

# **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 4. Metodología  
aplicada.*

## **4. Metodología aplicada.**

A continuación se procede a la descripción de las diferentes técnicas y procedimientos utilizados para el desarrollo de esta Tesis Doctoral, que fueron utilizados tras una revisión bibliográfica de trabajos previamente publicados pertenecientes a la misma temática.

### **4.1. Proceso de selección de muestras y trabajo de campo.**

Este apartado describe la metodología utilizada para la selección de las muestras pertenecientes a las campañas Anastasia 2000 y Anastasia 2001 (apartado 4.1.1) facilitadas por el Centro Oceanográfico de Málaga y las técnicas utilizadas durante el trabajo de campo (campana 64PE237-2005) para la obtención de las muestras pertenecientes a Pen Duick (apartado 4.1.2).

#### **4.1.1. Proceso de selección de brechas y concreciones carbonatadas pertenecientes a Diasom y Bosta.**

Debido a la gran cantidad de material disponible para su estudio, fue necesario realizar un proceso previo de selección. Se realizó una recopilación inicial de muestras de cada una de las cuatro zonas (Ibérico, Cornide, Arcos y Bosta) en función de criterios externos (forma, tamaño, color superficie, densidad, presencia de bioturbación) lo que permitió tener una buena representación de los diferentes tipos de muestras en cada una de las áreas estudiadas.

#### 4.1.2. Obtención de las costras carbonáticas del escarpe Pen Duick.

Previamente al proceso de muestreo de las costras carbonáticas, se realizaron varios videos y fotografías del fondo marino con el objetivo de poder localizar los diferentes puntos de muestreo. Las fotografías fueron realizadas mediante una cámara PHOTOSEA 5000 3.5 mm (deep water system) con flash y cámara de video incorporados. La cámara está dispuesta sobre una estructura metálica (figura 4.1.2, foto A) que se va desplazando por el fondo marino. En cada estación de muestreo se tomaron más de 30 fotografías del fondo marino y al mismo tiempo, se filmaron entre 30 y 60 minutos de película, lo que permitió seleccionar las zonas que presentaban una mayor densidad de muestras.

Las muestras carbonáticas fueron obtenidas mediante un dispositivo “boxcore”, compuesto por un cilindro de 50 cm de diámetro y 55 cm de altura (figura 4.1.2, foto B) y un sistema de cierre incorporado que impide la pérdida de muestras. Esta técnica permite muestrear los primeros 55 cm de sedimento. La mayoría de las muestras carbonáticas se encontraban dentro del sedimento recogido con el “boxcore”, exceptuando las muestras de la estación M2005-21 (tabla 3, capítulo 3) que, debido a su gran tamaño, quedaron situadas en la parte superior del dispositivo impidiendo el muestreo de sedimento. A continuación, las muestras fueron descritas, fotografiadas y clasificadas a bordo, y por último, almacenadas a temperatura ambiente.

