

# **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 8. Discusión y conclusiones finales.*

## 8. Discusión y conclusiones finales.

En este capítulo se resume toda la información obtenida en el estudio de las tres áreas analizadas (Montículos de fango de la zona de Diasom, Bosta y Escarpe Pen Duick) con objeto de determinar si hay procesos bioquímicos que se repiten en la formación de los diferentes tipos de carbonato. A partir de los procesos y de los fluidos implicados, se esbozará una posible distribución espacial de cada carbonato dentro de los ambientes diagenéticos definidos en cada área de estudio.

A continuación se muestran las principales conclusiones alcanzadas en el análisis de los carbonatos del Golfo de Cádiz intentando alcanzar los objetivos propuestos en el inicio de la tesis.

Por último, se definen posibles de futuros trabajos para dar solución a algunos aspectos que han quedado pendientes en la presente tesis.

### 8.1. Procesos bioquímicos implicados en la formación de los carbonatos del Golfo de Cádiz.

Después de caracterizar los procesos implicados en la formación de cada tipo de carbonato en las tres áreas de estudio, se constata la existencia de procesos bioquímicos que se repiten.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de todas las muestras de carbonatos analizadas en las tres áreas del Golfo de Cádiz muestran un rango de valores entre +22.9 y -48.3 ‰ V-PDB (figura 8.1). Este amplio rango se debe a la intervención de los siguientes procesos bioquímicos:

**-Fermentación de m.o:** Solamente se ha detectado en las costras carbonáticas de Pen Duick. Durante el proceso de fermentación (metanogénesis) se produce metano biogénico muy fuertemente empobrecido de  $^{13}\text{C}$ , y  $\text{CO}_2$  residual muy enriquecido en  $^{13}\text{C}$ . Este  $\text{CO}_2$  residual es el que se encuentra implicado en la formación de las costras de Pen Duick.

**-Sulfato-reducción bacteriana (BSR):** Está implicada en la formación de todos los carbonatos estudiados en el Golfo de Cádiz. El proceso de BSR puede utilizar como catalizador la materia orgánica presente en el medio, o bien metano que circula ente el sedimento y que es oxidado mediante el proceso de AOM.

En el caso de las costras de Pen Duick, la mayor parte de las costras de Bosta y en la mayoría de concreciones de HMC del montículo de fango Arcos, podemos suponer que el proceso de BSR está asociado a la oxidación de materia orgánica y no es necesaria la circulación de metano en el medio intersticial para que se produzca la precipitación de carbonato.

