

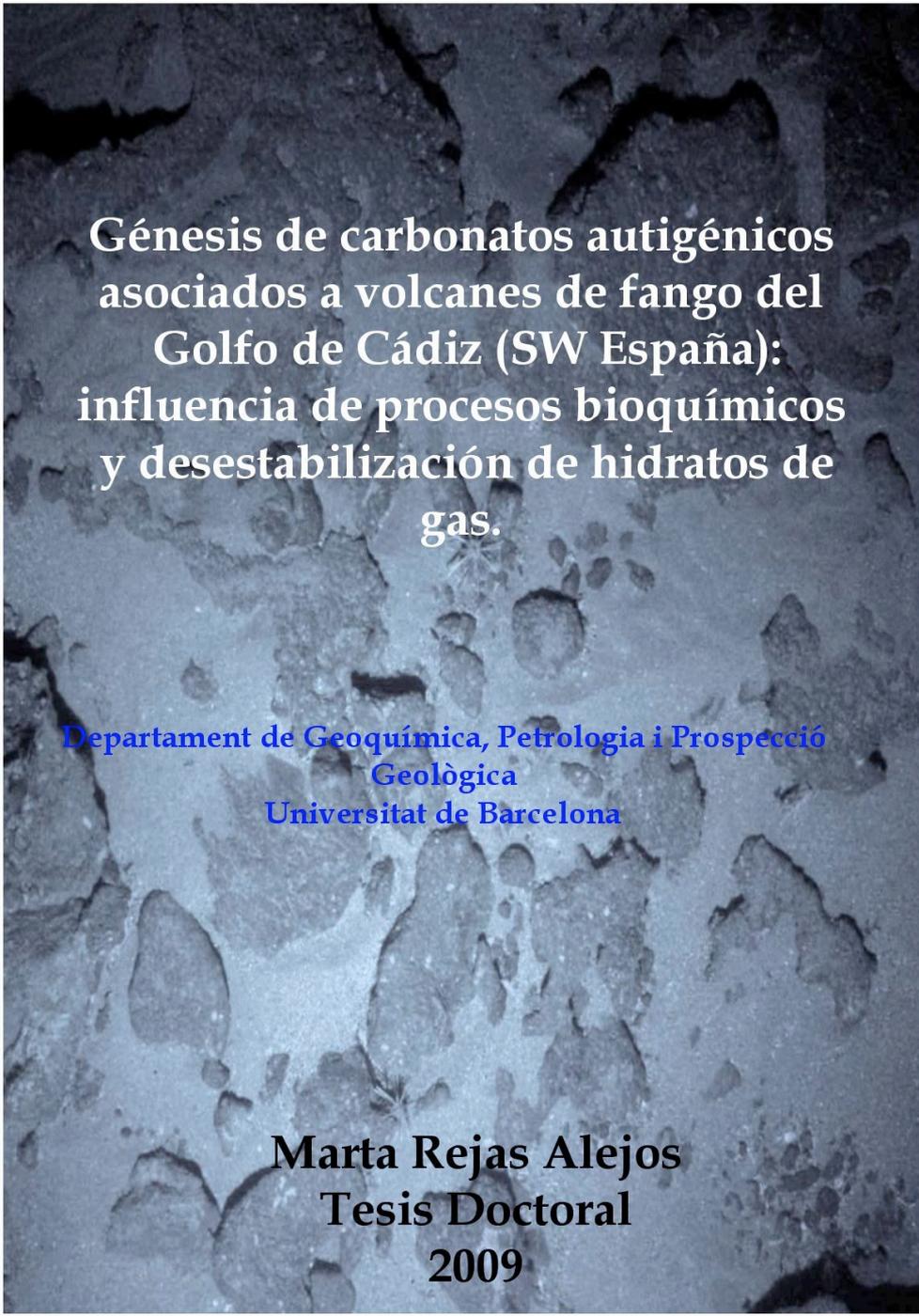
Génesis de carbonatos autigénicos asociados a volcanes de fango del Golfo de Cádiz (SW España): influencia de procesos bioquímicos y desestabilización de hidratos de gas

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) 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) 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) 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.



**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.**

**Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció
Geològica
Universitat de Barcelona**

**Marta Rejas Alejos
Tesis Doctoral
2009**



**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**



Memoria de Tesis Doctoral presentada por
Marta Rejas Alejos
para optar al título de Doctora por la Universitat de Barcelona

Tesis realizada en el Departament de Geoquímica, Petrologia i
Prospecció Geològica (UB)
Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (ICTJA-CSIC)

La doctoranda:
Marta Rejas Alejos

Los directores de la Tesis:

Dr.Santiago Giralt Romeu
Instituto de Ciencias de la Tierra
Jaume Almera (ICTJA-CSIC)

Dr.Juan José Pueyo Mur
Departament de Geoquímica,
Petrologia i Prospecció Geològica (UB)

Dra.Conxita Taberner Hernández
Shell International Exploration
and Production B.V.