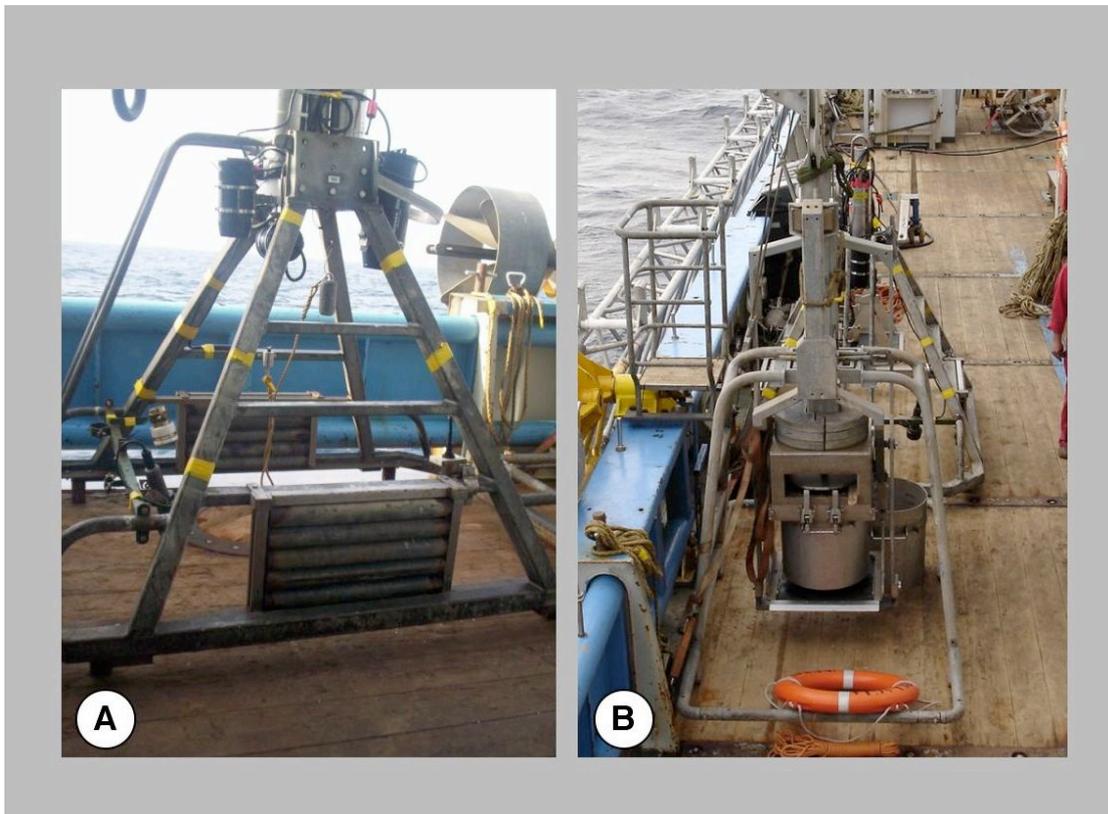


Figura 4.1.2. A) Estructura metálica con cámara fotográfica Photosea 5000 y videocámara incorporada, B) Dispositivo boxcore junto con el sistema de cerrado situado en la parte interior para evitar la pérdida de muestra.

## 4.2. Preparación de muestras.

Todas las muestras fueron cortadas en lascas en el Departament de Llaminas Prima de la Facultat de Geologia (Universitat de Barcelona) y, posteriormente fotografiadas. El serrado de las muestras permitió observar la presencia o no, de estructuras y laminaciones internas dentro de las muestras, lo que permitió seleccionar y determinar las zonas que posiblemente aportaran más información sobre los procesos de formación.

En función del tipo de muestras y la información que se podía obtener de ellas, se han utilizado diferentes técnicas y se ha trabajado a diferentes escalas:

**-muestras pertenecientes al grupo Volcanes de Fango:** estas muestras, al no presentar generaciones de cementos ni una gran cantidad de estructuras internas exceptuando bioturbación, tuvieron un tratamiento menos detallado. Lo que nos interesaba era realizar una caracterización general de cada uno de los grupos para poder detectar las posibles diferencias o similitudes entre ellos.

**-brechas, costras carbonáticas de la zona de Bosta y costras carbonáticas de Pen Duick:** estas muestras tuvieron un tratamiento mucho más detallado que las anteriores, ya que presentan diferentes generaciones de cementos y unas características morfológicas que pueden facilitar información mucho más específica sobre su paragénesis.

## 4.3. Muestreo de las muestras.

Se ha realizado un muestreo general en las lascas pertenecientes a Volcanes de Fango y Bosta mediante un taladro de dentista que nos permite muestrear cantidades del orden de miligramos en poco tiempo.

Para analizar las diferentes generaciones de cementos o el material que se encuentra rellenando estructuras internas, se ha realizado un micromuestreo mediante un microtaladro controlado por ordenador de la empresa MERCHANTTEK ubicado en el Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). La zona a muestrear se selecciona con precisión en la pantalla del ordenador. Esta técnica permite una precisión de muestreo de 10-20  $\mu\text{m}$  y obtener cantidades de muestra del orden de  $\mu\text{g}$  sin que exista contaminación de litologías adyacentes.