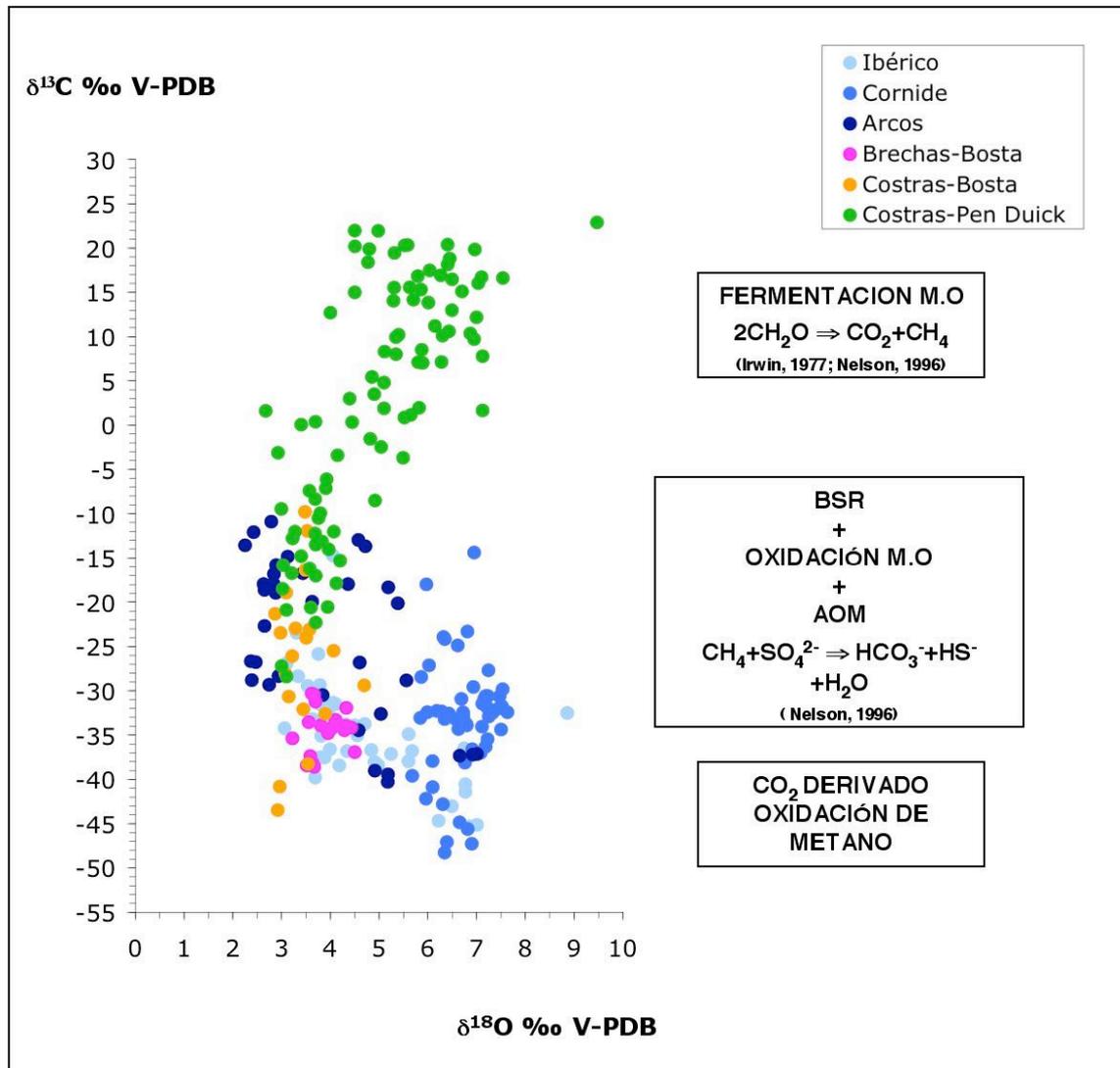


Figura 8.1. Composiciones isotópicas de carbono y oxígeno de la totalidad de carbonatos analizados del Golfo de Cádiz. En la parte derecha de la figura se han situado los procesos bioquímicos implicados en la formación de los diferentes carbonatos. El límite entre los procesos no es fijo sino que corresponde a franjas de valores. Esto se debe a que se pueden producir interacciones entre varios procesos que frecuentemente están acoplados

**-Oxidación anaeróbica de metano (AOM):** en la mayoría de concreciones formadas por dolomita y dolomita ferruginosa de las concreciones del montículo de fango Ibérico y Cornide, junto con las brechas carbonatadas de Bosta y algunas costras de Bosta es evidente la influencia de CO<sub>2</sub> originado por este proceso.

**-CO<sub>2</sub> derivado de la oxidación aeróbica de metano:** la implicación de CO<sub>2</sub> derivado de la oxidación aeróbica de metano solamente se podría dar en varias concreciones de los montículos de fango Ibérico y Cornide y en algunas brechas de Bosta. Posiblemente, esta oxidación de metano se produce debido a la elevada actividad bioturbadora que afectó al

sedimento fangoso original, haciendo que el límite óxico-anóxico se desplazase en profundidad, facilitando la oxidación del metano circulante por parte de bacterias metanógenas aeróbicas. La influencia de este proceso dentro de los carbonatos del Golfo de Cádiz se podría confirmar con el análisis de biomarcadores (Peckmann et al., 1999; Peckmann y Thiel, 2004; Birgel et al., 2006).

