.5$  Ka BP y  $74.2 \pm 6.8$  Ka BP) coinciden con un periodo de nivel del mar más bajo que en la actualidad, lo que podría haber producido el mismo efecto que para los periodos interglaciales.

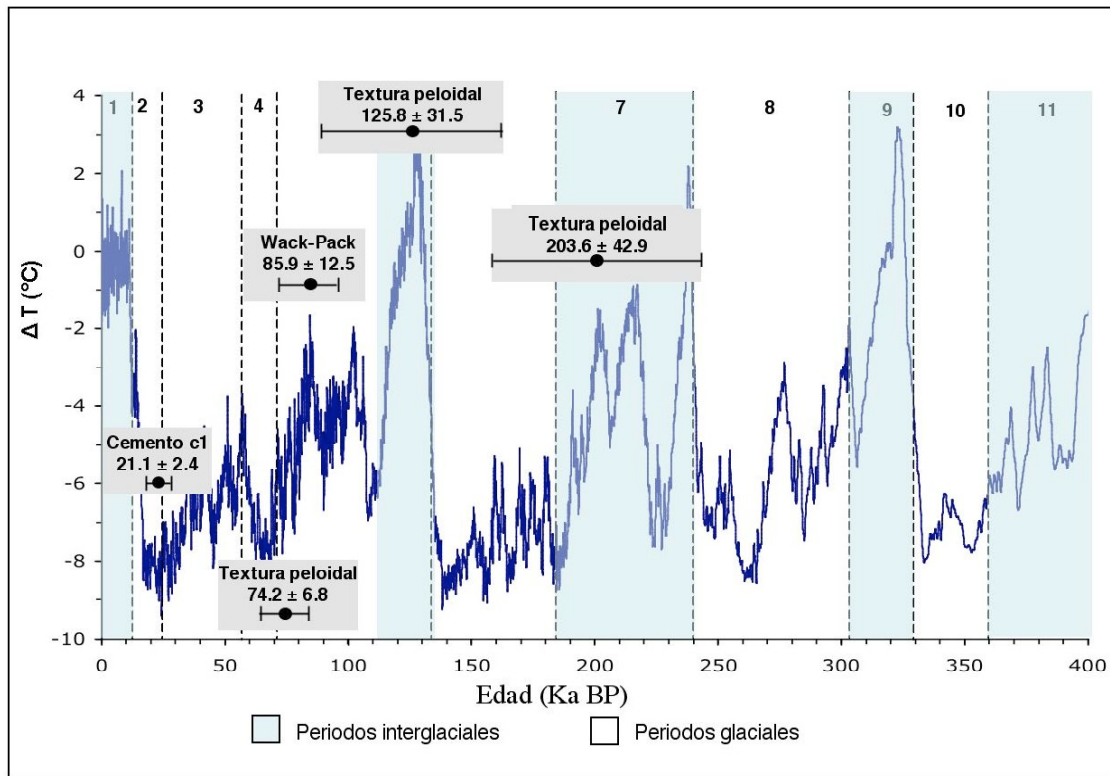


Figura 7.6.3.1b. Diagrama mostrando las edades radiométricas obtenidas en las diferentes generaciones de cementos de calcita y matriz de las costras carbonáticas de Pen Duick. Las edades se han situado sobre una gráfica que muestra las variaciones de temperatura durante los últimos 400 Ka BP. La gráfica 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).

La datación más moderna obtenida en estas muestras corresponde a la generación de cemento c1 de calcita con un valor de  $21.1 \pm 2.4$  Ka BP. Esta edad nos indica que su formación se produjo durante el Último Máximo Glacial (LGM) cuando el nivel del océano atlántico estaba 120 m por debajo del nivel actual. Aunque una disminución de 100m del nivel del mar no es suficiente



para una liberación masiva de metano debido a la desestabilización de la GHSZ (Milkov y Sassen, 2003) durante este periodo es posible que se produjeran emisiones locales que fueron las responsables de la generación de esos cementos.