## 4.4. Difracción de Rayos X (DRX).

Los análisis mediante difracción de rayos X para muestras de roca total han sido realizados en el Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera" usando dos dispositivos diferentes en función de su disponibilidad:

-difractómetro marca BRUKER modelo D-5005, con tubo de cobre, longitud de onda  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ , monocromador secundario de grafito y unas condiciones de trabajo de KV=40 y mA=30. Barrido entre 4 y 60° de 2 theta, pasos de 0.05 grados y 3 segundos por paso. Detector de centelleo lineal hasta 2 millones de cuentas.

-difractómetro marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE, con cristal Göbbel primario, detector SOL-X, tubo de cobre y una longitud de onda  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ . Las condiciones de trabajo fueron kV = 40 y mA = 40.

La difracción de rayos X en micromuestras (60-80  $\mu\text{g}$ ) se llevó a cabo en los Serveis Cientifictècnics de la Universitat de Barcelona en un difractómetro de geometría Bragg-Brentano PANalytical X'Pert PRO MPD alpha1 (radio= 240 mm), longitud de onda de ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Las muestras fueron montadas en un portamuestras de silicio monocristalino (PW1817/32) y el conjunto de muestras en un portamuestras (PW1813/32). Las condiciones de trabajo fueron 45 KV y 30 mA, la rotación de la muestra durante el análisis fue de 2 segundos por vuelta, el barrido de 4 a 62 ° 2 $\theta$  con un espaciado de paso de 0.033 ° 2 $\theta$  y tiempo de medida de 600 segundos por paso.

El análisis de los diferentes difractogramas, fue realizado con el software Macdiff 4.2.5. Se ha determinado la composición mineralógica de aproximadamente de 350 muestras de roca total y de unas de 16 micromuestras. Además, se ha realizado un análisis semicuantitativo a partir de los difractogramas para poder determinar las especies mineralógicas más abundantes en cada una de las muestras.

Para calcular el contenido de  $\text{MgCO}_3$  en las muestras de calcita, se corrigieron todos los difractogramas utilizando la reflexión (101) d: 3.342  $\text{ \AA}$  del cuarzo y se comprobó el desplazamiento de la reflexión (104) respecto de la posición correspondiente a la calcita estequiométrica d: 3.035. Muestras de calcita con un contenido inferior a 4 mol% de  $\text{MgCO}_3$  fueron consideradas como calcitas con bajo contenido en magnesio (Low Magnesium Calcite, LMC), y muestras con un contenido entre 4 y 20 moles % de  $\text{MgCO}_3$  fueron descritas como calcitas con alto contenido en magnesio (High Magnesium Calcite, HMC). A las micromuestras de calcita puras, se les añadió cuarzo molturado como patrón interno para poder realizar la corrección de posición de los difractogramas y determinar su contenido molar en magnesio.

#### 4.5. Análisis elemental (ICP OES/MS).

Los elementos (Ca, Sr, Mn, Na, Fe y Mg) fueron analizados cuantitativamente mediante un espectrómetro PERKIN-ELMER ELAN 6000 en los Serveis Cientifictècnics de la Universitat de Barcelona. Las micromuestras de carbonato (aprox. 30  $\mu\text{g}$ ) se hicieron reaccionar con  $\text{HNO}_3$  1% durante 10 minutos. Las rectas de calibrado fueron construidas a partir de soluciones que oscilaban entre 1000 y 10.000 mg/l obtenidas a partir de reactivos NIST (National Institute of Standards and Technology).

#### **4.6. Realización de láminas delgadas y gruesas.**

Se realizaron un total de 66 láminas gruesas (200  $\mu\text{m}$ ) y 58 láminas delgadas (30  $\mu\text{m}$ ). Todas las láminas fueron impregnadas con resina de color azul para poder observar la distribución de la porosidad, acabadas con un pulido metalográfico y no fueron cubiertas para permitir su posterior observación mediante catodoluminiscencia y microscopia electrónica. Las láminas fueron realizadas en el Servei de Llàmina Prima de la Facultat de Geologia (Universitat de Barcelona), en el Departamento de Petrología de la Universidad de Madrid y en los Independent Petrographic Services, Scotland.