Las muestras pertenecientes a los montículos de fango de la zona de Diasom y Bosta fueron obtenidas durante las campañas ANAS 2000 y ANAS 2001, financiadas por el Instituto español de Oceanografía (IEO) como aportación de dicho organismo al Proyecto TASYO. La participación de Marta Rejas en la campaña oceanográfica 64PE237 (M2005) corrió a cargo de la European Science Foundation (ESF) dentro del Proyecto MOUNDFORCE que forma parte del Programa EUROMARGINS. La participación de Marta Rejas en la campaña oceanográfica 64PE253 (M2006) corrió a cargo de la European Science Foundation (ESF) dentro del Proyecto MICROSYSTEMS que forma parte del Programa EURODIVERSITY. La financiación de la presente Tesis Doctoral ha corrido a cargo de los proyectos: *“Forcing of Carbonate mounds and deep water coral reefs along the NW European Continental margin”*, financiado por la European Science Foundation (ESF), *“Controles en la formación de concreciones de carbonato asociadas a emanaciones de metano en el margen continental del Noroeste Europeo”* (CGL2004-20422-E) y por la acción especial *“Controles del desarrollo de montículos arrecifales coralinos de aguas profundas a lo largo del margen continental del noroeste europeo”* (REN2002-11418-E) ambos financiados por el Ministerio de Educación y Ciencia.

Agradecimientos

Durante estos últimos años como sucede en cualquier etapa de la vida, ha habido todo tipo de situaciones buenas y malas que he tenido que afrontar, mejor dicho, que “hemos tenido que afrontar” para poder llevar a buen puerto esta tesis. Estas situaciones han hecho que no sólo se produzca una evolución en el aspecto profesional, sino que también han implicado un enriquecimiento personal, ya que me han hecho evolucionar como persona. Por este motivo, tengo que agradecer la colaboración y ayuda de las múltiples personas relacionadas profesionalmente con el desarrollo de esta tesis y el apoyo incondicional de las personas que han formado parte del aspecto más personal de mi vida durante estos años. Esta tesis está dedicada a todas esas personas.

Concretamente, la realización de esta tesis no hubiera sido posible sin la ayuda y los consejos facilitados por mis tres directores de tesis Santiago Giralt, Juan José Pueyo y Conxita Taberner. Agradezco a Conxita haberme introducido en el mundo de la diagénesis de carbonatos, enseñándome la metodología y la escala de trabajo óptima. Gracias por las conversaciones que hemos tenido discutiendo los resultados y diferentes ideas aportadas para la tesis. A Santi le agradezco toda la ayuda prestada en el tema de las dataciones radiométricas de las muestras y haberme introducido en la paleoclimatología. Te agradezco el apoyo en los momentos duros y los ánimos que me has dado para superar los baches que aparecen en el camino, a pesar de tus días “autigénicos” que en algún momento casi logran quitarme el sueño. A Juan José agradecerle toda su ayuda y dedicación completa demostrada en todos los aspectos relacionados con la tesis. Gracias por las discusiones tan interesantes que hemos tenido relacionadas sobretodo en el apartado de geoquímica. Agradezco estar siempre “apagando fuegos” por doquier y la motivación para seguir adelante.

En el ámbito profesional agradezco a las siguientes personas la ayuda que en algún momento me han prestado durante estos años:

A Alberto Sáez del *Dept. d'Estratigrafia, Paleontologia i Geociències Marines (Universitat de Barcelona)* le agradezco haber pensado en mí hace muchos años, lo que me permitió empezar a trabajar en el Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (ICTJA).

A Víctor Díaz del Río del *Instituto Oceanográfico de Málaga (Fuengirola)* por haberme facilitado las muestras de la zona de Diasom y Bosta. Agradecerle toda la información facilitada sobre las muestras y la clarificación de las dudas que surgieron sobre las zonas estudiadas.

A Pilar Mata de la *Universidad de Cádiz*, todo la información facilitada sobre las muestras de Diasom y Bosta. Agradecerle todas las conversaciones que hemos tenido y el apoyo facilitado en el estudio de las muestras de Diasom y Bosta.

A Tjeerd van Weering y Henk de Haas (*Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee-Netherlands Institute for Sea Research, NIOZ*) haberme permitido disfrutar y participar en dos campañas oceanográficas en el Golfo de Cádiz, siendo una de las experiencias más enriquecedoras vivida durante estos años. Agradezco a mi "familia marinera" el apoyo facilitado durante esos meses a bordo del Pelagia. Gracias especialmente Furu, Cees, Clara, Loubna, Kirsty, Micha, Klaas, Hans, Marcel, Sjaak, Ralf, Ger y Sander.

A Dr.Jordi Maria de Gibert del *Dept. d'Estratigrafia, Paleontologia i Geociències Marines (Universitat de Barcelona)* toda la ayuda prestada en la identificación y descripción de las diferentes trazas de bioturbación y bioerosión. Muchas gracias por ayudarme y facilitarme la comprensión del "icnomundo" tan desconocido para mí. Gracias por tu tiempo y dedicación.

A Dr.Jordi Civis Llovera del *Dept. de Geología de la Universidad de Salamanca* haberme ayudado con la identificación del contenido micropaleontológico de las muestras. Agradecerle su hospitalidad en Salamanca y haberme hecho sentir como en mi propia casa.

A Javier García Veigas, Ana Domínguez y Eva Prats del *Servei de Microscòpia Electrònica de Rastreig-Campus Diagonal (Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona SCT-UB)* toda su ayuda prestada en el análisis de las muestras. Muchas gracias por la amabilidad mostrada en todo momento y por tener siempre palabras de ánimo para afrontar el duro trabajo. En concreto, un recuerdo muy especial para Ramón Fontarnau.

A Toni Padró del *Servei ICP-MS-Campus Diagonal (Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona SCT-UB)* agradecerle los análisis realizados en la muestras y la atención prestada en todo momento.