## 8.2. Fluidos parentales implicados en la formación de los carbonatos del Golfo de Cádiz y ambientes diagenéticos.

Se han definido dos ambientes diagenéticos distintos dentro de los carbonatos del Golfo de Cádiz. El primer escenario denominado **zona de sulfato-reducción bacteriana** corresponde a la zona situada por debajo de la zona óxica y puede llegar a alcanzar varias decenas de metros. La especie disuelta más abundante en este escenario es  $\text{SO}_4^{2-}$  junto con materia orgánica y metano de origen posiblemente termogénico. Los fluidos circulantes implicados en la formación de los carbonatos presentes en esta zona pueden ser: fluido con composición típicamente marina con valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido V-SMOW}}$  cercanos a + 0 ‰, agua marina con una composición isotópica modificada por la interacción roca-agua y, más escasamente, fluidos asociados a la desestabilización de hidratos de gas. En este escenario se formaron los siguientes carbonatos estudiados (figura 8.2):

**-Concreciones carbonatadas de Ibérico y Cornide** formadas principalmente por dolomita, dolomita ferruginosa, ankerita y, como minerales accesorios, cuarzo, feldespatos y óxidos de hierro. La formación de estas concreciones esta controlada principalmente por la presencia de trazas de bioturbación. Presenta una  $\delta^{13}\text{C}$  que oscila entre -48.3 y -14.4 ‰ V-PDB y entre +3.1 y +6.8 ‰ V-PDB para  $\delta^{18}\text{O}$ .

**-Concreciones carbonatadas de Arcos** formadas principalmente por HMC y dolomita y como minerales accesorios, cuarzo y óxidos de hierro. Su formación también esta asociada a la presencia de bioturbación y sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilan entre -40.3 y -10.9 ‰ V-PDB y la  $\delta^{18}\text{O}$  entre +2.2 y +6.9 ‰ V-PDB.

**-Costras de Bosta** formadas por HMC y, como minerales accesorios dolomita, aragonito, óxidos de hierro y barita. Se forman cerca de la superficie agua-sedimento. La  $\delta^{13}\text{C}$  varía entre -40.8 y - 9.8 ‰ V-PDB y la  $\delta^{18}\text{O}$  entre +2.9 y +4.7 ‰ V-PDB.

**-Breachas de Bosta** formadas por HMC y, como minerales accesorios, aragonito, cuarzo óxidos de hierro y barita. Su formación se produciría más o menos a la misma profundidad que las concreciones de Diasom ya que el carbonato inicial (que posteriormente es afectado por un proceso de brechificación) tiene las mismas características petrográficas que las concreciones de Diasom, concretamente de Ibérico y Cornide. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$

oscilan entre  $-38.6$  y  $-30.4$  ‰ V-PDB y los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre  $+3.2$  y  $+4.5$  ‰ V-PDB.