### **7.6.3.2. Procesos, ambientes y estadios diagenéticos de las costras carbonáticas de Pen Duick. Marco temporal.**

Al estudiar la secuencia paragenética de las costras carbonáticas de Pen Duick se observa la presencia de dos escenarios o ambientes diagenéticos (figura 7.6.3.2a). A pesar de que no existen suficientes dataciones U/Th de las generaciones de cementos hay indicios petrográficos (relaciones entre los cementos de calcita y aragonito, 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 de forma multiepisódica. Se han definido cinco estadios temporales de formación de las mismas teniendo en cuenta las generaciones de cementos observadas, sus respectivas relaciones petrográficas, sus valores isotópicos y las dataciones realizadas. Dichos estadios tienen lugar en dos zonas geoquímicas diferentes.

#### **7.6.3.2.1 Diagénesis en la 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. La ausencia de granos detríticos en las texturas peloidales indica que la precipitación de carbonato se produjo entre biomasa bacteriana, que impide la mezcla con aportes de detríticos (Mazzini et al., 2006). La actividad bacteriana en este estadio se identifica por la presencia de las texturas peloidales y por valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que sugieren procesos de BSR y oxidación de la materia orgánica.

El carbonato presente muestra valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que oscilan entre +0.1 y -28.4 ‰ V-PDB y,  $\delta^{18}\text{O}$  entre +0.8 y +4.6 ‰ V-SMOW. La señal isotópica del carbono nos indica que el proceso de sulfato reducción bacteriana BSR y la oxidación anaeróbica de la materia orgánica son los mecanismos principales de generación de  $\text{CO}_2$  a partir del que precipita el carbonato. Los fluidos circulantes en este ambiente presentan valores V-SMOW superiores a +1.5 ‰, lo que confirma que además de la influencia marina dominante, hay mezcla con fluidos de composición diferente, en este caso relacionados con la descomposición de los hidratos de gas. El valor medio 0.709250 de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el carbonato confirma la clara dominancia del agua marina en esta zona.

El material más antiguo, que correspondería al momento inicial de las costras estudiadas se produce, dentro de la zona de sulfato reducción bacteriana, corresponde a la matriz cementada con textura wackestone-packstone cercana a la interfase agua sedimento. Esta matriz, con fuerte

influencia de agua marina, está afectada por procesos de bioerosión, en cuyas cavidades se produce la precipitación de los cementos de aragonito a1 y a3 asociadas a la BSR y a la oxidación de m.o. Esta secuencia paragenética es la que siguen la costras denominadas de Tipo 1 marcada con líneas rojas en la figura 7.6.3.2a. La presencia del aragonito indica que en el ambiente existía una gran cantidad de sulfato que inhibía 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 7.6.3.3-II). Con posterioridad precipitan los sulfuros (pirita) y la barita. 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 del oxígeno de la parte óxica a la anóxica (Gingras et al., 2004).

La mayor parte de las costras de Pen Duick muestran, no obstante, la siguiente secuencia paragenética, denominada Tipo 2 (marcada con líneas azules en la figura 7.6.3.2a):

-cementación del fango carbonatado original en equilibrio con el DIC disuelto en el agua marina con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre +0.1 y -13.5 ‰ V-PDB y valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre +2.0 y +3.1 V-SMOW. Presenta un elevado grado de bioerosión que será rellenada con posterioridad por texturas peloidales.

-Formación de texturas peloidales. Muestran valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -8.5 y -3.7 ‰ V-PDB y valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre +4.0 y +4.6 V-SMOW. Los procesos de BSR y oxidación de la m.o son todavía dominantes en la precipitación de los carbonatos, aunque se empieza a notar la influencia de fluidos con composición distinta a la del agua de mar, procedentes de la descomposición de los hidratos de gas.