A Xavier Alcobé y Susanna Muriel del *Servei de Difracció de Raigs X-Campus Diagonal (Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona SCT-UB)* toda la ayuda prestada en el análisis de difracción de las muestras, sobretudo en

el apartado de micromuestras. Agradecer de forma especial a Susanna todos los ánimos dados para poder acabar esta tesis. Gracias por la amabilidad y optimismo mostrados.

A Eva Aracil, Laia Balart, Rosa Marimón, Joaquim Perona y Jaume Sánchez del *Servei de Tècniques Mediambientals Complementàries (Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona SCT-UB)* agradecer toda la ayuda y análisis isotópicos realizados de las muestras. Muchas gracias por vuestro apoyo y por los momentos tan divertidos vividos.

A Graciela Monzón (*Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (ICTJA)*) toda la ayuda prestada en las dataciones de las muestras. Gracias por la amabilidad burgalesa mostrada.

A Pep Elvira del *Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (ICTJA)* agradecerle toda la ayuda facilitada en el análisis de difracción de rayos x de las muestras. De forma especial agradecerle las buenas palabras y el gran apoyo facilitado en todo momento durante tantos años. Muchas gracias.

A todas las “chicas de administración” del *Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (ICTJA)* toda la ayuda prestada en temas de burocracia, compras, consultas varias durante estos años. Muchas gracias por las risas que hemos disfrutado juntas.

A Amelia, Anita, Pepi y Xavi (*Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (ICTJA)*) toda ayuda prestada durante estos años. Muchas gracias por los ánimos y buenas palabras mostradas durante estos años.

Agradecer a todos mis compañeros de grupo los buenos momentos vividos y las risas que nos hemos pegado. Muchas gracias Alfonso, Almudena, Armand, Bogusia, Chema, Gemma y Toni.

En el aspecto personal me gustaría agradecer a todas las personas que forman parte de mi “otra vida”, toda la comprensión que han tenido estos últimos meses. Gracias por entender mis despistes, cansancios, cambios de humor, ausencias etc.... De verdad muchas gracias por todo el apoyo y cariño facilitados.

Gracias Joan y Maria por haber sido unos vecinos estupendos y haberme cuidado como si fuera parte de vuestra familia. *Moltes gràcies!!!!*

Gracias Laura Hansen y Carlos Morera por ser mi “familia musical”. Por enseñarme que nada es imposible si uno tiene ganas e ilusión. Gracias por todo lo que me habéis enseñado y por todo el cariño demostrado.

Gracias a la familia Hernando por haberme “adoptado” como si fuera un componente más de la misma. Gracias por haberme ayudado en los momentos duros y hacerme pasar tan buenos momentos. Gracias especialmente a Ana y a

la Sra. Juana. Gracias también a Eliseo por todo el apoyo y cariño dado en todo momento.

Gracias a “las chicas de oro” por todas las comidas, cenas y días en Sant Pol que hemos pasado y disfrutado juntos. Sois mi inspiración y de mayor quiero ser como vosotras. Un besazo Carmen, Laura, Leti, Marta, Montse, Pili y Silvia. También para Ignasi, Lanta, Edgar (mi gran futbolista), Iago, Queralt, Júlia, Rodrigo y Ale.

Gracias a los chicos de “projecte” por toda la ayuda dada y, sobretodo por los buenos momentos que hemos vivido juntos. Especialmente gracias a Ferran, Héctor, Jorge y Michael. Muchos ánimos y fuerza en vuestra labor.

Gracias a todos los componentes del “cine-forum” por todos los buenos momentos que hemos vivido durante las comidas y el café de las 17 h. Gracias a los que responden a las crónicas y a los que no. Gracias Georgina, Jordi, Massimo, Mireia (especialmente para Nikita), Pablo, Raúl, Sr Colina y Xavier.

Gracias “chicas pack” por continuar conmigo después de tantos años. Gracias por todo el apoyo y cariño que me habéis demostrado siempre. Esta amistad ha sobrevivido a deserciones y largas ausencias pero siempre hemos conseguido un momento para vernos y pasarlo bien. Muchas gracias por todos los momentos vividos Eli, Merche, Neus y Susana.

Gracias a toda mi familia por su apoyo y cariño, especialmente a Laura, Ernestina, Eduardo, Nicolás y Adria.

Por último doy las gracias a mis padres Marcelino y Felisa por todos los valores que me han inculcado durante toda mi vida, por educarme en la forma que lo han hecho y por quererme siempre tanto. Gracias a mis hermanos Carlos y Sandra por estar siempre apoyándome, estar siempre a mi lado y por quererme tanto. Llevar a buen puerto esta tesis no habría sido posible sin vuestra ayuda.

As Sung in the Paramount Picture "BREAKFAST AT TIFFANY'S"

MOON RIVER

Words by JOHNNY MERCER

Music by HENRY MANCINI

Slowly
C

Moon *mp* Riv - er, wid - er than a

C F C Dm6

mile; I'm cross - in' you in style some - day.

E7 Am C7 F

Old dream *mf* mak - er, you heart -

Bb7 Am7 F#dim B7 Em7 A7 Dm7 G7

break - er, wher - ev - er you're go - in', I'm go - in' your way.

