



Universidad de Oviedo



Facultad de Geología

TRABAJO FIN DE GRADO

# **CARACTERIZACIÓN DE TECTITAS DEL LÍMITE CRETÁCICO- PALEOGENO DE LA SECCIÓN DE ZUMAIA**

PABLO GARCÍA MONTE

GRADO EN GEOLOGÍA  
JULIO - 2023



## Caracterización de tectitas del límite cretácico-paleógeno de la sección de Zumaia

Pablo García Monte

*Uo246550@uniovi.es*

**Resumen:** Se analizan 9 muestras de diferentes localidades del País Vasco, en la Bahía de Vizcaya, donde se encuentra el límite entre el Cretácico y el Paleógeno (límite K-Pg), mediante DRX. Las muestras revelan una composición general que incluye carbonato cálcico, cuarzo, caolinita y feldespato potásico. Con una caracterización preliminar, se procede a la obtención de esferulitas mediante diversas etapas de separación magnética y granulométrica. Al obtener una gran cantidad de esferulitas de las 9 muestras, se selecciona una muestra específica de la playa de Zumaia debido a su mayor documentación sobre el límite K-Pg, con la expectativa de encontrar descripciones detalladas de las esferulitas ahí presentes. Se recuperan de la muestra de la playa de Zumaia, 25 esferulitas de más de 212  $\mu\text{m}$ , de las que posteriormente se seleccionan 5 en base a su textura superficial para un estudio detallado. En estas 5 esferulitas seleccionadas, se destaca la presencia predominante de piritita como pseudomorfo, formando agregados cristalinos sobre una matriz de silicato o carbonato cálcico. Además, en las esferulitas de la sección de Zumaia se observa la presencia de inclusiones de plomo identificadas mediante microanálisis.

**Abstract:** Nine samples from different locations in the Basque Country, in the Bay of Biscay, where the boundary between the Cretaceous and the Paleogene (K-Pg boundary) is found, are analyzed using X-ray diffraction (XRD). The samples reveal a general composition that includes calcium carbonate, quartz, kaolinite, and potassium feldspar. With a preliminary characterization, spherulites are obtained through various stages of magnetic and particle size separation. With a large number of spherules obtained from the nine samples, a specific sample from Zumaia Beach is selected due to its extensive documentation on the K-Pg boundary, with the expectation of finding detailed descriptions of the spherules present there. From the Zumaia Beach sample, 25 spherules larger than 212  $\mu\text{m}$  are recovered, of which 5 are subsequently selected based on their surface texture for a detailed study. In these 5 selected spherules, the predominant presence of pyrite as pseudomorphs, forming crystalline aggregates on a matrix of silicate or calcium carbonate, is highlighted. Additionally, the presence of lead inclusions is observed in the spherules from the Zumaia section, identified through microanalysis.

### INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

A lo largo de la historia de la Tierra, los eventos de impacto de materiales extraterrestres, también llamados meteoritos, han causado tras su colisión con la corteza terrestre una serie de evidencias (por ejemplo, la formación de un cráter, evidencias en el registro fósil, o la presencia anómala de elementos poco comunes en la corteza).

Algunos eventos de impacto pueden llegar a tener relevancia a escala mundial, pudiendo ubicarlos de manera precisa en la historia geológica del planeta. Estos mismos eventos pueden llegar a marcar a un periodo geológico determinado como el impacto de Chicxulub, que señala el límite entre el Cretácico y el Paleógeno (Límite K-Pg).

El impacto de Chicxulub es el evento de impacto de material extraterrestre mejor documentado, caracterizado por la presencia de una capa de arcilla con una anomalía positiva de iridio (Álvarez et al. 1980). Como es habitual en este tipo de eventos, se formaron una extensa variedad de rocas (impactitas) a causa de la modificación de la roca de la corteza tras el impacto (Koeberl et al. 2012).

Al tratarse de un término general para materiales de impacto se clasifican a su vez en función del tipo de impacto del que surgen, en este caso concreto se trata de un material resultante de un único impacto. En relación con las rocas resultantes de un único impacto se distinguen las rocas de impacto, las rocas de impacto fundido, y las brechas de impacto. En el caso de las dos primeras clasificaciones de rocas de impacto se realiza una subdivisión en función de los clastos contenidos en su interior, donde a su vez se distinguen los diferentes grados de cristalinidad del vidrio generado. En esta subdivisión es donde se localizan las tectitas, siendo estas un depósito distal de material de impacto, generado por la vaporización de las rocas impactoras. Estas tectitas son por tanto un elemento relevante para la delimitación de eventos de impacto de escala planetaria.

Concretamente para el caso del impacto de Chicxulub, el material distal presenta unas tectitas con una anomalía de iridio (Díaz-Martínez et al, 2002).

### Contexto Geológico

El registro sedimentario en España, se pueden encontrar ejemplos representativos de la continuidad de secuencias sedimentarias del Maastrichtiense superior, en secciones como Agost en Alicante, Caravaca en Murcia y Zumaia en la Bahía de Vizcaya (Fig. 1), (Smit and Romein, 1985 y Groot et al. 1989). La mayoría los sedimentos de estas secciones contienen una gran cantidad de foraminíferos y nanofósiles de fauna y flora, y una proporción casi irrelevante de microfósiles, además de ninguna o escasa presencia de hardgrounds o discontinuidades (Smit, 1999).

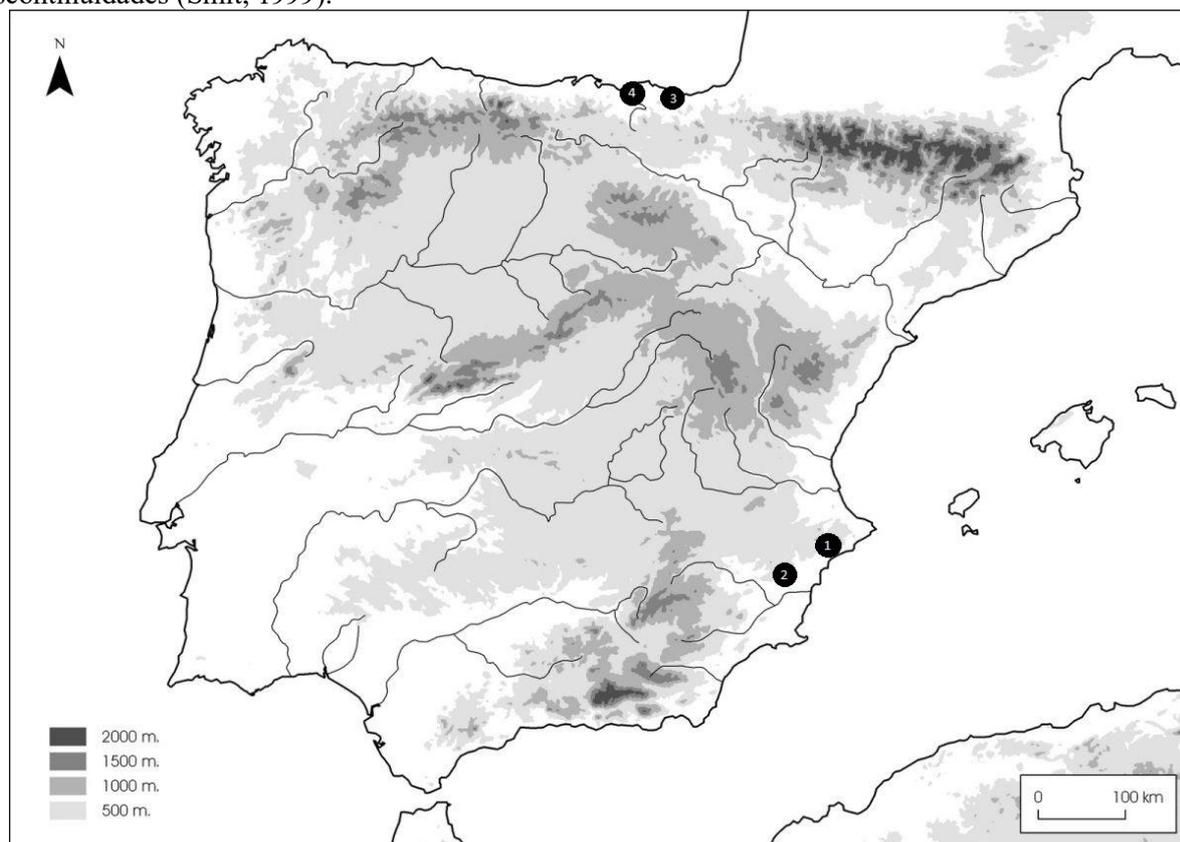


FIGURA 1: Mapa de la península ibérica modificado de Gonzalvo (2010), donde se localizan las ubicaciones mencionadas en el texto previamente en relación con los indicios estudiados en la península donde se haya una relación al límite K-Pg, según Groot et al. (1989) y Smit and Romein (1985): 1, Agost 2, Caravaca 3, Zumaia 4, Sopelana

Las secciones más estudiadas y representativas del límite K-Pg en España se encuentran en Zumaia (en la provincia de Gipuzkoa) y Sopelana (en la provincia de Vizcaya). Algunas secciones no presentan arcilla en la capa límite, pero en Zumaia el límite es, además pirítico, lo que lo hace fácilmente reconocible (Wiedmann, 1988). La parte superior del Maastrichtiense se compone de varios lechos delgados de margas verdes (1-5 cm de grosor), un lecho arenoso gris-marrón y luego margas púrpuras (Palacios et al., 1988). El límite K-Pg está comprendido entre el miembro superior de la formación Zumaia-Algorri, formado por alternancias de margas púrpuras y calizas margosas grises con intercalaciones de turbiditas siliciclásticas, y el miembro inferior de la formación de calizas de Danian, compuesta por alternancias de calizas y margas de color gris rosado, con pocas intercalaciones de turbiditas calcáreas finas (Bernaola G. et al 2006). Se han descrito adicionalmente anomalías y esférulas interpretadas como microtectitas alteradas a pirita rica en As en la sección de Zumaia. (Smit, 1982; Smit and Romein, 1985; Schmitz et al., 1997).

En concreto, la cuenca de la Bahía de Vizcaya forma parte del margen continental del norte de España, estando compuesto principalmente por rocas del Mesozoico. La característica más relevante de la geología de la región es el gran espesor de la secuencia Mesozoico-Terciaria, que puede alcanzar los 15 km (García-Mondéjar et al. 1985).

## Objetivo

El objetivo del trabajo consiste en el estudio de 9 muestras del País Vasco, en relación con el límite Cretácico–Paleógeno, con el interés en describir las características geoquímicas y petrográficas de los materiales resultantes del evento de impacto. Realizando un análisis de DRX, una selección de las esferulitas, y un estudio en SEM y Fe-SEM.

Tras la obtención de un gran número de esferulitas, se enfoca el trabajo en el estudio de 5 esferulitas una única muestra, siendo esta la muestra tomada en la playa de Zumaia, al considerarse la mejor documentada. Dejando, el resto de las muestras fuera de los objetivos finales del trabajo, dando opción una posible continuidad del trabajo en el futuro.