-Formación de las generaciones de cementos de aragonito a1 y a3, dentro de estructuras de bioerosión que afectan a las texturas peloidales. Tienen valores isotópicos parecidos a los anteriores, variando la  $\delta^{13}\text{C}$  entre -28.4 y -15.3 ‰ V-PDB y la  $\delta^{18}\text{O}$  entre +0.8 y +2.6 V-SMOW.

Dentro de esta zona se dan lugar los siguientes estadios diagenéticos:

- Estadio diagenético I, corresponde al inicio de la formación de las costras carbonáticas, incluyendo la cementación de la matriz y la formación de las texturas peloidales (figura 7.6.3.2b-I). Se han obtenido edades U-Th con valores de 85.9 ka BP y 74.2 Ka BP que coinciden con el MIS 5a-d (periodo glacial), aunque se han datado algunas muestras en las que no aparecen las texturas wackestone-packstone correspondientes a los periodos interglaciales MIS 5e y MIS 7.

- Estadio diagenético II, se produce la precipitación de las generaciones de cementos aragoníticos a1, a2 y a3 (figura 7.6.3.2b-II). Este estadio muestra las condiciones iniciales de enterramiento donde el proceso de

fermentación de la m.o empieza bajo la influencia de fluidos asociados a la desestabilización de los hidratos de gas.