Moon River - 2 - 1

Copyright © 1961 by Famous Music Corporation, New York, N.Y.
 This arrangement Copyright © 1981 by Famous Music Corporation Used by Permission
 International Copyright Secured Made in U.S.A. All Rights Reserved
 The use of the lyrics of this song with any other music is expressly prohibited

C Am F C

Two drift - ers, off to see the world. There's

mf

Detailed description: This system contains the first four measures of the piece. The melody is in the treble clef, and the piano accompaniment is in the bass clef. The key signature has one flat (B-flat major or D minor). The time signature is 4/4. The lyrics are 'Two drift - ers, off to see the world. There's'. The dynamics include *mf*. Chord symbols C, Am, F, and C are placed above the staff.

F C Dm6 E7

such a lot of world to see. We're

Detailed description: This system contains the next four measures. The melody continues with a slur over the notes for 'see.' and 'We're'. The piano accompaniment provides harmonic support. The lyrics are 'such a lot of world to see. We're'. Chord symbols F, C, Dm6, and E7 are placed above the staff.

Am Am7 Am6 F7 C

af - ter the same rain - bow's end

f *mf*

Detailed description: This system contains the next four measures. The melody features a slur over 'rain - bow's end'. The piano accompaniment includes some complex chords. The lyrics are 'af - ter the same rain - bow's end'. Dynamics *f* and *mf* are indicated. Chord symbols Am, Am7, Am6, F7, and C are placed above the staff.

F C F Em

wait - in' 'round the bend, my Huck - le - ber - ry friend,

Detailed description: This system contains the next four measures. The melody has a slur over 'bend, my Huck - le - ber - ry friend,'. The piano accompaniment continues. The lyrics are 'wait - in' 'round the bend, my Huck - le - ber - ry friend,'. Chord symbols F, C, F, and Em are placed above the staff.

Am Dm7 G7 F Em Dm C

Moon Riv - er and me. *pp*

mp *rall.*

Detailed description: This system contains the final four measures of the piece. The melody has a slur over 'me.' and ends with a fermata. The piano accompaniment concludes with a final chord. The lyrics are 'Moon Riv - er and me.'. Dynamics *mp* and *pp* are indicated, along with the instruction *rall.*. Chord symbols Am, Dm7, G7, F, Em, Dm, and C are placed above the staff.

*A mis padres
Felisa y Marcelino,
y a mis hermanos
Carlos y Sandra*

Ph.D. Thesis Abstract “Origin of authigenic carbonates associated to mud volcanoes from the Gulf of Cadiz (SW Spain): influence of biochemical processes and destabilization of gas hydrates ”.

During the last years, it has grown a progressive interest in the study of mud volcanoes, since it has been highlighted the recurrent relationship between these mud volcanoes and the presence of deep hydrocarbons. The Gulf of Cadiz, where more than 30 mud volcanoes have been discovered, is one of the most important zones to study the sedimentological, biological and biochemical processes related to these mud volcanoes. Authigenic carbonate formation has been related to the activity of the mud volcanoes, owing to the presence of methane.

The present Ph.D. Thesis presents the results derived from the carbonate characterization (crusts, breccias and concretions) from three areas of the Gulf of Cadiz: Diasom zone (mud mounds concretions from Ibérico, Cornide and Arcos), Hespérides mud volcanoes complex zone (identified as Bosta in the present Ph.D. Thesis), and Pen Duick escarpment zone, located in El Arraiche mud volcanoes complex area. The characterization of the carbonate samples from these three zones has provided insights about the methane origin (thermogenic or biogenic) and the biochemical processes involved in their formation.

The main goals of this Ph.D. Thesis are: a) characterization of the biochemical processes responsible of the carbonate formation, b) Identification of the parental fluids of the carbonate crusts, breccias and concretions present in the Gulf of Cadiz, and c) Determination of the methane origin responsible of the carbonate formation. In order to fully achieve these main goals, a number of more specific objectives have been established: a) External and internal morphological descriptions of the carbonate samples, b) Petrographical, mineralogical and geochemical characterization of the carbonate samples, c) Identification of all diagenetic products (cement generations, porosity), d) Radiometric dating of the carbonate samples and of the diagenetic cement generations in order to establish the paragenetic sequence, and e) Definition and characterization of the precipitation stages for the different carbonate types.

The detailed petrologic and geochemical characterization of these crusts was carried out employing X-ray diffraction (XRD), conventional microscopy, cathodoluminescence, scanning electron microscopy with microanalysis (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), elemental analysis (ICP-OES/MS) and isotopic analyses ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$). The $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ analyses of carbonate were carried out on microsamples (about 60 μg) obtained using a microdrill controlled with computer. The samples were dated by uranium-series disequilibrium dating method ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$).

The Diasom carbonate concretions display a large variegated morphologies and sizes, with abundant presence of bioturbation traces. The main minerals that form these concretions are dolomite, ferroan dolomite and ankerite. These samples present $\delta^{13}\text{C}$ values that range between -48.3 and -10.9 ‰ V-PDB, indicating that the main involved processes in their genesis are the organic matter oxidation, the bacterial sulfate-reduction (BSR), the anaerobic methane oxidation (AOM) and the methane oxidation. The methane origin in these concretions would mainly be thermogenic and, only in some concretions, they would display biogenic methane influence. The main fluid involved in the carbonate formation would be marine water and fluids with marine composition and enriched in ^{18}O due to rock:water interaction. Minor influence of fluids related to gas hydrate destabilization has also been detected. A thermal anomaly in the parental fluid composition has been observed through the isotopic study of a number of dolomite concretions. This thermal anomaly would be associated either to the methane circulation or to the thermal conductivity increase around deep diapiric structures.