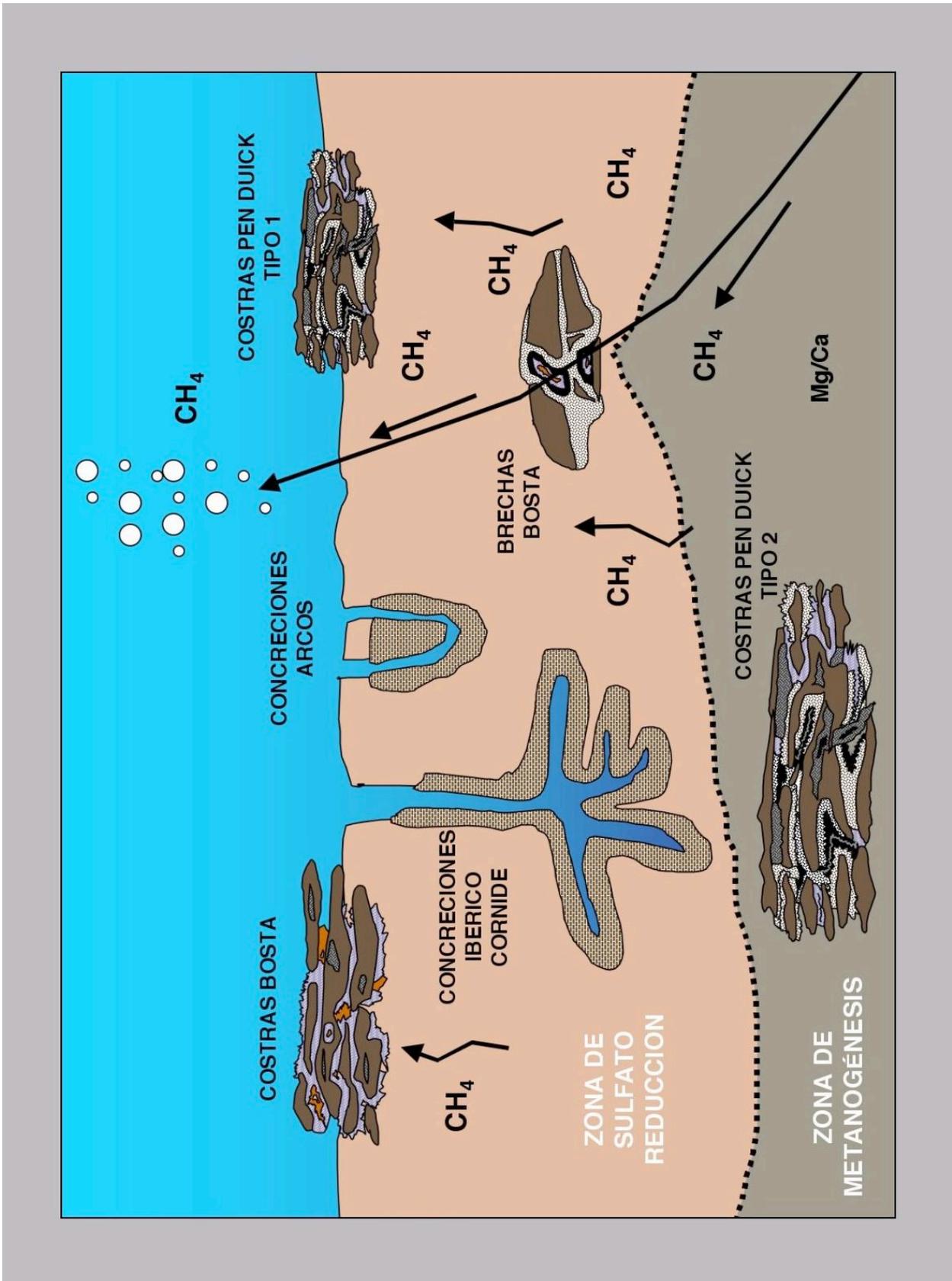


Figura 8.2. Los dos escenarios diagenéticos identificados en los carbonatos del Golfo de Cádiz. Se han situado las siete clases de carbonato identificadas en las tres zonas de estudio. La

distinción entre las diferentes clases se ha realizado a partir de las características petrográficas y mineralógicas y de la composición isotópica. Las concreciones de Cornide e Ibérico se han colocado en la misma zona, ya que presentan características de formación similares. Ver explicación texto. Modificado a partir de Greinert et al., 2001.

- **Costras de Pen Duick tipo 1** formadas por LMC y aragonito. Como minerales accesorios dolomita, cuarzo, óxidos de hierro y barita. Estas costras son muy escasas dentro del área de Pen Duick. Presentan las mismas características petrográficas que las costras de Bosta y se formaron también cercanas a la interfase agua-sedimento. La  $\delta^{13}\text{C}$  oscila entre  $-28.4$  y  $+0.4$  ‰ V-PDB y la  $\delta^{18}\text{O}$  entre  $+0.8$  y  $+3.1$  ‰ V-PDB.