## METODOLOGÍA

Se cuenta con un total de 9 muestras correspondientes a diversas localidades del País Vasco, en la Bahía de Vizcaya, donde se localiza el contacto entre el Cretácico y el Paleógeno, marcando por tanto el límite K-Pg donde se espera encontrar evidencias del evento de impacto (Ver Anexo 1).

El estudio de las esferulitas se lleva a cabo en 4 etapas progresivas (DRX, separación de esferulitas, SEM y Fe-SEM). A partir de la separación de las esferulitas de todas las muestras, se considera únicamente el estudio relativo a una de las muestras.

Estas etapas están basadas en el trabajo de Belza et al. (2017), el cual consiste en una descripción petrográfica y geoquímica de esferulitas distales, situadas en Italia, en relación con el límite K-Pg. Se utilizan dichas etapas como base para el presente estudio, ya que se pretende caracterizar unas esferulitas similares situadas en la sección de Zumaia, en el País Vasco. A continuación, se describen en detalle los pasos seguidos:

### DRX

#### *a Preparación*

Las muestras recogidas se cuarteán dos veces, y se muelen con la ayuda de un mortero de ágata (Fig. 2) hasta reducir la muestra a un polvo fino y uniforme. Durante este proceso se busca reducir la muestra a un tamaño menor de  $63\ \mu\text{m}$  (FIGURA 2), e ir separando las posibles raíces y materiales no geológicos.

Una vez reducido a polvo y teniendo un aspecto homogéneo, se tamiza con la ayuda de una malla de Nylon de  $63\ \mu\text{m}$ , y la porción de muestra de menos de  $63\ \mu\text{m}$  se recoge y se embolsa para analizarse mediante el análisis mediante difracción de rayos X (DRX). La porción de más de  $63\ \mu\text{m}$  se recupera y se utilizará posteriormente.

#### *b Análisis*

Se realizan los análisis de DRX en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo (Fig. 2)



FIGURA 2: Mortero de ágata, malla de Nylon de  $63\ \mu\text{m}$  difractor de Rayos X multipropósito, Bulker D8 Discover, de Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

### Separación óptica

#### *a Preparación*

Se desmenuza cantidad representativa de cada muestra recogida en campo con las manos y se retiran los restos vegetales (raíces y musgo). Para cada muestra se realiza un cuarteo, y se introduce una fracción del

cuarteo en un recipiente con 50mL de agua Milli-Q. Se agita con la ayuda de un agitador magnético para homogeneizar la solución, y permitir una mejor separación de los granos contenidos en la muestra. Tras homogeneizar la muestra se deja reposar 24h, para permitir la decantación de todas las partículas en suspensión.

#### *b Separación magnética*

Se introduce un imán de neodimio (Peso 192 gr. Dimensiones: Grosor 1.27 cm, Diámetro 5.08 cm. Magnetización AXIAL. Grado N45 Gauss 3100. Fuerza de sujeción 32 Kg) en una bolsa de plástico fino, y la bolsa en un recipiente de vidrio. Se pasa repetida y lentamente el imán en el recipiente con la bolsa, por encima de la solución con la muestra mientras se agita suavemente, para recuperar la parte magnética en el fondo del recipiente con el imán. La fracción magnética recuperada se deposita en otro recipiente separando la parte magnética y la parte no magnética en dos recipientes diferenciados para cada muestra.

#### *c Separación granulométrica*

A cada muestra de fracción no magnética y fracción magnética, se recoge una fracción de agua. Se introducen las muestras en un horno a 60°C y se deja secar durante 24h. Pasadas las 24h y asegurándose de que la muestra este completamente seca, se tamiza cada fracción no magnética y magnética por una columna de tamices de 212  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$ . Se recoge el material retenido por cada tamiz y se embolsa con la correspondiente identificación de la muestra, el tamiz, y la fracción magnética o no magnética. Obteniendo 3 subconjuntos de  $>212 \mu\text{m}$ , entre 212  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$  y  $<75 \mu\text{m}$  para cada fracción magnética y no magnética de cada muestra.

#### *d Separación de esferulitas*

Cada uno de los subconjuntos ( $>212/212-75/<75$ ), se observan a través de la lupa bajo luz reflejada de 150-300X, y se separa a mano cada una de las esferulitas individualmente (Fig. 3). Con la ayuda de una aguja fina se identifica grano a grano, las esferas presentes. Se presta atención a las morfologías esféricas y a la facilidad de rotación al empujarse suavemente con la punta de la aguja. Una vez identificadas las esferulitas, se humedece ligeramente la punta de la aguja y se tocan suavemente las esferas con la aguja húmeda, hasta que se adhieran a la aguja, para separarse en una bolsa.

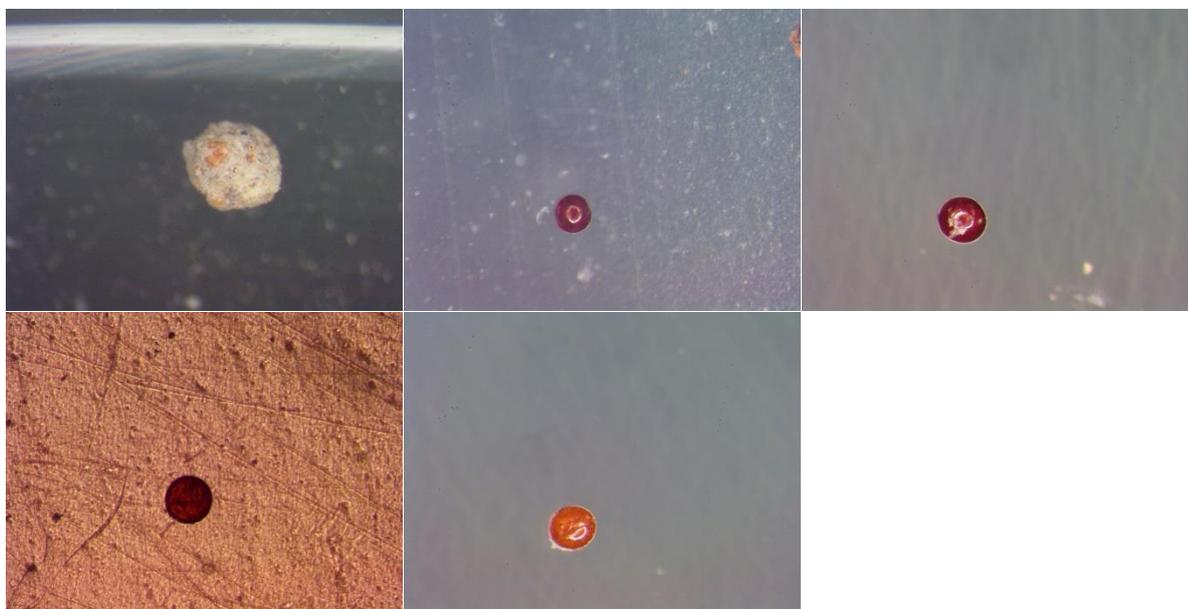


FIGURA 3: Imagen de diversas esferulitas de  $>212 \mu\text{m}$  siendo seleccionadas en función de su morfología esférica.

Tras la separación de las esferulitas se considera el estudio únicamente de las esferulitas de tamaño superior a 212  $\mu\text{m}$  y de la fracción no magnética de la muestra SR-030721-7 relativas a la playa de Zumaia.

## SEM/EDX

### *a Preparación*

Las esferulitas recuperadas se colocan cuidadosamente en una tira adhesiva específica para análisis SEM/EDX, anotando su posición y el número de esferulitas por muestra.

### *b SEM*

Se toman fotografías de cada una de las esferulitas, una fotografía con configuración de electrones secundarios (topografía) por cada esferulita.

### *c EDX*

Se realiza un análisis cualitativo de la composición superficial de las esferulitas mediante emisión de rayos X (EDX), pudiendo obtener así los elementos presentes en la superficie cada esferulita, al excitar la superficie con un haz de electrones y recibir la señal emitida por la estimulación en forma de rayos X, considerando sus intensidades y energía liberada por la excitación.

## Fe-SEM

### *a Selección de esferulitas*

Dado el elevado número de esferulitas recuperadas en la muestra SR-030721-7 se seleccionan 5 esferulitas para realizar un estudio detallado en Fe-SEM. El criterio de selección se realiza en función los datos obtenidos previamente en SEM y EDX, buscando seleccionar aquellas esferulitas que presenten una composición y/o superficial representativa de las demás esferulitas de la muestra.

### *b Preparación Fe-SEM*

Las esferulitas seleccionadas previamente se colocan en un recipiente de silicona de manera ordenada y se anota su posición, tras lo que se vierte con cuidado una resina epoxi (Epofix) y se deja reposar 24h, para que se solidifique completamente, formando así una probeta con las esferulitas ubicadas en superficie para su pulido y análisis.

### *c Pulido*

Una vez seca la resina se realizó un pulido para obtener una superficie libre de rugosidades de las esferulitas, para su análisis, para ello se usó un papel de carburo de silicio para remover de manera rápida la resina hasta llegar a las esferulitas, entonces se pasa a un pulido mediante pasta de diamante en un paño de tamaño de partícula de 1  $\mu\text{m}$ , hasta revelar y tener pulidas en superficie las esferulitas.

### *d Fe-SEM*

Se realizan los análisis de Fe-SEM en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo.

Antes de introducir las esferulitas en el Fe-SEM, se recubren de una película de carbono, para poder analizarlas correctamente. Se toman imágenes de cada una de las esferulitas, y de alguna sección en detalle además de realizarse un mapa de rayos X de composición y microanálisis.

## RESULTADOS

Los resultados se presentan siguiendo los pasos previamente mencionados en la metodología. En un primer lugar se realiza un análisis DRX a las 9 muestras recogidas correspondientes a las diversas localizaciones donde se ubica el límite K-Pg en la Bahía de Vizcaya. Tras esto, se realiza la separación de las diferentes esferulitas para todas las muestras. Dada la cantidad de esferulitas obtenidas, el trabajo se centra en adelante, en una única muestra siendo esta, la obtenida en la playa de Zumaia (SR-030721-7), las esferulitas correspondientes a tamaños  $>212 \mu\text{m}$  y de la fracción no magnética. Tras la separación y selección de las esferulitas recuperadas de la muestra procedente de la playa de Zumaia, se realiza un análisis mediante SEM y EDX de la superficie de las esferulitas. Finalmente se seleccionan 5 esferulitas a las cuales se realiza un análisis petrográfico y geoquímico mediante la utilización de Fe-SEM.

## DRX

El análisis de DRX, permite señalar la presencia de carbonato cálcico, y cuarzo en todas las muestras. Otros silicatos también aparecen presentes en varias muestras, como la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), presente en 7 de las 9 muestras, o la moscovita ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ) y feldespato potásico ( $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$ ), presente en 4 de las 9 muestras analizadas.