Posteriormente, tanto las láminas como los tacos fueron fotografiados mediante un escáner EPSON Perfection 2450 a una resolución de 2400 dpi.

#### **4.7. Petrología convencional y catodoluminiscencia.**

Las observaciones petrográficas se llevaron a cabo, con un microscopio petrográfico AXIOPHOT, de la empresa Zeiss, que tiene acoplada una cámara digital SONY CCD modelo DXC-S500 ubicado en el Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica de la Facultat de Geologia (Universitat de Barcelona). Las observaciones fueron realizadas con aumentos de 5x, 10x y 20x.

Para la observación mediante catodoluminiscencia, se utilizó el instrumento Cold Cathode Luminescence TECHNOSYN modelo 8200 MK-II de la empresa Cambridge Instruments acoplado a un microscopio binocular NIKON, ubicado en el Laboratori Investigació de Formacions Salines (LIFS) de la Facultat de Geologia (Universitat de Barcelona). Las observaciones fueron realizadas con aumentos de 2.5x, 5x y 10x. Las condiciones de trabajo fueron aproximadamente 200 mA y 12-15 kV. Esta técnica permite la observación de diferentes procesos mecánicos post-deposicionales (compactación, estilolitización) y crecimiento de cementos, que en ocasiones no son visibles mediante microscopía convencional. Es una técnica básica para la definición de las secuencias paragenéticas dentro de los carbonatos.

#### **4.8. Microscopia electrónica de rastreo con microanálisis (SEM-EDS).**

Las observaciones de microscopia electrónica de los tacos, se realizaron mediante un microscopio JEOL JSM-840 que permite realizar microanálisis EDS a partir del Na. Se encuentra ubicado en los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Inicialmente, los tacos fueron recubiertos por grafito para evitar la acumulación superficial de carga en el momento de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra.

Las observaciones de láminas delgadas y gruesas fueron realizadas mediante un microscopio electrónico ESEM Quanta 200 FEI, XTE 325/D8395 ubicado en los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Las condiciones de trabajo fueron ambientales (a 1 Torr en atmósfera de vapor de agua) y un voltaje de aceleración entre 15 y 20 KV. En estas condiciones se puede trabajar con muestras sin recubrir, lo que permite el posterior muestreo de las láminas utilizadas sin que exista la posibilidad de contaminación por el grafito del recubrimiento.

#### **4.9. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).**

Las observaciones mediante microscopia electrónica de transmisión se realizaron en el microscopio HITACHI 800MT ubicado en los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. La imagen que se obtiene es plana, monocromática y con aumentos que oscilan entre 200 y 500.000x con una resolución de 0.3 nm. El voltaje de aceleración utilizado fue de 200 KV.

Las observaciones fueron realizadas sobre las partículas en suspensión que se obtuvieron en el proceso de separación de la barita (ver apartado 4.10). A este material particulado se le añadió agua destilada y la muestra fue sometida a ultrasonidos para conseguir la homogenización de la misma. Después se dispuso una gota de la suspensión así obtenida en una rejilla de Cu/Au que incorpora una película conductora (carbono) de soporte FORMVAP de 5nm de espesor y se dejó secar antes de ser introducida en el microscopio.

#### **4.10. Separación de barita en carbonatos.**

A partir de las observaciones de microscopia electrónica realizadas en los tacos, láminas delgadas y gruesas, se observó la presencia de barita en el material carbonatado. Se desarrolló una metodología basada en el método descrito por Borole y Somayajulu (1977) para separar la barita de muestras de Pen Duick y Bosta:

Se atacaron entre 12 y 90 g de muestra carbonática (tacos a partir de los cuáles se habían realizado las láminas) con HCl 1:1 6 M durante 24 horas. Después del ataque las muestras se lavaron con agua destilada y se separó una pequeña parte del material en suspensión para ser analizada mediante TEM (ver apartado 4.9). El material particulado grueso obtenido se dejó secar en una estufa (40° C) durante 24 horas. Un análisis mediante difracción de rayos x del particulado grueso reveló que estaba formado principalmente por barita y cuarzo. Para separar la barita del cuarzo, se utilizó Bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ) (densidad de 2.9 g/cm<sup>3</sup>) aprovechando la diferencia de densidad entre la barita (4.20 g/cm<sup>3</sup>) y el cuarzo (2.65 g/cm<sup>3</sup>).