El segundo escenario diagenético denominado **zona de metanogénesis bacteriana** (figura 8.2) se encuentra por debajo de la zona rica en sulfato y puede tener un espesor que oscila entre unas decenas de cm y varias decenas de metros. Se caracteriza por no disponer de  $\text{SO}_4^{2-}$  disuelto en el medio y por la formación de metano asociado al proceso de fermentación de la materia orgánica (metanogénesis). Este ambiente se caracteriza por la presencia de fluidos enriquecidos en  $^{18}\text{O}$ , procedentes de la descomposición de hidratos de gas. Estos fluidos se pudieron haber formado a partir de agua marina o bien, a partir de fluidos profundos. En este escenario solamente se formaron las **Costras de Pen Duick Tipo 2**, también formadas por HMC y aragonito. Se caracterizan por presentar unos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  superiores a  $+10$  ‰ V-PDB y una  $\delta^{18}\text{O}$  fluido V-SMOW que oscila entre  $+3.1$  y  $+8.6$  ‰ V-SMOW. En este caso los valores tan elevados de  $\delta^{13}\text{C}$  son debidos a la influencia de  $\text{CO}_2$  residual generado durante el proceso de fermentación de la m.o.

### 8.3. Conclusiones generales.

Como ya se ha expuesto en cada capítulo las principales conclusiones obtenidas para cada una de las tres áreas estudiadas, en este apartado se muestran las conclusiones más generales, especialmente en lo que se refiere a las similitudes y a explicar la gran variación morfológica y de valores de composición isotópica observado en los carbonatos del Golfo de Cádiz.

La formación de los carbonatos autigénicos de Bosta y Pen Duick tuvo lugar durante el Pleistoceno. En el caso de las costras de Bosta no se ha podido precisar más la edad, ya que su datación se ha realizado a partir de su contenido micropaleontológico. En cambio, las edades radiométricas obtenidas en las brechas de Bosta, han permitido precisar que el inicio de la formación de estas brechas se produjo durante el Pleistoceno superior aunque no se ha podido datar la edad final de formación. Lo mismo sucede con las costras de Pen Duick, en las que se ha podido datar el inicio (Pleistoceno medio) pero no final del proceso de formación.

Los principales minerales observados en los carbonatos del Golfo de Cádiz son HMC, LMC, dolomita, dolomita ferruginosa, ankerita y como

minerales accesorios cuarzo, feldespatos, óxidos de hierro (anteriormente pirita) y barita. Las costras y brechas están formadas mayoritariamente por calcita y las concreciones por dolomita y dolomita ferruginosa.

Se ha observado una gran variabilidad en lo referente a morfologías y tamaños, especialmente en el caso de las concreciones del área de Diasom. Esta variabilidad es debida principalmente a que la formación de las concreciones está asociada a las trazas de bioturbación. Esto evidencia que la actividad biológica, ya sea debida a organismos bioturbadores, ya a organismos bioerosionadores, es el principal factor de control tanto para la morfología externa (concreciones de Diasom) como para la morfología o estructura interna (costras de Bosta y costras de Pen Duick) de los carbonatos del Golfo de Cádiz.

La barita está presente en todos los carbonatos excepto en las concreciones de Diasom, posiblemente porque se encuentra asociada a porosidad y la porosidad en esas concreciones es muy escasa. La barita es el último producto diagenético observado en estos carbonatos y se encuentra sellando la porosidad secundaria de costras y brechas. Precipita a partir de sulfato residual que queda atrapado en una porosidad que actúa como sistema cerrado o semicerrado al aporte de sulfato externo.

Se han definido dos escenarios diagenéticos distintos: el escenario 1 denominado zona de sulfato-reducción, caracterizado por la presencia de sulfato disuelto y materia orgánica. Los principales procesos bioquímicos confirmados son: sulfato-reducción bacteriana, oxidación anaeróbica de metano y oxidación de materia orgánica. La mayoría de los carbonatos del Golfo de Cádiz se han formado dentro de esta zona. La única excepción son las costras tipo 2 de Pen Duick que corresponden al segundo escenario denominado zona de metanogénesis caracterizado por la presencia de metano y CO<sub>2</sub> residual del proceso de fermentación.