The Bosta carbonate breccias and crusts display irregular morphologies, large range of sizes, and high density of bioerosion traces. These samples are made of high-magnesium calcite, dolomite and accessory minerals such as aragonite, quartz (as a terrigenous component), barite and iron oxides (from the pyrite oxidation). The main diagenetic products identified in the Bosta carbonate crusts have been two generations of calcite cements and three of aragonite. On the other hand, three calcite and one aragonite cement generations have been identified in the breccia samples. The Bosta samples

present $\delta^{13}\text{C}$ values that range between -38.6 and -4.9 ‰ V-PDB, associated to the carbonate precipitation in equilibrium with marine water, to bacterial sulfate-reduction and to methane anaerobic oxidation processes. In this case, the methane had a thermogenic origin. The isotopic composition of the parental fluids ranges between +0.7 and +2.5 ‰ V-SMOW, indicating the influence of fluids with marine water composition, modified marine water due to rock:water interaction and, more scarcely, fluids related to gas hydrate destabilization (mainly the carbonate breccias). The carbonate crusts present a maximum age around the Plio-Pleistocene limit, and their formation took place in four stages with different processes and diagenetic products. The maximum age of the breccia has been Upper Pleistocene and their formation took place in five stages.

The Pen Duick carbonate crusts display variable morphologies and sizes, with large presence of incrustant organisms and bioerosion structures. The main minerals that compose these crusts are low-magnesium calcite and aragonite. Quartz, dolomite and barite are found as accessory minerals. The main identified diagenetic products are four calcite and three aragonite cement generations. The presence of peloidal textures and the framboidal morphologies of the iron oxides suggest the influence of an intense bacterial activity during the crusts formation. The $\delta^{13}\text{C}$ values of these samples range between -28.4 and +22.9 ‰ V-PDB, indicating that the main biogeochemical processes that ruled their formation was the organic matter decomposition (fermentation), although isotopic evidences of bacterial sulfate-reduction and organic matter oxidation processes have also been found. The large positive $\delta^{13}\text{C}$ values indicate that the origin of the CO_2 was biogenic, associated to the fermentation. $\delta^{18}\text{O}$ values greater than +1.5 ‰ V-SMOW suggest that the parental fluids of these crusts are related to destabilization of gas hydrates formed from marine water or from deeper fluids. The crusts formation began in the Middle Pleistocene and it possibly continued up to the Holocene.

The main conclusions of this Ph.D. Thesis are:

- The main minerals that compose the Gulf of Cadiz carbonates are high-magnesium calcite, low-magnesium calcite, dolomite, ferroan dolomite, and ankerite. Accessory minerals are iron oxides (due to oxidation of pyrite), barite, and quartz and feldspars, as terrigenous minerals.
- The biological activity of organisms (bioturbation and bioerosion) is the main process that triggered the external (Diasom concretions) and the internal structure or morphology (Bosta and Pen Duick crusts) of the samples.
- Two main diagenetic scenarios have been established: the first scenario or sulfate-reduction zone is characterized by the presence of dissolved sulphate and organic matter. The main biochemical processes present in this scenario are bacterial sulfate-reduction, methane anaerobic oxidation, and organic matter oxidation. Most of the Gulf of Cadiz carbonates have been formed under this scenario. The second scenario will be the methanogenesis zone

characterized by the presence of methane and residual CO₂ from the fermentation process.

- The methane of most of the Gulf of Cadiz carbonate samples has a thermogenic origin. Only in the Pen Duick crusts and in a small number of Ibérico and Cornide mud mounts samples have been identified the influence of biogenic methane.
- The main fluids are marine water, modified marine water by rock:water interaction and enriched ¹⁸O fluids associated to gas hydrate destabilization.
- The formation of the studied carbonate samples took place at several sediment depths. In most cases the carbonate samples were formed close to the water-sediment interphase, except the Pen Duick crusts that were formed in the methanogenesis zone, far from the marine sulfate and under the influence of gas hydrate destabilization.
- The observed carbonate variability of the Gulf of Cadiz mud volcanoes and mounts reflect the influence of local processes as a consequence of methane circulation (either thermogenic or biogenic), of organic matter presence, mud volcanoes emission and bacterial activity.

Resumen de la Tesis Doctoral “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”.

En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de los volcanes de fango ya que se ha demostrado su frecuente relación con hidrocarburos situados en profundidad. El Golfo de Cádiz, en él que se han descubierto más de 30 volcanes de fango, es una de las zonas más importantes para el estudio de los volcanes de fango y de los procesos sedimentarios, biológicos y bioquímicos asociados a estas estructuras. Relacionados con la actividad de estos volcanes se ha observado la formación de carbonatos autigénicos asociados a la presencia de metano en el sedimento.

En esta Tesis Doctoral se presentan los resultados obtenidos en el estudio de carbonatos (costras, brechas y concreciones) pertenecientes a tres zonas del Golfo de Cádiz: la zona de Diasom, donde se estudian concreciones de los montículos de fango Ibérico, Cornide y Arcos, la zona del Complejo de Volcanes de fango Hespérides (denominada en la presente tesis como Bosta), y el Escarpe Pen Duick, situado en el Complejo de Volcanes El Arraiche. El estudio de estos carbonatos nos ha proporcionado información sobre el origen del metano, ya sea termogénico o biogénico del Golfo de Cádiz, y los procesos bioquímicos implicados en la formación de estos carbonatos.