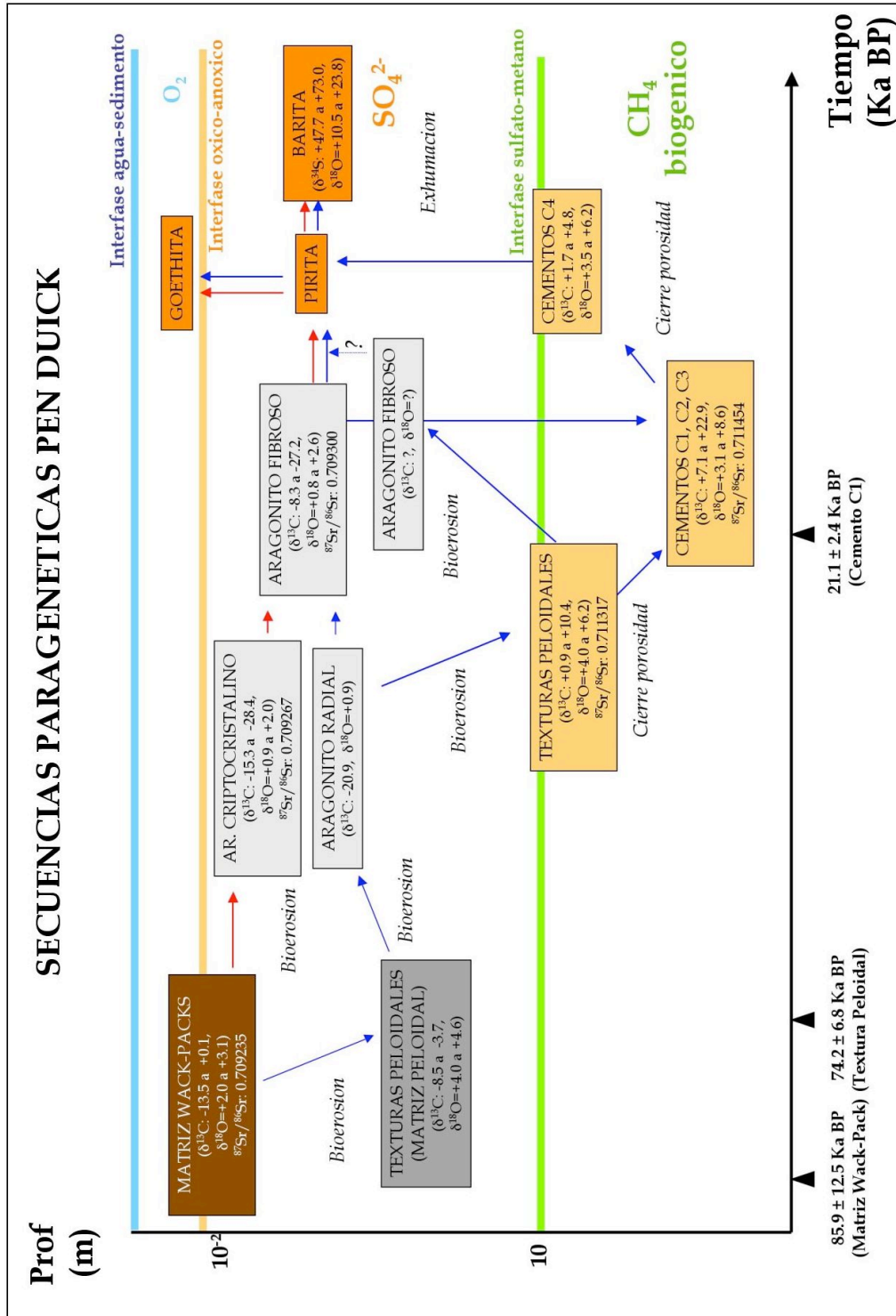


Figura 7.6.3.2a. Esquema mostrando las diferentes etapas de las dos secuencias paragenéticas descritas. Las líneas de color rojo corresponden a la secuencia paragenética de las costras Tipo 1 y las líneas azules a la secuencia paragenética de las costras Tipo 2. Los valores de  $\delta^{18}O$  corresponden a los del fluido parental (V-SMOW) (ver explicación texto).

### 7.6.3.2.2. Diagénesis en la zona de metanogénesis bacteriana

Esta zona se sitúa por debajo de la zona rica en sulfato con un espesor entre unas decenas de cm y varias decenas de metros (Irwin et al., 1977) (figura 7.6.3.2a). El proceso de enterramiento pudo ser debido a la propia actividad del volcán de fango Gemini que generó coladas de fango que aumentaron la columna de sedimento de la zona. Se caracteriza por la ausencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  disuelto y por la presencia de  $\text{CO}_2$  generado por metanogénesis, que constituye la actividad bacteriana dominante. El proceso de fermentación empieza cuando la BSR deja de actuar y existe cantidad de m.o suficiente en el medio (Irwin et al., 1977). La parada del proceso de BSR puede ser explicada por la ausencia o agotamiento de sulfato marino y de la materia orgánica dentro del medio o bien por el exceso de  $\text{H}_2\text{S}$ , que puede inhibir la actividad bacteriana.

Este ambiente se caracteriza, además, por la presencia de fluidos enriquecidos en  $^{18}\text{O}$ , procedentes de la descomposición de hidratos de gas, formados a partir de fluidos profundos (ver apartado 7.6.1). La descomposición de los hidratos de gas se originó al desplazarse el límite GHSZ y modificar las condiciones P y T. Sus carbonatos están caracterizados por  $\delta^{13}\text{C}$  superiores a +10 ‰ V-PDB y  $\delta^{18}\text{O}$  entre +3.1 y +8.6 ‰ V-SMOW. Los valores tan enriquecidos en  $^{13}\text{C}$  corresponden a  $\text{CO}_2$  residual generado durante la fermentación de la m.o. Los altos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  indican, a su vez, la presencia de fluidos profundos asociados a la desestabilización de hidratos de gas. Otro parámetro que indica la presencia de fluidos profundos en este escenario son los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (valor medio 0.711386) alejados del valor del agua marina (0.709175).

La formación de las costras continúa en la zona de metanogénesis del siguiente modo:

-Formación de nuevas texturas peloidales; Caracterizadas por  $\delta^{13}\text{C}$  más positivas (entre +0.9 y +10.4 ‰ V-CDT) y  $\delta^{18}\text{O}$  entre +4.0 y +6.2 ‰ V-SMOW. Se encuentran, en algunas ocasiones, rellenando porosidad de bioerosión que afecta a las generaciones a1 y a3 de aragonito. Los valores menos enriquecidos en  $^{18}\text{O}$  indican, todavía, la influencia de carbono marino. En algunas muestras se ha observado una última generación de aragonito rellenando cavidades de bioerosión en las texturas peloidales. No se ha podido obtener datos isotópicos de este aragonito y no queda clara su relación temporal con la generación a3 de aragonito.