El origen del metano implicado en la mayoría de los carbonatos del Golfo de Cádiz es termogénico y, solamente en el caso de las costras de Pen Duick y, en escasas concreciones de los montículos de fango Ibérico y Cornide (zona Diasom) se ha apreciado la influencia de metano biogénico.

El principal fluido implicado en la formación de estos carbonatos es el agua marina, junto con agua marina modificada por la interacción de roca-agua. En cambio, en la mayoría de costras de Pen Duick, algunas brechas de Bosta y escasas concreciones de Diasom se ha observado la influencia de fluidos enriquecidos en <sup>18</sup>O asociados a la desestabilización de hidratos de gas.

La formación de los carbonatos estudiados se produjo a profundidades diferentes, la mayoría de ellos se formaron cerca de la interfase agua-sedimento excepto las costras carbonáticas Tipo 2 de Pen Duick, que se formaron dentro de la zona de metanogénesis alejadas del sulfato marino y bajo la influencia de fluidos asociados a la desestabilización de hidratos de gas.

Se ha observado que en las tres áreas de estudio, ya sean asociados a volcanes de fango, a montículos de fango o a zonas cercanas a volcanes de fango (Escarpe de Pen Duick), los carbonatos se han formado por los mismos procesos y en mismos escenarios diagenéticos, excepto las costras de tipo 2 de Pen Duick.

La variación de morfologías y valores observados en cada una de las tres áreas de estudio, sobretodo en los montículos de fango de Diasom y en el Complejo de Volcanes de fango Hespérides, son debidas a que las muestras han sido obtenidas mediante dragas de arrastre que barren distancias comprendidas entre 300 y 500 m. Ello pudo hacer que se mezclaran carbonatos formados en condiciones distintas en el espacio y en el tiempo.

Dentro del escenario general relacionado con la circulación de metano (volcanes de fango, montículos de fango etc.) en el Golfo de Cádiz, los carbonatos estudiados reflejan la influencia de los procesos locales que suceden dentro del sedimento, como la circulación de metano (ya sea de origen termogénico como biogénico), la presencia de materia orgánica, la presencia y desestabilización de hidratos de gas, la actividad bacteriana etc.

#### **8.4. Perspectivas de trabajos futuros.**

Tras el estudio multidisciplinar realizado de los carbonatos del Golfo de Cádiz, se constatan algunos aspectos todavía pendientes por resolver. Mediante las técnicas radiométricas utilizadas en esta tesis, no se han podido datar las generaciones de cementos de aragonito y de calcita de las costras de Pen Duick, ni de las costras y brechas de Bosta, ya que la cantidad de muestra necesaria para la datación mediante la técnica de espectrometría-alfa es demasiado elevada. Ello puede ser solventado utilizando la técnica de datación basada en ICP-IRMS de alta resolución que permite realizar dataciones con cantidades de muestra menor (del orden de 0.1 mg) (Shen et al., 2002, Gibert et al., en prensa). Cuando se consiga datar por separado las generaciones de cemento de calcita y de aragonito, obtendremos la siguiente información:

- la edad final de formación de las costras de Pen Duick de tipo 1 y tipo 2, lo que nos permitirá precisar más la secuencia paragenética de estas costras carbonáticas.

- la edad de la última generación de cemento de aragonito de las costras de Pen Duick tipo 2, que nos permitirá confirmar la relación entre esta generación de aragonito y las últimas generaciones de cementos de calcita.

- confirmar si la formación de las costras de Pen Duick fue multi-episódica a lo largo del tiempo y si corresponde a un proceso continuo o bien a etapas concretas, bien definidas.

-la edad final de formación de las Brechas de Bosta, a partir de la datación de las generaciones de cementos de calcita y de aragonito, lo que nos permitirá acabar de definir la secuencia paragenética de estas costras carbonáticas