Los objetivos generales definidos para esta tesis son: a) La caracterización de los procesos bioquímicos implicados en la génesis de los carbonatos; b) La identificación de los fluidos parentales de las costras, brechas

y concreciones carbonatadas del Golfo de Cádiz, y c) La determinación del origen del metano asociado a la formación de estos carbonatos. Para poder alcanzar estos objetivos se definieron otros más concretos: a) El análisis de la morfología externa y estructuras internas de los carbonatos; b) La caracterización petrográfica, mineralógica y geoquímica de las muestras, c) La identificación de todos los productos diagenéticos (generaciones de cementos, porosidad), d) La datación de los carbonatos y de las generaciones de cementos diagenéticos con el objeto de establecer la secuencia paragenética, y e) La definición y caracterización de los estadios de precipitación observados en cada uno de los tipos de carbonato.

Las técnicas y procedimientos utilizados en esta tesis han sido difracción de rayos x, micromuestreo mediante microtaladro controlado por ordenador, análisis químico elemental (ICP-OES/MS), petrografía convencional y catodoluminiscencia, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), técnicas de separación mineralógica de barita dispersa en carbonatos, análisis de la composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ en carbonatos y sulfatos y la datación mediante las series de desintegración del uranio ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$).

Las concreciones carbonatadas de Diasom presentan una amplia variedad en morfologías y tamaños, junto con una elevada presencia de trazas de bioturbación. Los principales minerales que forman las concreciones son: dolomita, dolomita ferruginosa y ankerita. Presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ que oscilan entre -48.3 y -10.9 ‰ V-PDB, indicando que los principales procesos implicados son la sulfato-reducción bacteriana (BSR), la oxidación de materia orgánica y la oxidación anaeróbica de metano (AOM). En estas concreciones, el origen del metano sería principalmente termogénico, y solamente en algunas concreciones se puede deducir la influencia de metano de origen biogénico. El fluido principal implicado en la formación de estos carbonatos es el agua marina y fluidos con composición marina enriquecidos en ^{18}O debido a la interacción roca-agua. También se ha observado a menor escala fluidos relacionados con la desestabilización de hidratos de gas. Se ha observado una anomalía térmica en la composición del fluido parental, mediante el estudio isotópico de algunas concreciones de dolomita, asociada a la circulación de metano o al aumento de conductividad térmica producido en torno a estructuras diapíricas situadas en profundidad.

Las brechas y costras carbonáticas de Bosta (Complejo de volcanes de fango Hespérides) muestran morfologías bastante irregulares, tamaños muy variables y una elevada densidad de trazas de bioerosión en la superficie. Están formadas por calcita con alto contenido en magnesio, dolomita y como minerales accesorios aragonito, cuarzo (como componente terrígeno), barita y óxidos de hierro (procedentes de la oxidación de pirita). Los principales productos diagenéticos diferenciados en las costras carbonáticas de Bosta son dos generaciones de cementos de calcita y tres generaciones de cementos de aragonito. En las brechas se han diferenciado tres generaciones de cementos de

calcita y una generación de cemento de aragonito. Estas brechas y costras presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ que oscilan entre -38.6 y -4.9 ‰ V-PDB asociados a procesos de precipitación de carbonato en equilibrio con el agua marina, procesos de sulfato-reducción bacteriana y oxidación anaeróbica de metano. En este caso el metano sería termogénico. La composición isotópica de los fluidos parentales varía entre $+0.7$ y $+2.5$ ‰ V-SMOW reflejando la influencia de fluidos con composición de agua marina, agua marina modificada por la interacción roca:agua y, más escasamente, fluidos asociados a la desestabilización de hidratos de gas (sobretudo en las brechas carbonatadas). Las costras carbonáticas presentan una edad máxima situada entre el límite Plioceno-Pleistoceno y su formación se produjo en cuatro estadios caracterizados por procesos y productos diagenéticos distintos. La edad máxima de las brechas corresponde al Pleistoceno superior y se han definido cinco estadios durante la formación de las mismas.

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 (terrígeno), dolomita y barita. 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 una intensa actividad bacteriana durante la formación de las costras. La $\delta^{13}\text{C}$ varía entre -28.4 y $+22.9$ ‰ V-PDB, indicando que el principal proceso biogeoquímico 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. Los valores tan positivos de $\delta^{13}\text{C}$ indican que el origen del CO_2 era biogénico asociado a la fermentación. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ superiores a $+1.5$ ‰ V-SMOW indican que la desestabilización de hidratos de gas formados a partir de agua marina o a partir de fluidos más profundos son los principales fluidos parentales relacionados con la formación de las costras, aunque es de notar la influencia del agua marina normal en los estadios iniciales y finales de formación de las costras. La formación de las costras comenzó en el Pleistoceno medio y se prolongó, posiblemente hasta el Holoceno.

Las conclusiones obtenidas sobre la génesis de los carbonatos del Golfo de Cádiz son:

-Los principales minerales observados en los carbonatos del Golfo de Cádiz son calcita con bajo contenido en magnesio, calcita con alto contenido en magnesio, dolomita, dolomita ferruginosa, ankerita y como minerales accesorios óxidos de hierro (secundarios de pirita preexistente), barita y como componentes terrígenos cuarzo y feldespatos.

- La actividad biológica de organismos bioturbadores y de 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 estos carbonatos.