El caso concreto de la muestra SR-030721-7, se destacan cuatro fases minerales, siendo el carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) y feldespato potásico ( $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$ ). (Tabla I)

Muestra	Potassium Aluminum Silicate Hydroxide ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ )	Aluminum Silicate Hydroxide ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )	Silicon Oxide ( $\text{SiO}_2$ )	Calcium Carbonate ( $\text{CaCO}_3$ )	Aluminum Silicate Hydrate ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )	Hydrogen Aluminum Potassium Silicate ( $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$ )	Iron Oxide Hydroxide ( $\text{FeO}(\text{OH})$ )	Aluminum Silicate Hydrate ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )	Magnesium Aluminum Silicate ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ )	Sodium Aluminum Silicate ( $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ )
SR_030721_1	✓	✓	✓	✓						
SR_030721_6	✓	✓	✓	✓	✓					
SR_030721_7		✓	✓	✓		✓				
SR_030721_8		✓	✓	✓		✓				
SR_040721_1		✓	✓	✓		✓	✓			
SR_040721_2	✓	✓	✓	✓						
SR_040721_4		✓	✓	✓						
SR_040721_5			✓	✓		✓		✓	✓	
SR_040721_6	✓		✓	✓						✓

TABLA I: Tabla resumen de las fases identificadas mediante el análisis DRX.

## Separación

Dada la cantidad de esferulitas recogidas para la muestra SR-030721-7 en la fracción no magnética con tamaño  $>212 \mu\text{m}$  se seleccionan 25 de las más de 50 esferulitas recuperadas, para poder considerar una muestra de las esferulitas con representatividad estadística.

## SEM/EDX

Las esferulitas recogidas presentan en su mayoría una superficie redondeada a sub-redondeada, mostrando una heterogeneidad composicional en su superficie según puede observarse con las imágenes de retrodispersados.

Los resultados obtenidos caben destacar que se trata de resultados cualitativos y de la superficie de las esferulitas. Siendo así resultados que permiten dar información de las esferulitas con mayor interés, y que se seleccionaran en la etapa posterior para un análisis más detallado.

Se identifican en conjunto mediante EDX, como elementos comunes a la mayoría de las muestras, C, O, Ca, K, S, Fe, Mg, Al, y Si siendo estos elementos mayoritarios estando presentes en más del 92% de las muestras. Adicionalmente se han detectado otros elementos en proporciones más bajas, agrupado de manera sintética en el Anexo 2.

## Fe-SEM

Se seleccionan 5 esferulitas de la muestra SR-030721-7, en función de la textura y composición observada en superficie mediante SEM y EDX. Siendo las esferulitas seleccionadas la N°1, N°4, N°13, N°17, y N°19.

A continuación, se describe cada una de las esferulitas en detalle, junto con los resultados de los análisis realizados.

### a Esferulita N°1

A pocos aumentos la esferulita N°1, presenta un núcleo homogéneo de pirita con grandes granos, sin matriz aparente entre los granos. La superficie o recubrimiento de la esferulita, está formada por cristales de pequeño tamaño (Fig. 5). En la figura 5 se realiza un aumento de las secciones marcadas como 1 y 2 representadas por las Figuras 6 y 7 respectivamente.

Realizando un aumento a la sección marcada como 1, se observa una superficie rugosa y con grandes huecos, sin matriz (Fig. 6). Adicionalmente se puede observar que los cristales previamente considerados como grandes son en realidad unos agregados de pirita con forma esférica de tamaño inferior a  $1 \mu\text{m}$ .

Realizando un aumento en la sección marcada como 2, se observa que el núcleo homogéneo previamente descrito, está formado por pequeños agregados de pirita, en las que se encuentra una porosidad intergranular (Fig. 7), se interpretan los cristales como pseudomorfo de pirita.

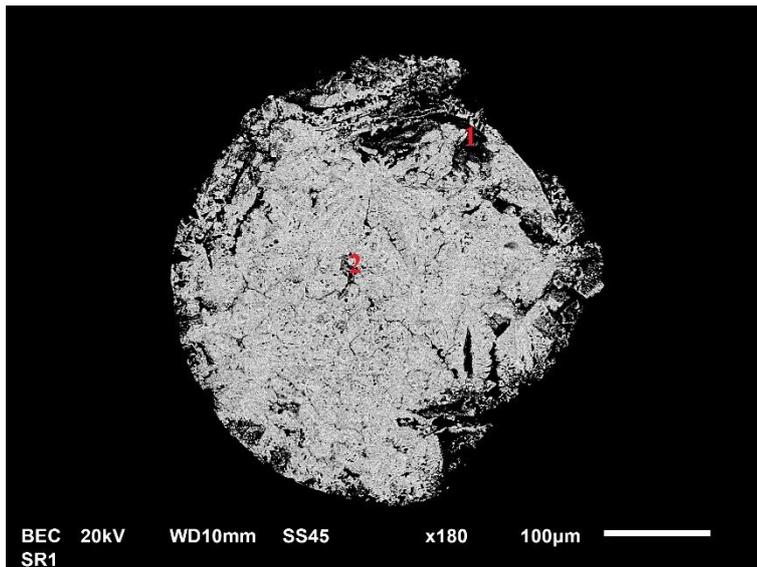


FIGURA 5: Vista general de la textura en la esferulita N°1, con un núcleo homogéneo de pirita y un recubrimiento de silicatos de aluminio y carbonato cálcico en la parte inferior derecha.

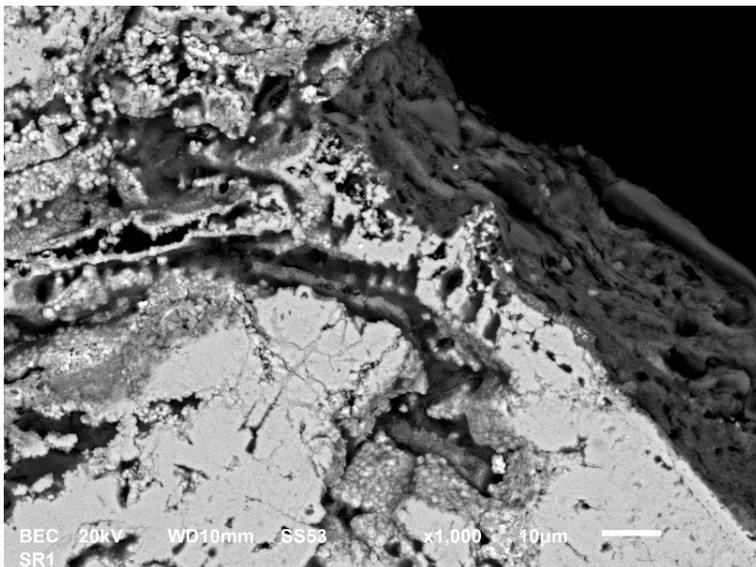


FIGURA 6: Fotografía en detalle del margen superior derecho, donde se observa el recubrimiento de silicatos de aluminio con tamaños en torno a 1 µm, y pequeñas esferas de pirita de tamaño inferior a 1 µm.

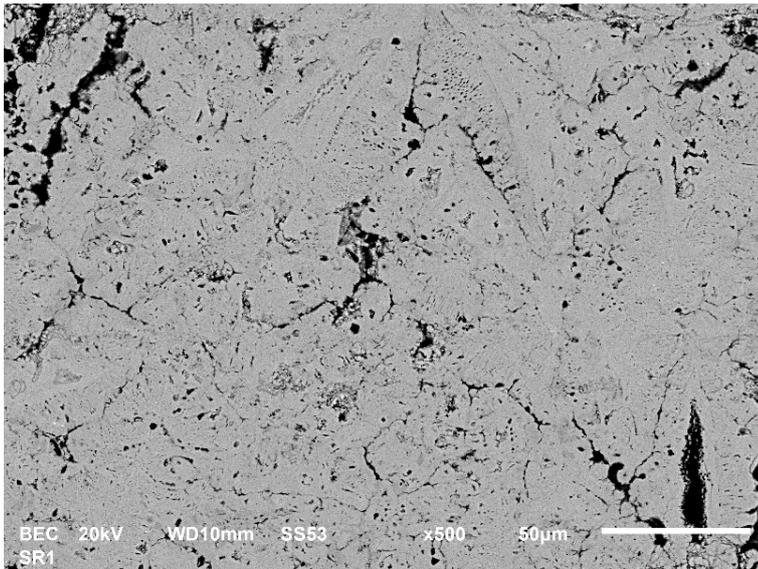


FIGURA 7: Fotografía en detalle del núcleo de pirita, donde se puede observar una importante porosidad, junto con unos cristales de pirita de pequeño tamaño.

Realizando el mapeado composicional de la esferulita N°1, se observa que está compuesta por tres fases minerales, un núcleo homogéneo de pirita con trazas de As y Ni con una repartición uniforme, un recubrimiento en la parte inferior derecha Ca, que se interpreta como carbonato de calcio, y en la parte superior un recubrimiento de silicatos de aluminio. Se observan adicionalmente algunas trazas de Ti. (Fig 8).

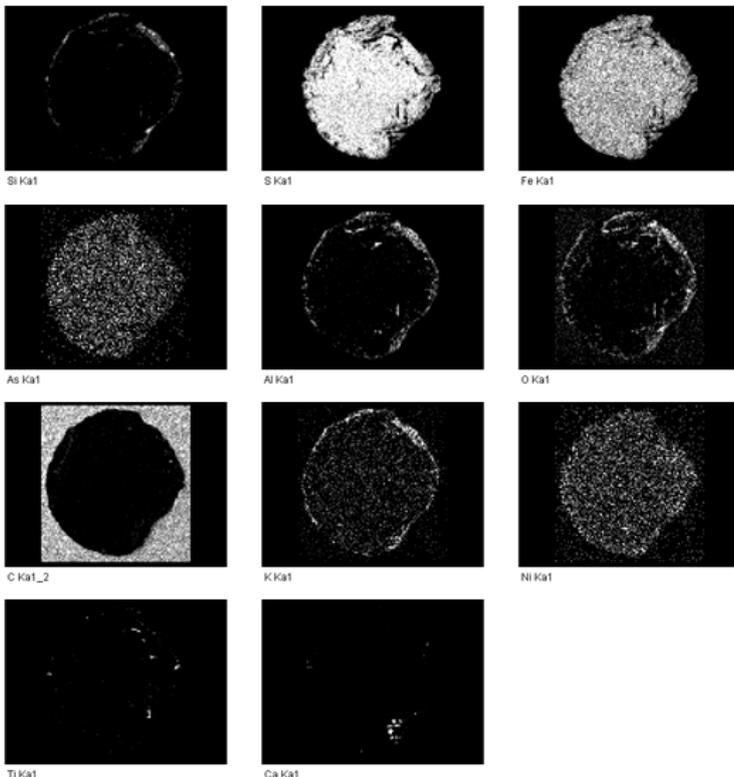


FIGURA 8: Mapeado composicional de la esferulita N°1, teniendo en cuenta los siguientes elementos desde arriba a la izquierda hacia la derecha: Si, S, Fe, As, Al, O, C, K, Ni, Ti, Ca.

*b Esferulita N°4*

A pocos aumentos la esferulita presenta una textura de agregados cristalinos de pirita alargados y esqueléticos, junto a una matriz oscura compuesta por silicato (Fig 9). Se destaca adicionalmente la presencia

de una fase en la parte externa gris, que se intercala entre los cristales de pirita. Se observa adicionalmente algunas fases brillantes sobre algunos cristales de pirita.