-Formación de las generaciones de cementos de calcita c1, c2 y c3. Se disponen frecuentemente sellando la porosidad residual de las costras. Se encuentran asociadas a las texturas peloidales anteriores y al aragonito a3. Es en estas generaciones donde se han observado los valores más enriquecidos en  $^{13}\text{C}$ .

-Formación de la generación c4 de calcita. Es la última generación de cemento de calcita presente en las costras. Presenta valores de  $\delta^{13}\text{C}$  menos enriquecidos en  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ : +2.5 ‰ V-PDB) que las generaciones anteriores, indicando mezcla de agua marina con la señal metanogénica.

-Formación de sulfuros y barita. Constituye la última fase de precipitación dentro de la secuencia paragenética de las costras carbonáticas de Pen Duick. Está asociada al proceso de exhumación de las costras y ocurre en la zona cercana a la interfase agua-sedimento. En estos momentos el sistema se encuentra casi cerrado respecto del sulfato y la circulación de fluidos es mínima debido al avanzado estado de cementación.

En esta zona se producen los siguientes tres estadios diagenéticos:

- Estadio diagenético III, caracterizado por la formación de las nuevas texturas peloidales y a las generaciones de calcita c1, c2, c3 (figura 7.6.3.2b-III). Este estadio coincidió, probablemente, con los últimos estadios del MIS 3 con los primeros estadios del MIS2. Posiblemente la precipitación de la generación c4 indica el comienzo de la etapa de exhumación de las costras. Este estadio tuvo lugar durante el MIS 2 y probablemente el Holoceno, aunque no se puede precisar debido a la ausencia de suficientes datos radiométricos.

- Estadio diagenético IV, se produce la precipitación de los cementos finales de aragonito, de los que debido a su pequeño tamaño no se tiene información isotópica ni radiométrica, de los óxidos de hierro y de la barita (figura 7.6.3.2b-IV). Los procesos implicados son, de nuevo, la BSR y la oxidación anaeróbica de la materia orgánica. La presencia del aragonito confirma que en el ambiente existe, de nuevo, una cantidad significativa de sulfato que inhibe la precipitación de calcita (Burton, 1993; Savard et al., 1996; Naehr et al., 2007) y que se produjo cerca de la interfase agua-sedimento sometido a una fuerte influencia de agua marina. En este estadio la porosidad residual está completamente cerrada, impidiendo la entrada de sulfato al sistema. Este hecho hace que la precipitación de la barita se produzca en un ambiente cerrado o semi-cerrado a partir de sulfato residual. Este estadio, datado en base a su contenido en foraminíferos, tuvo lugar durante el Holoceno aunque no tenemos datos radiométricos para confirmarlo.

- Estadio diagenético V, finalmente se produce la exhumación de las costras carbonáticas y la posterior colonización y bioerosión de las mismas por organismos epifaunicos durante épocas recientes (figura 7.6.3.2b-V).