- Se han observado como productos diagenéticos la formación de las concreciones carbonatadas de Diasom, la generación de porosidad, las diferentes generaciones de cementos de calcita y aragonito, los óxidos de hierro y la barita.

- Se han definido dos escenarios diagenéticos : El escenario 1 o zona de sulfato-reducción, caracterizado por la presencia de sulfato disuelto y materia orgánica. En él, los principales procesos bioquímicos observados 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 este escenario. El segundo escenario o zona de metanogénesis se caracteriza por la presencia de metano y CO₂ residual del proceso de fermentación.

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

-Los principales fluidos implicados son agua marina, agua marina modificada por la interacción de roca:agua y fluidos enriquecidos en ¹⁸O asociados a la desestabilización de hidratos de gas.

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

-La variabilidad observada en los carbonatos de los volcanes y montículos de fango del Golfo de Cádiz son el reflejo la influencia de procesos locales producidos en el sedimento como circulación de metano (ya sea de origen termogénico o biogénico), presencia de materia orgánica, presencia y desestabilización de hidratos de gas, emisiones de los volcanes de fango y actividad bacteriana.

Índice

Abstract	I
Resumen	V
0. Presentación y objetivos de la tesis	1
1. Introducción	6
1.1. Metano	6
1.1.1. Origen del metano. Procesos de formación de metano	7
1.1.2. Metano en sedimentos marinos	9
1.1.3. Emisiones de metano	11
1.2. Hidratos de gas	11
1.2.1. Estructura de los hidratos de gas	12
1.2.2. Distribución de los hidratos de gas	13
1.2.3. Estabilidad de los hidratos de gas	15
1.2.4. Identificación de los hidratos de gas en el sedimento	16
1.2.5. Estimaciones de los recursos mundiales de metano asociados a hidratos de gas	18
1.3. Volcanes de fango	18
1.3.1. Distribución y formación de los Volcanes de Fango	18
1.3.2. Morfología de los volcanes de fango	21
1.3.3. Volcanes de fango en el Golfo de Cádiz	22
1.4. Carbonatos autigénicos asociados a la circulación de metano dentro del registro fósil y de formación recientes. Principales características	22
2. Golfo de Cádiz	26
2.1. Geología del Golfo de Cádiz	26
2.2. Estratigrafía del Golfo de Cádiz	29
2.3. Estructuras diapiríticas en el Golfo de Cádiz	31
2.4. Origen del metano en el Golfo de Cádiz	34
3. Muestras y áreas de estudio	35
3.1. Campo de Volcanes de Fango Diasom	38
3.1.1. Montículo de Fango Ibérico	38
3.1.2. Montículo de Fango Cornide	39

3.1.3. Montículo de Fango Arcos	40
3.2. Complejo de Volcanes Hespérides	40
3.3. Complejo de Volcanes El Arraiche	41
4. Metodología aplicada	44
4.1. Proceso de selección de muestras y trabajo de campo	44
4.1.1. Proceso de selección de brechas y concreciones carbonatadas pertenecientes a los volcanes de fango	44
4.1.2. Obtención de las costras carbonáticas de Pen Duick	45
4.2. Preparación de muestras	46
4.3. Muestreo para Difracción de Rayos X. (DRX)	46
4.4. Difracción de Rayos X. (DRX)	46
4.5. Análisis elemental (ICP OES/MS)	47
4.6. Realización de láminas delgadas y gruesas	48
4.7. Petrología convencional y catodoluminiscencia	48
4.8. Microscopia electrónica de rastreo con microanálisis	48
4.9. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	49
4.10. Separación de barita en carbonatos	49
4.11. Análisis de la composición isotópica del carbono y del oxígeno en carbonato	50
4.11.1. Cálculo de la composición de los fluidos en equilibrio en el carbonato	50
4.12. Análisis de la composición isotópica del azufre y el oxígeno en sulfatos	51
4.13. Análisis $\delta^{87}\text{Sr}/\delta^{87}\text{Sr}$ en carbonatos	51
4.14. Datación mediante las series de desintegración del uranio ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$)	52
Capítulo 5. Montículos de fango área de Diasom	53
5.1. Introducción	53
5.2. Descripción de las concreciones	54
5.2.1. Concreciones del montículo de fango Ibérico	55
5.2.2. Concreciones del montículo de fango Cornide	57
5.2.3. Concreciones del montículo de fango Arcos	60
5.3. Trazas fósiles presentes en las concreciones carbonatadas de Diasom	62
5.3.1 Trazas fósiles de bioerosión	63
5.3.2 Trazas fósiles de bioturbación	65
5.4. Composición mineralógica y geoquímica elemental de las concreciones carbonatadas de Diasom	71