La pureza de la barita separada se comprobó mediante difracción de rayos x.

## 4.11. Análisis de la composición isotópica del carbono y del oxígeno en carbonato.

Se determinó la composición isotópica del carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) y del oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) del carbonato en un total de 174 muestras de roca total y 136 micromuestras extraídas mediante microtaladro controlado por ordenador (ver apartado 4.3). Los análisis fueron realizados con un espectrómetro de masas de doble entrada FINNIGAN MAT-252 conectado en serie con un Kiel, ubicados en los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Las muestras, de unos 60  $\mu\text{g}$ , se hicieron reaccionar con ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_5$ ) a 70° C durante 3 minutos para las muestras de calcita y 15 minutos para las muestras de dolomita siguiendo el procedimiento descrito por Craig (1965) y Claypool et al. (1980). Los resultados fueron expresados en partes por mil (‰) respecto el patrón internacional V-PDB (Vienna Pee De Belemnite). El uso de los patrones utilizados ha puesto en evidencia que la precisión era mejor que  $\pm 0.02$  ‰ para el carbono y  $\pm 0.06$  ‰ para el oxígeno. El patrón utilizado fue el NBS- 19 con unos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ : +1.95 ‰ V-PDB y  $\delta^{18}\text{O}$ : -2.20 ‰ V-SMOW.

### 4.11.1. Cálculo de la composición de los fluidos en equilibrio con el carbonato.

La composición isotópica del fluido original, se puede calcular a partir de la composición isotópica del carbonato precipitado a partir del fluido ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonato V-PDB}}$ ) y la temperatura estimada del fluido circulante en el momento de la precipitación.

Debido a la gran influencia de la temperatura en el coeficiente de fraccionamiento isotópico del sistema carbonato-agua para oxígeno, Urey propuso en 1947 que este hecho fuera usado como paleotermómetro. A partir de ese momento, se realizaron numerosos estudios con objeto de determinar las ecuaciones que relacionan la temperatura con el fraccionamiento isotópico para diferentes carbonatos (Craig, 1965; Anderson y Arthur, 1983). En el caso que nos ocupa hemos utilizado las siguientes ecuaciones:

Las ecuaciones usadas para calcular las composiciones isotópicas del fluido en equilibrio con el carbonato fueron:

- **Ecuación 1, para muestras de aragonito, Grossman y Ku (1986):**

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{water-SMOW}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{arag-V-PDB}} - (19.7 - t) / 4.34$$

- **Ecuación 2, para muestras de calcita con bajo contenido en magnesio (LMC), Kim y O'Neil (1977):**

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{water-SMOW}} = \exp [ \ln (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{LMC-V-PDB}} - (18030 / (273 + t) - 32.42) / 1000) - 1000 ] * 1,03086 + 30.86$$

- **Ecuación 3**, para muestras de calcita con alto contenido en magnesio (HMC), Friedman y O'Neill (1977):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{water-SMOW}} = (\exp [\ln (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{HMC-VPDB}}) - (18.030 / (273 + t))] + 0.03242) - 1000) * 1.03086 + 30.86$$

- **Ecuación 4**, para muestras de dolomita y dolomita ferruginosa, Friedman y O'Neill (1977):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua-V-SMOW}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{LMC-V-PDB}} = (3.2 \times 10^6 / (273.15 + t)^2) - 1.50$$

- **Ecuación 5**, para muestras de ankerita, Fisher y Land (1986):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua-V-SMOW}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{LMC-V-PDB}} = (2.78 \times 10^6 / (273.15 + t)^2) + 0.11$$

siendo la t en grados centígrados.