En la Figura 9, se realiza un aumento de las secciones marcadas como 1 y 2, representado por la figura 10 y 12 respectivamente.

Realizando un aumento sobre la sección marcada como 1, se observa en detalle un hueco relleno de matriz oscura compuesta por silicato, con cristales de pirita formando agregados con una zonación marcando el contorno alrededor de la matriz y el hueco (Fig. 10 y 11).

Realizando un aumento sobre los cuerpos brillantes más grandes se observan que su tamaño varía entre  $<1 \mu\text{m}$  y  $1 \mu\text{m}$ , al realizar un microanálisis, se detecta la presencia de plomo, al ser tan pequeño el cuerpo el microanálisis capta como ruido de fondo el S de la pirita que rodea al plomo. Se observa adicionalmente una porosidad en los cristales de pirita (Fig. 12 y 13).

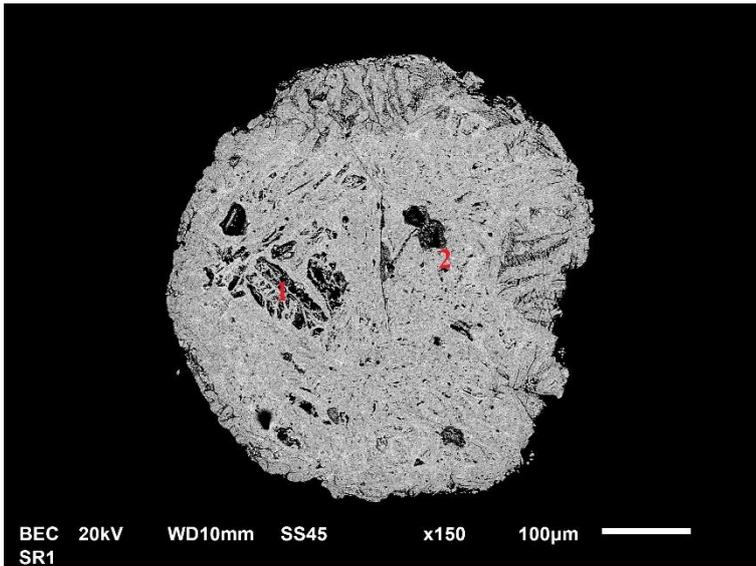


FIGURA 9: Vista general de la textura de la esfera N°4 con de granos de pirita esqueléticos, alargados y una matriz relleno los huecos de silicato.

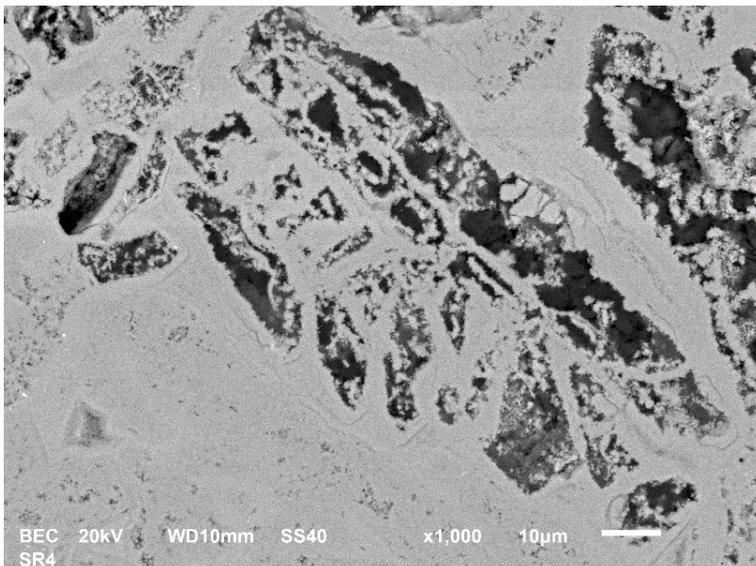


FIGURA 10: Fotografía en detalle del hueco central relleno de matriz compuesta por silicatos de aluminio, junto con una zonación de la pirita alrededor del hueco, y presencia de fases altamente brillantes.

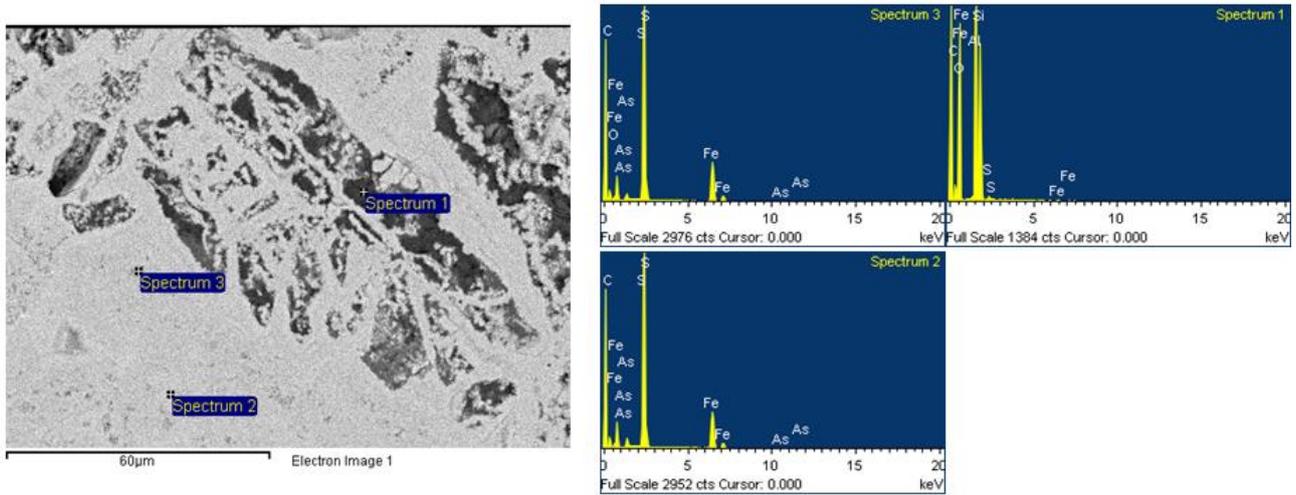


FIGURA 11: Imagen de los puntos donde se realiza microanálisis de EDX, en el hueco central relleno por silicatos y donde se observa la zonación de la pirita.

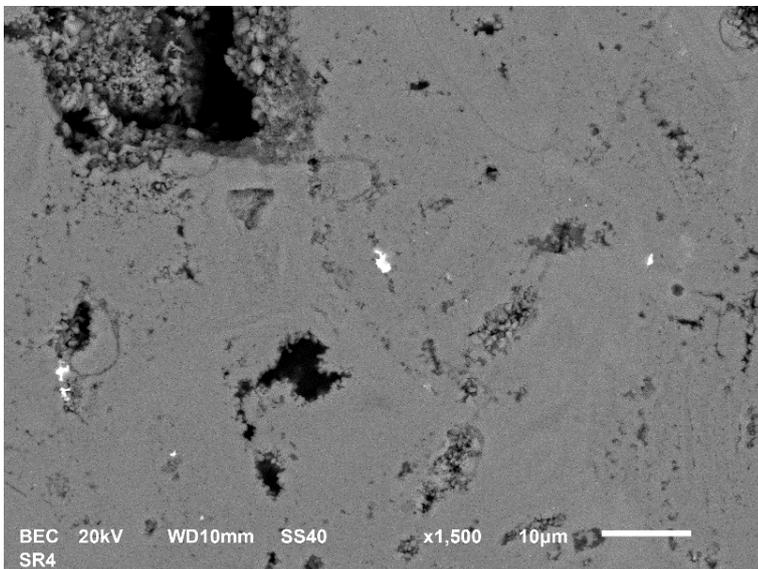


FIGURA 12: Fotografía en detalle de los pequeños cuerpos brillantes encontrados en toda la esferulita, y de la porosidad en la pirita.

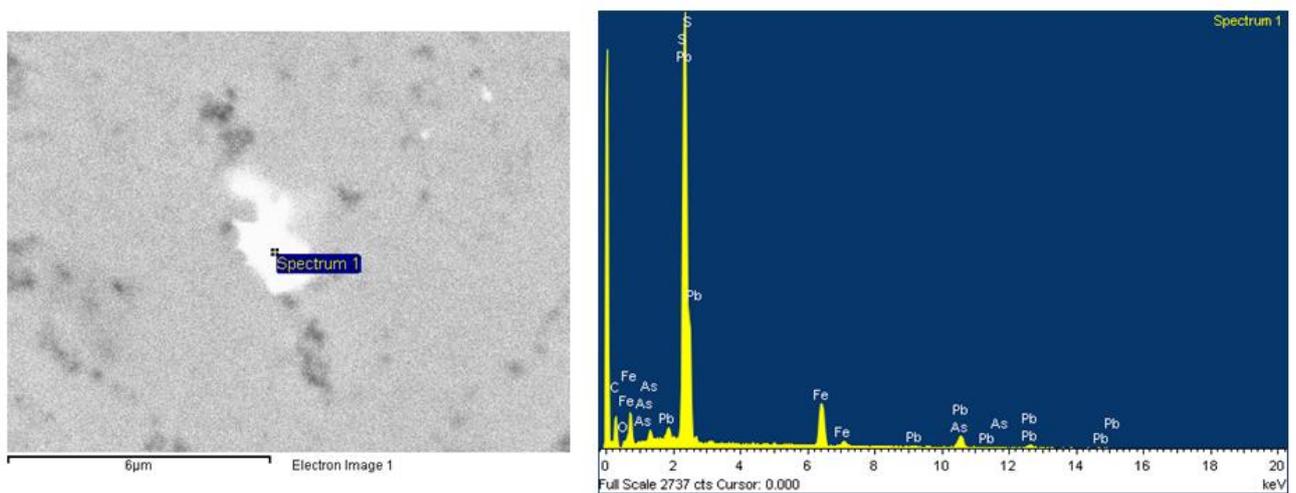


FIGURA 13: Imagen del resultado del microanálisis obtenido al apuntar a la inclusión brillante, identificada como plomo.

Realizando el mapeado composicional de la esferulita N°4, se observan tres fases minerales, un cuerpo principalmente compuesto por cristales de pirita, una matriz compuesta por silicato y un recubrimiento probablemente compuesto por feldespatos. En toda la esferulita se detecta una presencia homogénea de trazas de As, Ti, y Ni (Fig. 14).