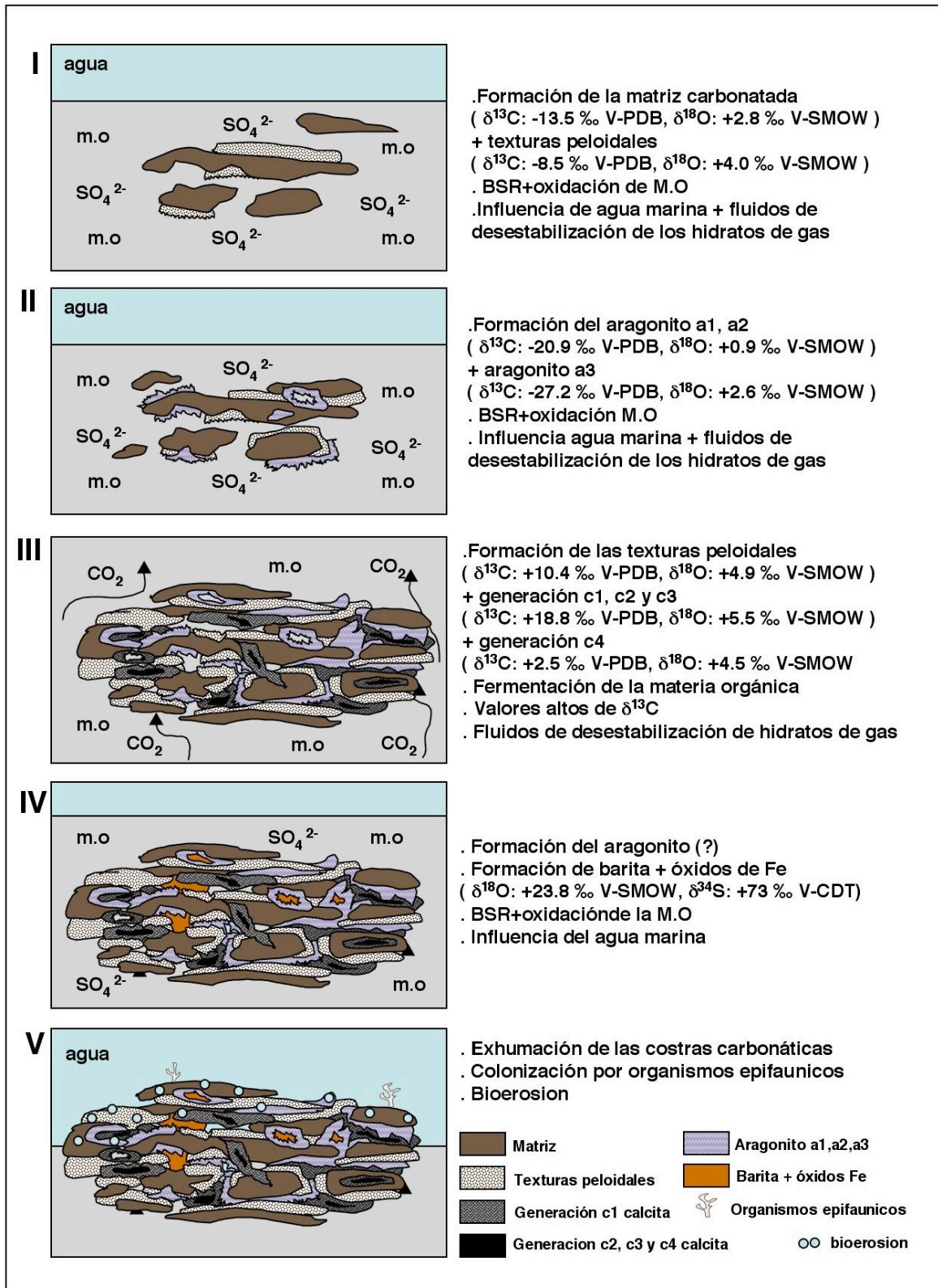


Figura 7.6.3.2b. Modelo esquemático mostrando los diferentes estadios de formación de las costras carbonáticas Tipo 2 de Pen Duick. BSR: sulfato-reducción bacteriana, AOM: oxidación anaeróbica de metano. Ver explicación texto.



## 7.7. Conclusiones capítulo 7.

Las costras carbonáticas de Pen Duick presentan morfologías y tamaños variables con una gran presencia de organismos incrustantes y estructuras de bioerosión. Los principales minerales que forman las costras son calcita con bajo contenido en magnesio y aragonito, y como minerales accesorios aparecen el cuarzo, dolomita y barita. Esta agrupación de minerales es una de las principales asociaciones mineralógicas presentes en carbonatos marinos autigénicos.