Para poder aplicar estas ecuaciones se han de tener en cuenta varios supuestos:

a) que la composición isotópica del oxígeno del carbonato está en equilibrio con la composición isotópica del oxígeno del fluido circulante (Faure y Mensing, 2005). Es conocido que algunas especies de foraminíferos (por ejemplo; *Cyclorbiculina compressa* y *Archaias angulatus*) y algunas especies de corales así como otros organismos no mantienen el equilibrio isotópico debido a los efectos "vitales" (McConnaughey, 1989; Adkins et al., 2003).

b) que la composición isotópica del oxígeno en el carbonato no varía posteriormente a lo largo del tiempo. Esto se debe tener en cuenta sobretodo en restos biogénicos, ya que los procesos diagenéticos pueden modificar la composición isotópica original (Faure y Mensing, 2005).

#### 4.12. Análisis de la composición isotópica del azufre y el oxígeno en sulfatos.

Se analizaron un total de 10 muestras de barita. Los análisis fueron realizados en un espectrómetro de masas de flujo continuo DELTA PLUS XP FINNIGAN conectado en serie con un analizador elemental CARLO ERBA 100 ubicado en los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

La composición isotópica del azufre se determinó a partir de 600 µg de barita pura mezclada con una cantidad similar de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dicha mezcla, encapsulada en estaño, se analizó en el espectrómetro. Los resultados fueron expresados en partes por mil (‰) respecto el patrón internacional V-CDT (Vienna Canyon Diablo Troilite) para el azufre. Los patrones usados fueron: NBS-127 (δ<sup>34</sup>S<sub>VCDT</sub>: + 20.3 ‰), IAEA-S1 (δ<sup>34</sup>S<sub>VCDT</sub>: -0.3 ‰), IAEA-S2 (δ<sup>34</sup>S<sub>VCDT</sub>: + 21.5 ‰) y IAEA-S3 (δ<sup>34</sup>S<sub>VCDT</sub>: - 32.3 ‰).

La composición isotópica del oxígeno se determinó a partir de 200 µg de barita pura mezclada con una cantidad similar de carbón. La mezcla encapsulada en plata, se analizó con el mismo espectrómetro que para el azufre, pero conectado en línea a un horno de paredes de grafito a 1400° C en el que se verificó la reducción de sulfato a CO, que fue el gas analizado. Los resultados fueron expresados en partes por mil (‰) respecto el patrón internacional V-SMOW (Vienna Standard Mean Oceanic Water) para el oxígeno. Los patrones usados fueron: NBS-127 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  : +9.3 ‰),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  : +12.8 ‰) y YCEM ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  : + 17.6 ‰) siendo estos dos últimos, patrones de uso interno del laboratorio.

#### 4.13. Análisis de $\delta^{87}\text{Sr}/\delta^{86}\text{Sr}$ en carbonatos.

Se han analizado un total de 11 micromuestras de calcita, 5 de dolomita y 2 de aragonito mediante un espectrómetro de masas (TIMS) FINNIGAN MAT-262 ubicado en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco. Las muestras fueron atacadas con HCl siguiendo el procedimiento descrito por Pin y Bassin (1992) y se cargaron en un filamento de Ta (99.95 %) previamente desgasificado en dos estadios a 2 A y 4.5 A durante 30 minutos.

Las condiciones de trabajo fueron: Intensidad de haz  $^{88}\text{Sr}$  de aprox. 4V, adquiriendo 20 bloques de 10 barridos, y empleándose  $^{85}\text{Rb}$  para la monitorización de posibles interferencias isobáricas. Los datos analíticos se corrigieron mediante la ley lineal de fraccionamiento de masas tomando como constante la relación  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ : 0.1194 (Steiger y Jäger, 1977). Los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  han sido expresados respecto el patrón NBS- 987 y presentan una precisión expresada como desviación típica de  $\pm 0.000016$  ( $1\sigma$ ).

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

Se han realizado un total de 7 dataciones de micromuestras de calcita mediante un espectrómetro alpha OCTETE PLUS equipado con detectores BR-024-450-100 de 450 mm<sup>2</sup> ubicado en el Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (ICTJA). El peso de las muestras analizadas oscila entre 0.1 y 0.5 g, en función de la cantidad de muestra disponible para el análisis. La metodología usada fue el método de datación descrito por Ivanovich y Harmon (1992) y el procedimiento de separación y purificación de las muestras realizado mediante electrodeposición fue él descrito por Talvitie (1972) y modificado por Hallstadius (1984).