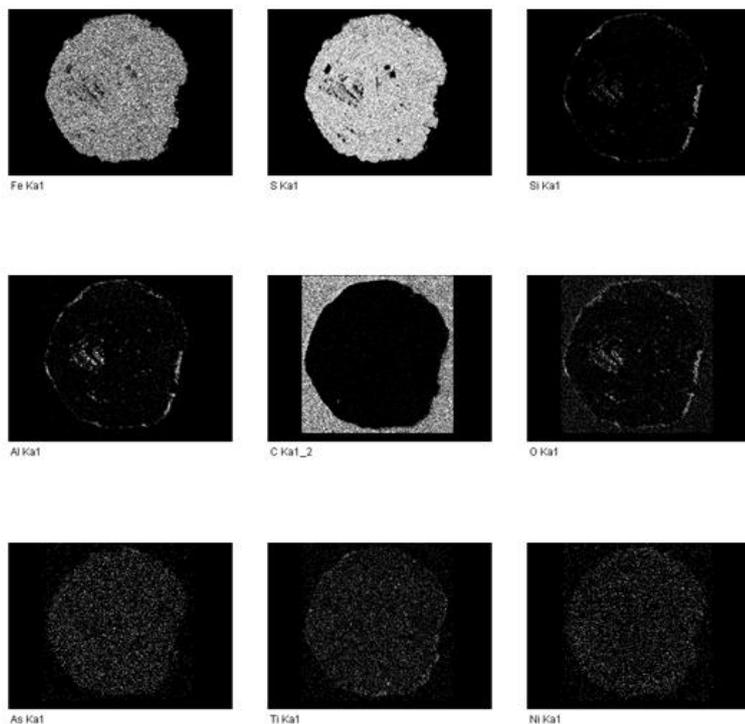


Figura 14: Mapeado composicional de la esferulita N°4, teniendo en cuenta los siguientes elementos desde arriba a la izquierda hacia la derecha: Fe, S, Si, Al, C, O, As, Ti, Ni.

#### c Esferulita N°13

A pocos aumentos la esferulita N°13, presenta una textura de agregados compuestos cristalinos de pirita alargados, dendríticos e hipidiomorficos, sobre una matriz de carbonato cálcico (Fig. 15).

Realizando un aumento sobre el contacto entre los cristales de pirita y la matriz de carbonato cálcico, se puede observar que los cristales de pirita, en realidad se tratan de agregados de pequeños cristales de menos de 1  $\mu\text{m}$  (Fig. 16). Estos cristales se interpretan como pseudomorfos de pirita, al comparar su textura similar con otra esferulita, donde se observan dendritas de clinopiroxenos creciendo sobre una matriz de vidrio descrita por Smit (1990).

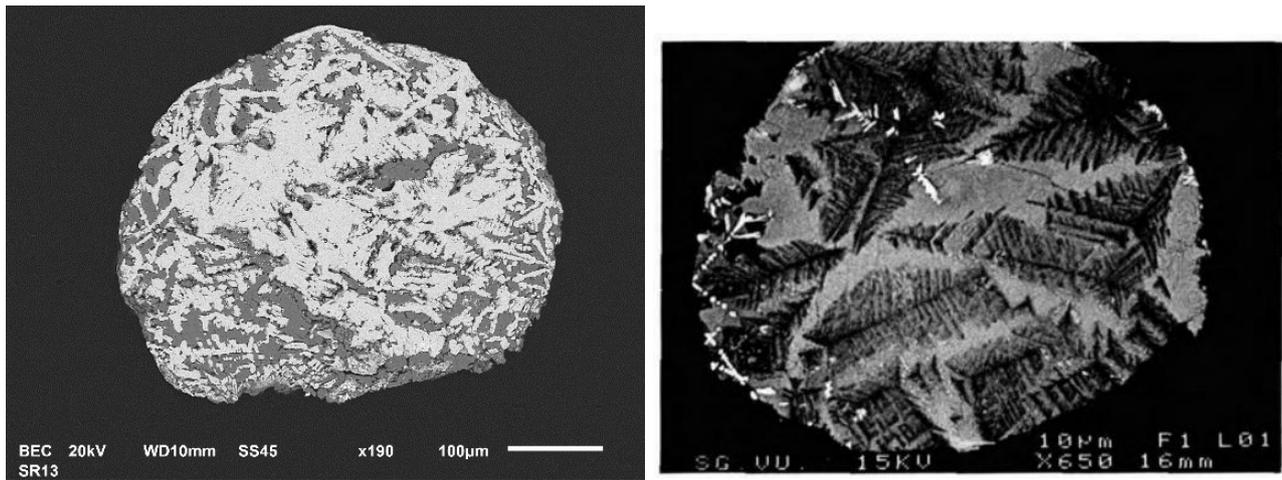


FIGURA 15: A la izquierda la vista general de la textura de la esferulita N°.13 con una textura esquelética, de granos de pirita alargados e hipidiomorfos y una matriz compuesta por carbonato cálcico. A la derecha la esferulita de Smith (1990) donde se observan cristales de clinopiroxeno están parcialmente grabados de la matriz de vidrio.

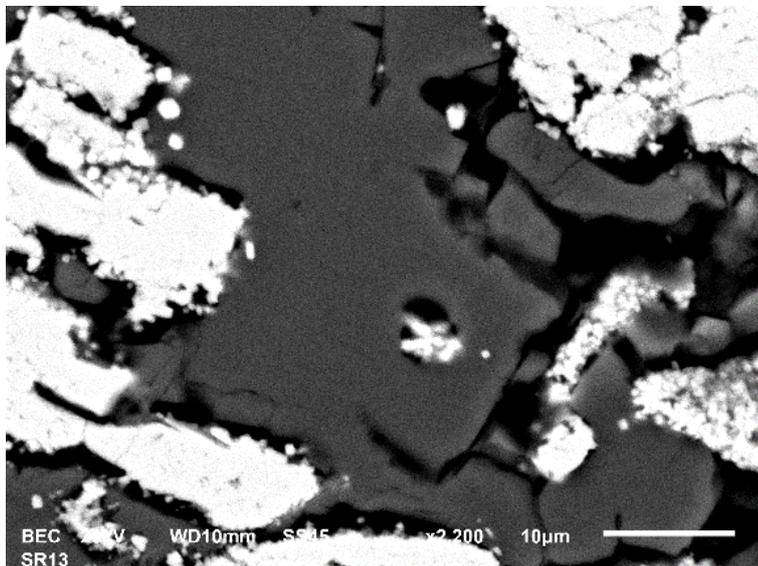


FIGURA 16: Fotografía de detalle entre el contacto de los agregados de pirita y la matriz de carbonato cálcico.

Realizando el mapeado composicional de la esferulita N°.13, se puede observar la heterogeneidad composicional, con la presencia de dos fases principales de pirita y carbonato cálcico en el centro de la esferulita, y un fino recubrimiento compuesto por feldespato.

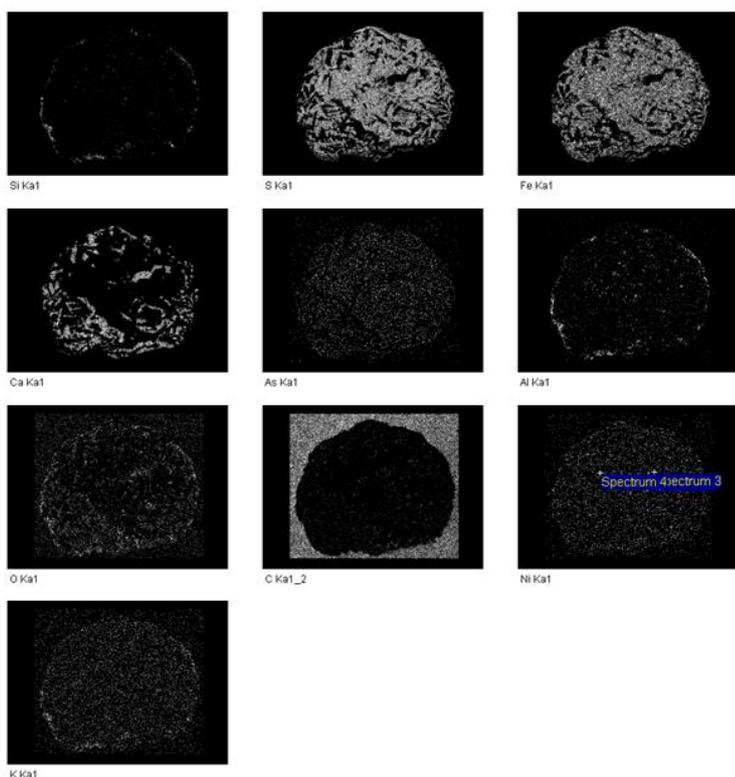


FIGURA 17: Mapeado composicional de la esferulita N°13, teniendo en cuenta los siguientes elementos desde arriba a la izquierda hacia la derecha: Si, S, Fe, Ca, As, Al, O, C, Ni y K.

#### d Esferulita N°17

A pocos aumentos la esferulita N°17, presenta cristales alargados y tabulares idiomórficos a subideomórficos de pirita, sobre una matriz de carbonato cálcico. La forma alargada de los cristales de pirita, se asemeja a las formas alargadas de pseudomorfo de piroxenos descritos por Belza (2017). La superficie de la esferulita es altamente irregular de lo que su morfología esférica se ve distorsionada. (Fig. 18) En la figura 18, se realiza un aumento de las secciones marcadas como 1 y 2, representadas en las figuras 19 y 20 respectivamente.

Realizando un aumento sobre la sección marcada con un 1, se puede observar que los cristales de pirita previamente descritos, se trata en realidad de agregados de cristales de pirita, con tamaños variables entre 1  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$  (Fig. 19).

Realizando un aumento sobre la sección marcada con un 2, se aprecian inclusiones con un alto brillo, además de observarse de nuevo unos agregados de pirita en forma de esferas de tamaño no superior a las 4  $\mu\text{m}$  (Fig. 20). Las inclusiones son de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ , y están compuestas de Pb (Fig. 21).

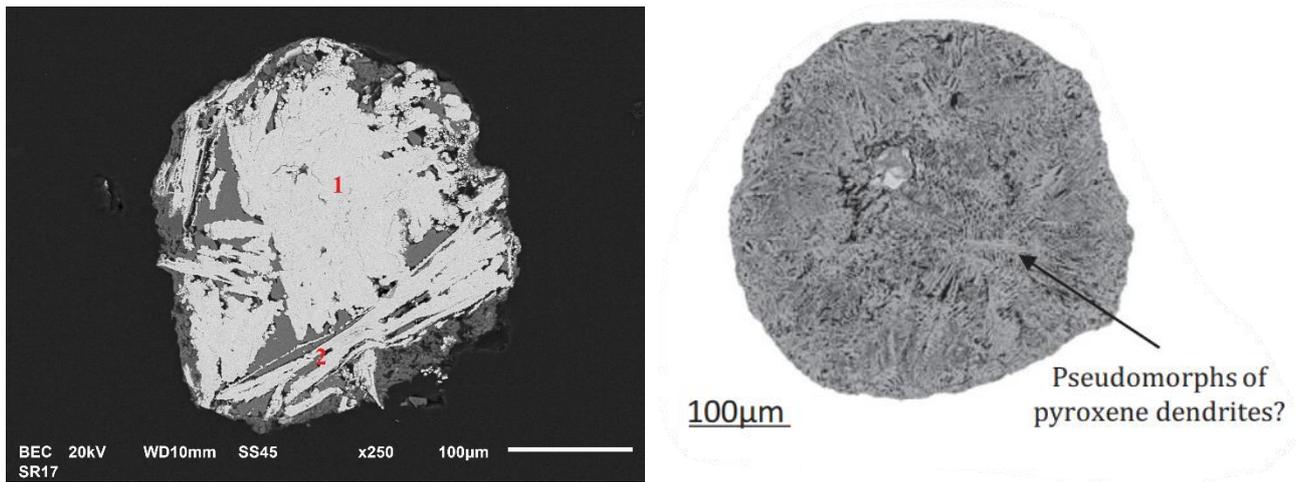


FIGURA 18: A la izquierda la vista general de la textura de la esferulita N°17, con una textura marcada por cristales aciculares y tabulares de pirita de gran tamaño con una matriz de carbonato cálcico. A la derecha la vista general de la esferulita con pseudomorfos de piroxeno descrita por Belza (2017).