Los principales productos diagenéticos identificados en estas muestras son cuatro generaciones de cementos de calcita, tres generaciones de cementos de aragonito, barita y óxidos de hierro. Por otro lado, la presencia de texturas peloidales y morfologías framboidales de los óxidos de hierro nos indica la influencia de actividad bacteriana durante la formación de las costras.

El amplio rango de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  observado (desde  $-28.4$  a  $+22.9$  ‰ V-PDB) implica la influencia de diferentes fuentes de carbono durante la formación. El principal proceso biogeoquímico que tuvo lugar fue la descomposición de la materia orgánica (fermentación), aunque también se han encontrado evidencias isotópicas de procesos de sulfato-reducción bacteriana y oxidación de la materia orgánica durante los estadios iniciales y finales de formación de las costras. Los valores tan positivos de  $\delta^{13}\text{C}$ , superiores a  $+8$  ‰ V-PDB indican claramente que el origen del  $\text{CO}_2$  era biogénico asociado a la fermentación. En estas muestras no se ha observado la señal isotópica de la oxidación anaeróbica del metano, indicando que no ha sido necesaria la presencia de metano en ninguna de las etapas del proceso de formación de estas costras.

Se observa la influencia de diferentes fluidos parentales en la formación de las costras carbonáticas de Pen Duick. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  superiores a  $+1.5$  ‰ V-SMOW indican la presencia de fluidos con una composición isotópica diferente a la del agua marina. La desestabilización de hidratos de gas formados a partir de agua marina o a partir de fluidos más profundos son las principales fuentes de fluidos parentales relacionados con la formación de las costras, aunque es de notar la influencia del agua marina en los estadios iniciales y finales de formación de las costras.

Los valores tan elevados de  $\delta^{34}\text{S}$  (superiores a  $+40$  ‰ V-CDT) de las baritas indican que en los estadios finales de la formación de las costras, el sistema estaba cerrado o casi cerrado a la entrada de sulfato externo. En estas etapas la mayoría de la porosidad existente ya estaría sellada.

A partir del contenido en foraminíferos planctónicos de las muestras y de las edades radiométricas obtenidas, se puede afirmar que la formación de las costras comenzó en el Pleistoceno medio y se prolongó posiblemente hasta el Holoceno. El conjunto de edades radiométricas, de 204 a 21 Ka BP) parece indicar que el proceso de formación de las mismas fue multi-episódico a lo largo del tiempo, aunque debido a la imposibilidad de obtener muestras de

algunas de las generaciones de carbonato, no ha sido posible confirmar este hecho.

La formación de las costras tuvo lugar durante los periodos interglaciales MIS 7 y MIS 5e, y estuvo relacionada con el aumento de temperatura del fondo marino, hecho que causó la desestabilización de los hidratos de gas y la circulación de fluidos a través del sedimento. Durante los periodos glaciales MIS 5a-d y MIS 2 estuvo asociada a una disminución del nivel del mar que pudo producir desestabilizaciones puntuales de hidratos de gas responsables de la formación de los cementos de calcita c1.

A partir de las observaciones petrológicas, de datos geoquímicos y de las dataciones realizadas, se han definido cinco estadios en el proceso de formación de las costras carbonáticas de Pen Duick. Los estadios iniciales y finales se producen cerca de la interfase agua-sedimento, pero la mayor parte de la formación de las costras se produce en profundidad debido a procesos de enterramiento posiblemente asociados con la actividad del sistema de volcanes de fango El Arraiche.

Dentro de la dinámica de los sistemas de volcanes de fango, las costras carbonáticas de Pen Duick son el reflejo de la influencia de procesos locales dentro de estos sistemas, ya que, su formación está condicionada por: presencia de materia orgánica en el medio, presencia de hidratos de gas y su desestabilización, emisiones de los volcanes de fango, actividad bacteriana, etc.... Todo ello indica que su formación no está condicionada por el contexto geológico dónde se encuentran los volcanes de fango (márgenes activos o pasivos) sino por la dinámica y características locales del sistema de volcanes de fango.