5.4.1. Mineralogía de las concreciones de Ibérico	72
5.4.2. Mineralogía de las concreciones de Cornide	74
5.4.3. Mineralogía de las concreciones de Arcos	76
5.5. Texturas deposicionales y productos diagenéticos en las concreciones carbonatadas de Diasom	78
5.5.1. Texturas y productos diagenéticos en las concreciones del montículo de fango Ibérico	79
5.5.2. Texturas y productos diagenéticos en las concreciones del montículo de fango Cornide	81
5.5.3. Texturas y productos diagenéticos en las concreciones del montículo de fango Arcos	83
5.6. Resultados isotópicos de las concreciones carbonatadas de Diasom	85
5.6.1. Isótopos estables de C y O de las concreciones	85
5.6.1.1. Isótopos estables de C y O de las concreciones del montículo de fango Ibérico	85
5.6.1.2. Isótopos estables de C y O de las concreciones del montículo de fango Cornide	86
5.6.1.3. Isótopos estables de C y O de las concreciones del montículo de fango Arcos	87
5.6.2. Relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las concreciones de Diasom	88
5.7. Formación de las concreciones carbonatadas de Diasom	89
5.7.1. Origen de los fluidos parentales	89
5.7.2. Procesos bioquímicos que intervienen en la formación de las concreciones de Diasom	95
5.7.3. Estadios de formación de las concreciones carbonatadas de Diasom	100
5.8. Conclusiones capítulo 5	104
6. Complejo de Volcanes de Fango Hespérides (Bosta)	106
6.1. Introducción	106
6.2. Descripción de las costras y brechas carbonáticas	106
6.3. Composición mineralógica	108
6.4. Texturas y productos diagenéticos de los carbonatos de Bosta	110
6.4.1. Matriz carbonática	110
6.4.1.1. Caracterización componentes no-esqueléticos	112
6.4.1.2. Componentes esqueléticos	115
6.4.2. Generaciones de cementos	119
6.4.2.1. Generaciones de cementos de las costras carbonáticas de Bosta	119
6.4.2.2. Generaciones de cementos de las brechas	

carbonáticas de Bosta	120
6.4.3. Óxidos de hierro	124
6.4.3.1. Óxidos de hierro de las costras de Bosta	124
6.4.3.2. Óxidos de hierro de las brechas de Bosta	126
6.4.4. Sulfato de Bario (Barita)	126
6.4.4.1. Barita presente en las costras carbonáticas	126
6.4.4.2. Barita presente en las brechas carbonáticas	128
6.4.5. Porosidad primaria y secundaria	129
6.4.5.1. Porosidad primaria y secundaria en las costras de Bosta	129
6.4.5.2. Porosidad primaria y secundaria en las brechas de Bosta	131
6.5. Resultados isotópicos	132
6.5.1. Isótopos estables C y O	132
6.5.1.1. Isótopos de C y O en las costras	132
6.5.1.2. Isótopos de C y O en las brechas	134
6.5.2. Isótopos estables de S y O en sulfatos	136
6.5.3. Relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	136
6.5.4. Datación mediante las series de desintegración del uranio ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$)	137
6.6. Formación de las costras y brechas carbonáticas de Bosta	138
6.6.1. Origen de los fluidos parentales	138
6.6.1.1. Origen de los fluidos parentales en las costras de Bosta	138
6.6.1.2. Origen de los fluidos parentales en las brechas de Bosta	139
6.6.2. Procesos que intervienen en la formación de las brechas costras carbonáticas de Bosta	142
6.6.2.1. Formación de barita diagenética	145
6.6.3. Estadios de formación de las costras y brechas carbonáticas de Bosta. Secuencia paragenética	148
6.6.3.1. Datación de las muestras	149
6.6.3.2. Procesos, ambientes y estadios diagenéticos de las costras y brechas carbonáticas de Bosta.	
Marco temporal	150
6.6.3.2.1. Secuencia paragenética de las costras	151
6.6.3.2.2. Secuencia paragenética de las brechas	153
6.7. Conclusiones capítulo 6	157
7. Costras carbonáticas del Escarpe Pen Duick	159
7.1. Introducción	159
7.2. Descripción de las costras carbonáticas	159
7.3. Composición mineralógica	161
7.4. Texturas deposicionales y productos diagenéticos	162

7.4.1. Matriz carbonática	163
7.4.1.1. Componentes no-esqueléticos	163
7.4.1.2. Componentes esqueléticos	164
7.4.2. Generaciones de cementos	168
7.4.2.1. Cementos de aragonito	168
7.4.2.2. Cementos de calcita	169
7.4.3. Óxidos de Hierro	173
7.4.4. Barita	174
7.4.5. Porosidad primaria y secundaria	175
7.4.6 . Sedimento interno (relleno porosidad)	176
7.5. Resultados isotópicos	179
7.5.1. Isótopos estables de C y O	179
7.5.2. Isótopos estables de S y O en barita	180
7.5.3. Relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los carbonatos de Pen Duick	180
7.5.4. Datación mediante las series de desintegración del uranio ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$)	181
7.6. Formación de las costras carbonáticas	182
7.6.1. Origen de los fluidos parentales	182
7.6.2. Procesos que intervienen en la formación	186
7.6.2.1. Formación de barita diagenética	191
7.6.3. Estadios de formación de las costras carbonáticas	193
7.6.3.1. Datación de las muestras	193
7.6.3.2. Procesos, ambientes y estadios diagenéticos	195
7.6.3.2.1. Diagénesis en la zona de sulfato-reducción bacteriana	195
7.6.3.2.2. Diagénesis en la zona de metanogénesis bacteriana	198
7.7. Conclusiones capítulo 7	201
8. Discusión y conclusiones finales	203
8.1. Procesos bioquímicos implicados en la formación de los carbonatos del Golfo de Cádiz	203
8.2. Fluidos parentales implicados en la formación de los carbonatos del Golfo de Cádiz y ambientes diagenéticos	205
8.3. Conclusiones generales	207
8.4. Perspectivas de trabajos futuros	209
9. Bibliografía	211
Anexo Capítulo 5	233
Anexo Capítulo 6	239
Anexo Capítulo 7	241
Tabla Abreviaciones	243