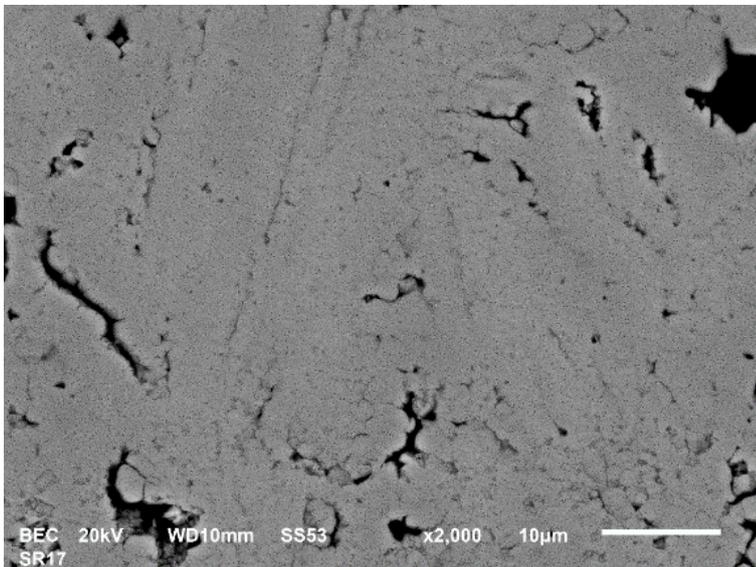


FIGURA 19: Fotografía en detalle del núcleo de la esferulita, donde se observa la porosidad y los agregados de pirita esférica.

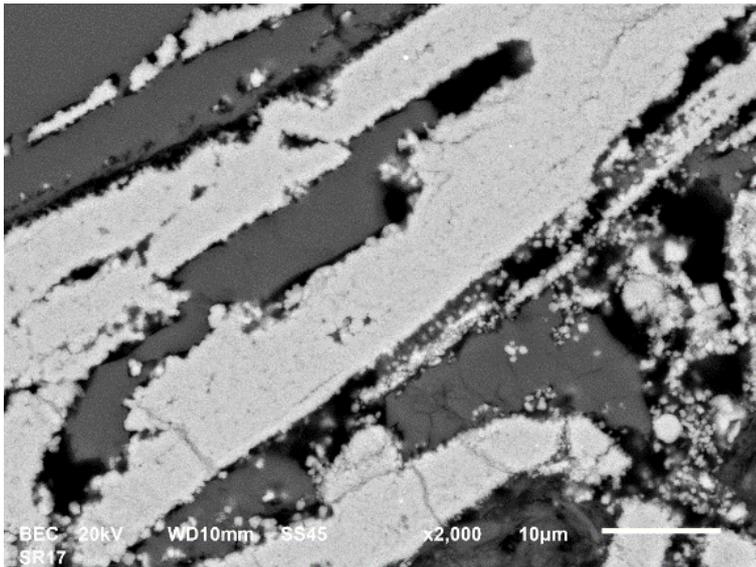


FIGURA 20: Fotografía en detalle del contacto entre los agregados de pirita y la matriz, donde se observan inclusiones brillantes de tamaño inferior a 1 μm.

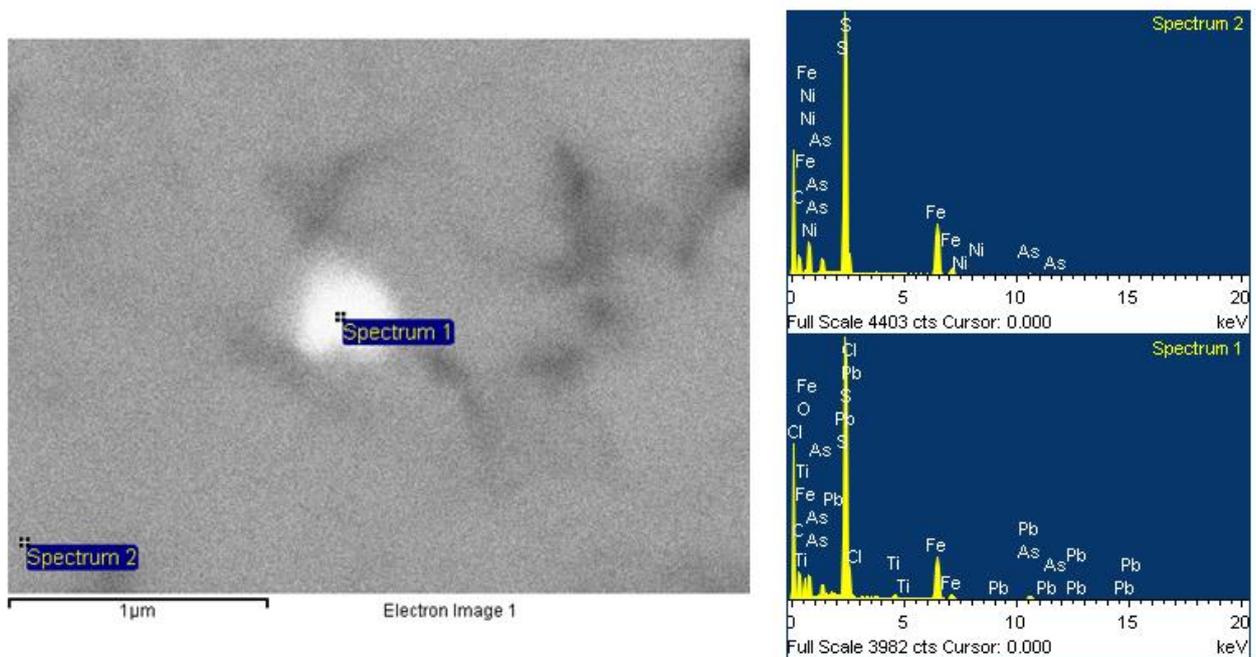


FIGURA 21: Imagen del resultado del microanálisis de la inclusión brillante, que se identifica como plomo.

Realizando el mapeado composicional de la esferulita N°17, se identifica una fase compuesta por agregados de esferas de pequeño tamaño de pirita, con apariencia de cristales aciculares y tabulares de gran tamaño. Una fase compuesta una matriz de carbonato cálcico, y en la superficie se identifica otra fase adicional con un recubrimiento compuesto por feldespato. (Fig. 22).

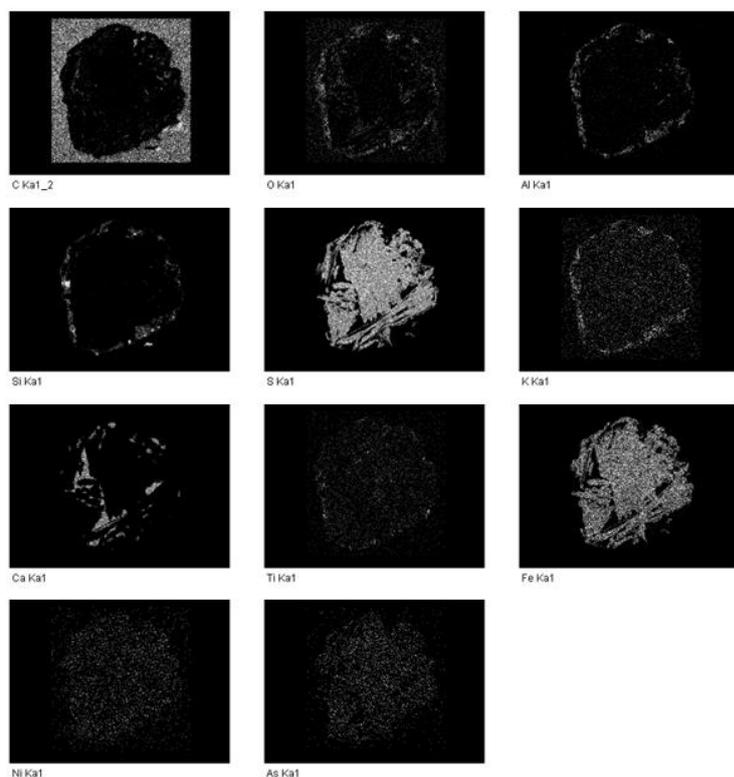


Figura 22: Mapeado composicional de la esferulita N°17, teniendo en cuenta los siguientes elementos desde arriba a la izquierda hacia la derecha: C, O, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe, Ni y As.

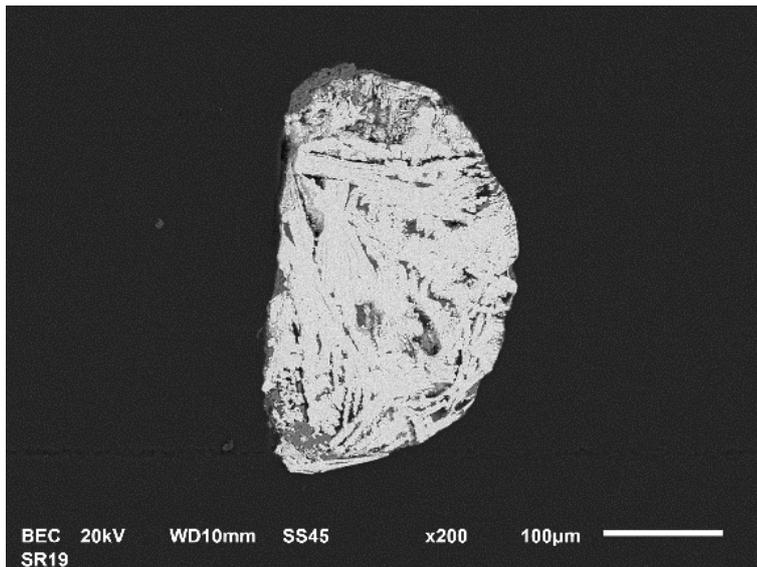
#### e Esferulita N°19

A pocos aumentos la esferulita N°19, presenta una textura heterogénea, con cristales alargados de pirita, sobre un poco matriz compuesta por silicato. La morfología de la superficie presenta un lado abombado o redondeado y un lado casi recto. Adicionalmente se pueden identificar dos fases distintas entre la parte superior y la parte inferior de la esferulita (Fig. 23).

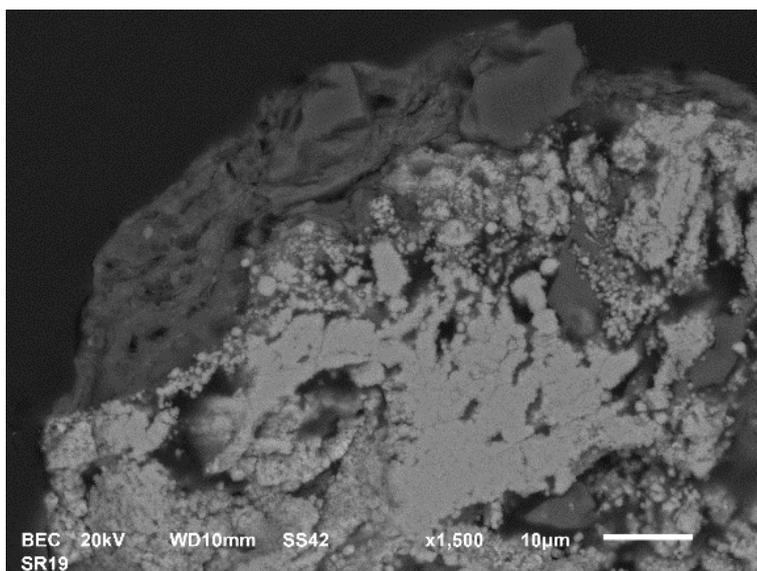
Realizando un aumento sobre la sección superior de la esferulita, se observa una cantidad mayor de matriz compuesta por silicato, en relación con el resto de la esferulita. Así mismo, los cristales de pirita en este extremo reducen su tamaño de manera significativa, y se agrupan en agregados de esferas de pirita de tamaño inferior a  $1\ \mu\text{m}$  (Fig. 24).

Realizando un aumento sobre la sección inferior de la esferulita, se observa un cambio en la matriz siendo esta una matriz compuesta por carbonato cálcico. Los cristales de pirita se agrupan en agregados con cristales de  $1\ \mu\text{m}$  a  $3\ \mu\text{m}$  (Fig. 25).

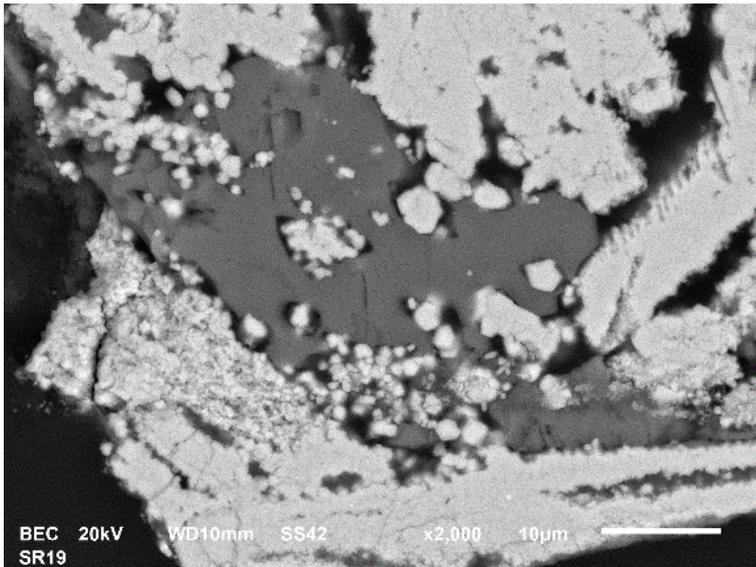
Realizando un aumento sobre la zona central de la esferulita, se observa que los cristales previamente son agregados de pequeñas esferas de pirita. Así mismo se puede observar una porosidad y una textura esquelética, con escasa o nula matriz (Fig. 26). Adicionalmente se puede observar alguna inclusión brillante, aunque de tamaños de  $1\ \mu\text{m}$  como máximo (Fig. 27).



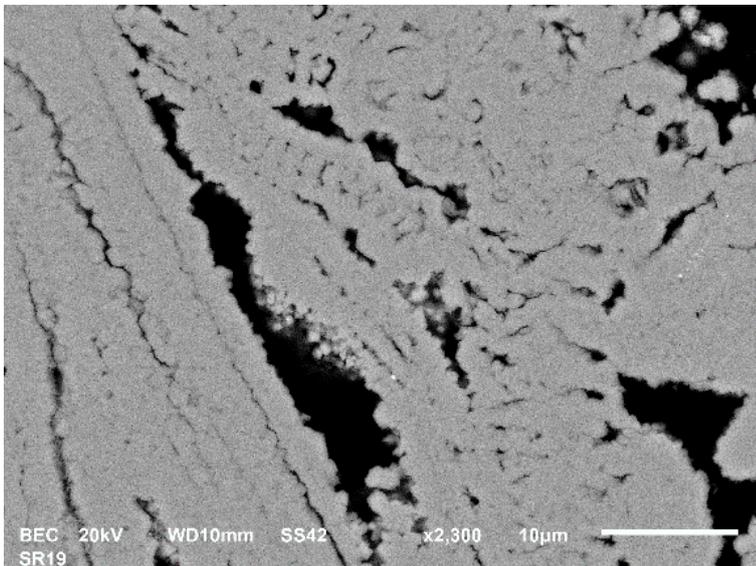
*FIGURA 23: Vista general de la textura de la esferulita N°19, con una textura heterogénea con cristales aciculares de pirita y una matriz de silicato, junto con la diferencia entre las texturas situadas en la parte superior e inferior de la esferulita.*



*FIGURA 24: Fotografía de detalle del extremo superior de la esferulita, con una matriz de compuesta por silicatos.*



*FIGURA 25: Fotografía de detalle del extremo inferior de la esferulita, con una matriz compuesta por carbonato cálcico.*



*FIGURA 26: Fotografía de detalle del núcleo de la esferulita N°19.*

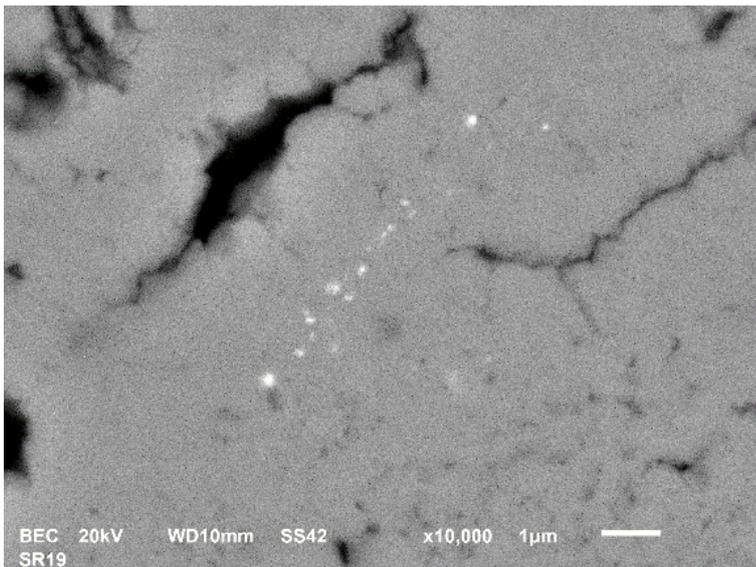


FIGURA 27: Fotografía en detalle de un rastro de inclusiones no identificables por su reducido tamaño.

Realizando el mapeado de la esferulita N°19, se identifica una fase compuesta por pirita, que constituye la mayoría de la esferulita, una fase de matriz carbonatada únicamente situada en la parte inferior de la esferulita y una fase de matriz compuesta por silicatos en la parte superior de la esferulita.

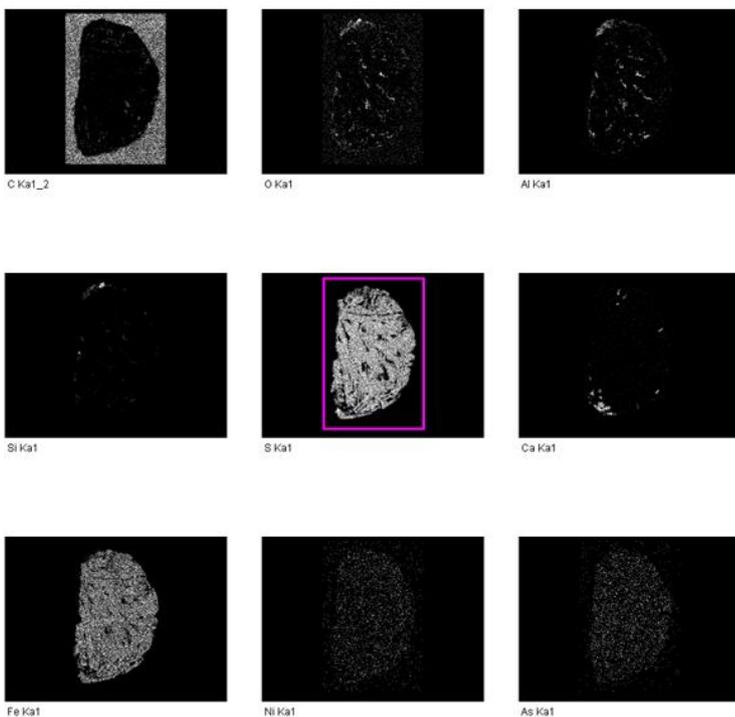


FIGURA 28: Mapeado composicional de la esferulita N°19, teniendo en cuenta los siguientes elementos desde arriba a la izquierda hacia la derecha: C, O, Al, Si, S, Ca, Fe, Ni, y As.

## CONCLUSIÓN

Se estudian 9 muestras correspondientes a diversas localidades del País Vasco, en la Bahía de Vizcaya, donde se localiza el contacto entre el Cretácico y el Paleógeno, marcando el límite K-Pg. Se pone de manifiesto una composición general de las muestras recogidas que contiene carbonato cálcico, cuarzo, caolinita y feldespato potásico.

Durante el desarrollo del trabajo, se selecciona una muestra concreta, correspondiente a la playa de Zumaia. Esta muestra se selecciona al considerarse la muestra mejor documentada, en relación con el límite K-Pg, y por tanto donde se espera encontrar una descripción mas detallada de las esferulitas.

De la muestra de la playa de Zumaia se recuperan 25 esferulitas de  $>212 \mu\text{m}$ , teniendo que seleccionar, 5 esferulitas en función de su textura superficial, para un estudio en profundidad.

De las 5 esferulitas seleccionadas para el estudio, se destaca la principal presencia de pirita como pseudomorfo formando agregados cristalinos sobre una matriz de silicato o carbonato cálcico, según los casos en distintas esferulitas. Estos pseudomorfos se relacionan con otras impactitas del límite K-Pg, descritas por Smit (1990) y Belza (2017), en ambos casos las esferulitas descritas, presentan composiciones diferentes, a pesar de mantener una textura similar.

Hay que destacar la falta de descripciones detalladas de las esferulitas en relación con el límite K-Pg de la sección de Zumaia, lo que ha requerido de comparaciones con otras descripciones de ubicaciones y ambientes de formación distintos.

Por tanto, la continuación de el estudio detallado de las esferulitas en relación con el límite K-Pg, queda abierto para futuros trabajos.

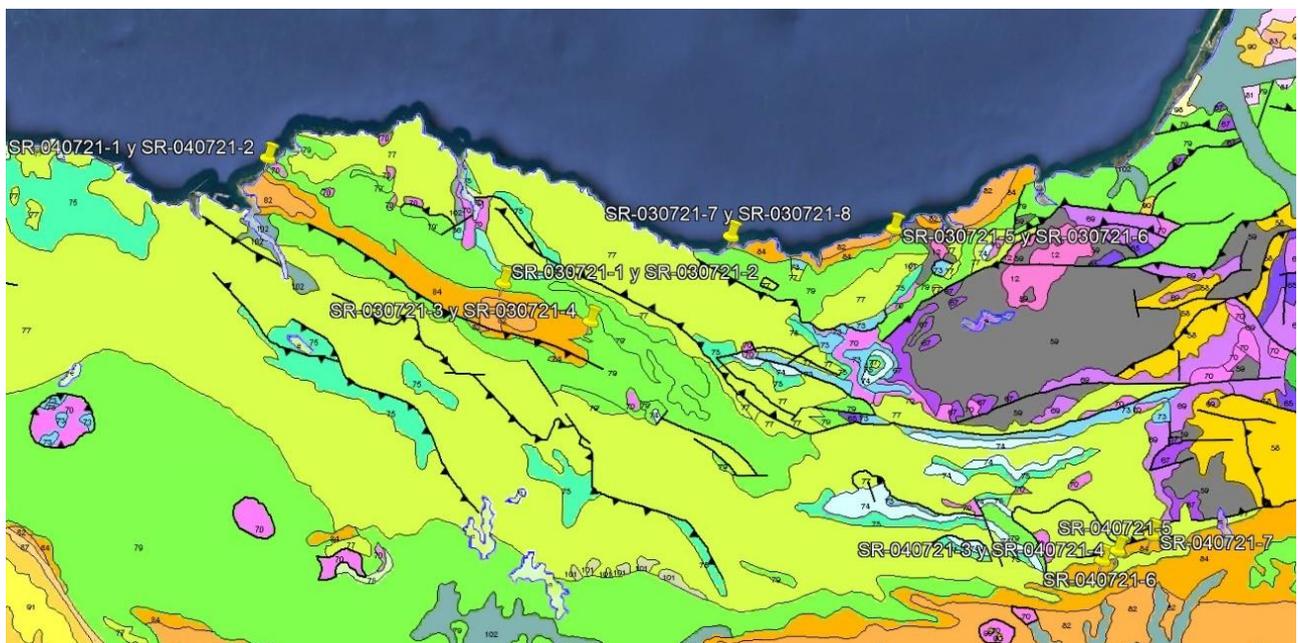
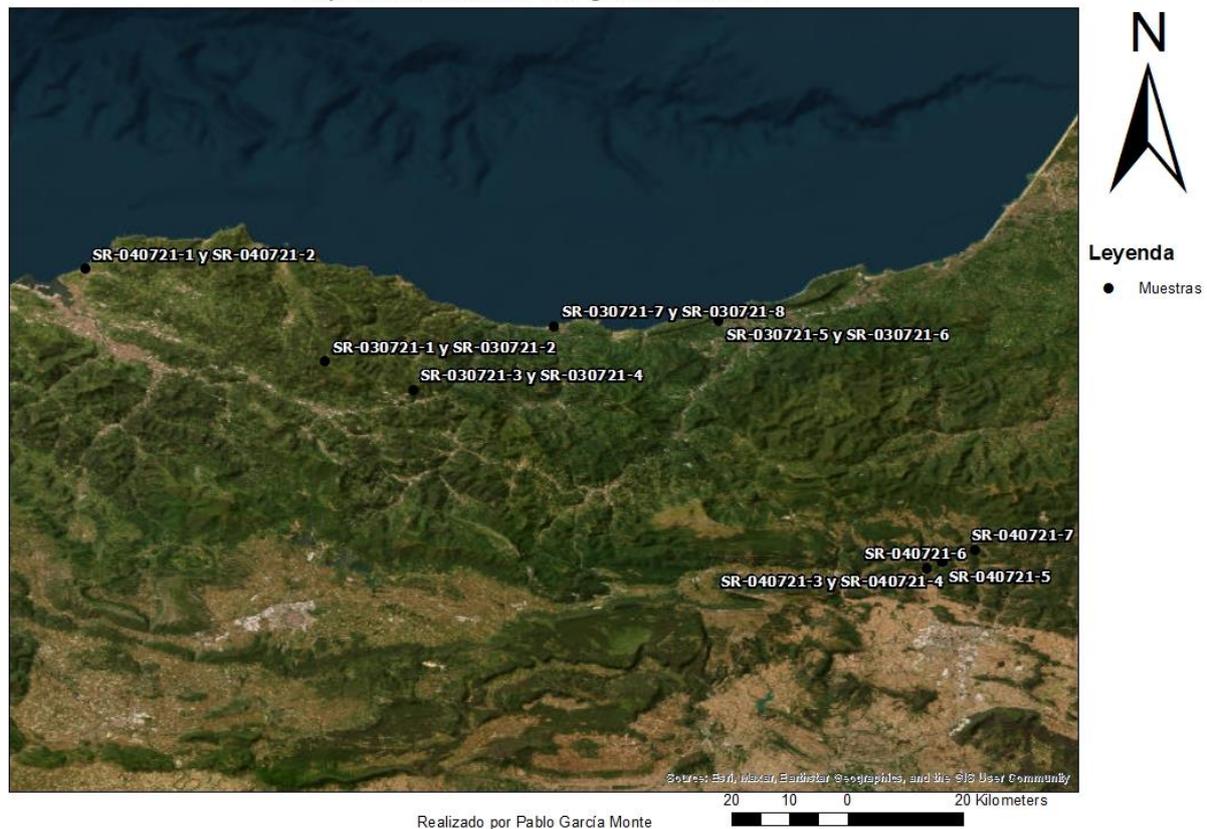
## REFERENCIAS

- Alvarez, L. W., Alvarez, W., Asaro, F., & Michel, H. V. (1980). Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208(4448), 1095-1108.
- Belza, J., Goderis, S., Montanari, A., Vanhaecke, F., & Claeys, P. (2017). Petrography and geochemistry of distal spherules from the K–Pg boundary in the Umbria–Marche region (Italy) and their origin as fractional condensates and melts in the Chicxulub impact plume. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202, 231-263.
- Bernaola G., Baceta J.I., Payros A., Orue-Etxebarria X. and Apellaniz E. (eds.) 2006. The Paleocene and lower Eocene of the Zumaia section (Basque Basin). *Climate and Biota of the Early Paleogene 2006. Post Conference Field Trip Guidebook*. Bilbao, 82p.
- Díaz-Martínez, E., Sanz-Rubio, E., & Martínez-Frías, J. (2002). Sedimentary record of impact events in Spain. *Geological Society of America*, 356, 551-562.
- García-Mondéjar, J. (1985). Sedimentation and tectonics in the western Basque-Cantabrian Area (Northern Spain) during Cretaceous and Tertiary times. Excursion no 9. In 6th European Regional Meeting. International Association of Sedimentologists. Excursion Guidebook (pp. 307-392).
- Gonzalvo, R. (2010). Mapa mudo de las unidades del Relieve. <http://enlacespolivalentes.blogspot.com/2010/12/mapa-mudo-de-las-unidades-del-relieve.html>
- Groot, J. J., De Jonge, R. B. G., Langereis, C. G., Ten Kate, W. G. H. Z., & Smit, J. (1989). Magnetostratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (Spain). *Earth and Planetary Science Letters*, 94(3-4), 385-397.
- Koerberl, C., Claeys, P., Hecht, L., & McDonald, I. (2012). Geochemistry of impactites. *Elements*, 8(1), 37-42.
- Palacios, M. A. L., Mathey, B., & Wiedmann, J. (1988). Field-guide excursion to the Cretaceous-Tertiary boundary section at Zumaia (Northern Spain). *Spanish journal of palaeontology*, 3(2), 141-155.
- Robador Moreno, A., Samsó Escolá, J.M., Ramajo Cordero, J., Barnolas Cortinas, A., Clarina García p., Martín Alfageme, S y Gil Peña, I.; Mapa Digital continuo E. 1:50.000, Zona Pirineos Vasco-Cantábrica (Zona-1600). In GEODE. Mapa Geológico Digital continuo de España.[en línea]. [06/07/2023] Disponible en: <http://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/geozona.aspx?Id=Z1600>
- Smit, J., Silver, L. T., & Schultz, P. H. (1982). Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impact at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Geological Society of America*, 190, 329-352.
- Smit, J., & Romein, A. J. T. (1985). A sequence of events across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 74(2-3), 155-170.
- Smit, J. (1990). Meteorite impact, extinctions and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geologie en Mijnbouw*, 69(2), 187-204.
- Smit, J. (1999). The global stratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary impact ejecta. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 27(1), 75-113.
- Stöfler, Dieter & Grieve, Richard. (2007). Impactites. In Fettes, D. and Desmons, J. (Eds.) *Metamorphic Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Recommendations of the International Union of Geological Sciences* (pp. 1-15). Cambridge University Press.
- Wiedmann, J. (1988). The basque coastal sections of the k/t boundary-a key to understanding" mass extinction" in the fossil record. *Revista Española de Micropaleontología*, 3(2), 127-140.

## ANEXOS

### ANEXO 1: Mapas correspondientes a la zona de estudio

Mapa de ubicación de recogida de muestras



Mapa geológico con la ubicación de las muestras por Robador Moreno, A., Samsó Escolá, J.M., Ramajo Cordero, J., Barnolas Cortinas, A., Clarina García p., Martín Alfageme, S y Gil Peña, I.; Mapa Digital continuo E. 1:50.000, Zona Pirineos Vasco-Cantábrica (Zona-1600). In GEODE. Mapa Geologico Digital continuo de España. [en línea]. [06/07/2023] Disponible en: <http://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/geozona.aspx?Id=Z1600>

### ANEXO 2: Tabla resumen análisis químico cualitativo

Muestra	Potassium Aluminum Silicate Hydroxide (KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	Aluminum Silicate Hydroxide (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	Silicon Oxide (SiO <sub>2</sub> )	Calcium Carbonate (CaCO <sub>3</sub> )	Aluminum Silicate Hydrate (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	Hydrogen Aluminum Potassium Silicate (H <sub>2</sub> KAl <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	Iron Oxide Hydroxide (FeO(OH))	Aluminum Silicate Hydrate (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	Magnesium Aluminum Silicate (Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )	Sodium Aluminum Silicate (NaAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> )
SR_030721_1	✓	✓	✓	✓						
SR_030721_6	✓	✓	✓	✓	✓					
SR_030721_7		✓	✓	✓		✓				
SR_030721_8		✓	✓	✓		✓				
SR_040721_1		✓	✓	✓		✓	✓			
SR_040721_2	✓	✓	✓	✓						
SR_040721_4		✓	✓	✓						
SR_040721_5			✓	✓		✓		✓	✓	
SR_040721_6	✓		✓	✓						✓