

# Alteración diagenética en conchas de rudistas caprínidos del Cretácico Medio de Urdax (Navarra)

*Diagenetic alteration in caprinid rudist shells from the Middle Cretaceous of Urdax (Navarra)*

L. Damas Mollá, A. Aranburu Artano y F. García Garmilla

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Ap.644, 48080-Bilbao (España). nppgagaf@lg.ehu.es

## ABSTRACT

*The caprinid rudist shells of the middle Aptian-lower Cenomanian limestones of Urdax (Navarra) have been studied for evaluation of the diagenetic degree that suffered from. Strongly recrystallized, the shells only preserve the pallial canals and show sparry calcite of different crystal sizes depending on hipostracum or miostracum layers. A later recrystallization produced a clear increase of  $Mn^{+2}$  and  $Fe^{+2}$  content in non-displacive veins filled by coarse undulose calcite. The very low  $Sr^{+2}/Ca^{+2}$  and  $Na^{+}/Ca^{+2}$  values suggest a high diagenetic degree, although their geochemical profiles in «saw-teeth» still remember to us about a certain vital effect. The  $Fe^{+2}/Ca^{+2}$  and  $Mn^{+2}/Ca^{+2}$  values sharply increase in late-recrystallized zones and veins having strong yellow CL colors. Finally, the  $Sr^{+2}/Mg^{+2}$  values are close to those of abiotic calcite, and the  $Sr^{+2}/Mn^{+2}$  values do not coincide with those for extant bivalve shells. In all case, the fact that the original microstructure and composition of caprinid shells could make them more particularly propitious for diagenetic alteration than specimens of other families like radiolitids should not be discarded.*

**Key words:** Caprinid rudist shells, Middle Cretaceous, Urdax dimension limestone, vital effect, diagenetic alteration.

*Geogaceta*, 37 (2005), 167-170  
ISSN:0213683X

## Introducción

Descritas como «Unidad 47» en la Memoria del Mapa Geológico de Navarra (Varios Autores, 1997), las calizas de Urdax (Fig. 1) (Aptiense medio-Cenomaniense inferior) están caracterizadas por la presencia de una amplia y variada fauna de rudistas (caprínidos, radiolítidos, caprotínidos y monopléuridos), además de corales escleractínidos, briozoos, orbitolínidos y *Chondrodonta* sp. La matriz micrítica, a veces muy recrystallizada, es de colores rojos o grisáceos, que dan a ésta roca una gran vistosidad, lo que ha motivado su explotación como roca ornamental por la empresa Mármoles del Baztán S.A. En concreto, se cortan grandes bloques con hilo diamantado y rozadora para su posterior transformación en baldosas que son utilizadas tanto en suelos como paredes, dada su gran resistencia. Su nombre comercial es «Rojo Baztán» o «Gris Baztán», dependiendo del color de la matriz de la roca. Estas calizas se depositaron en plataformas marinas muy someras que cambian lateralmente con frecuencia a facies margoso-arcillosas más friables.

El objetivo principal de éste trabajo es caracterizar y cuantificar, al menos de manera comparativa, el grado de altera-

ción diagenética sufrida por las conchas de rudistas caprínidos en función de las variaciones en las relaciones catiónicas  $Sr^{+2}/Ca^{+2}$ ,  $Na^{+}/Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}/Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+2}/Ca^{+2}$  y  $Mn^{+2}/Ca^{+2}$ , así como el examen microscópico tanto con luz transmitida como catodoluminiscencia (CL), para observar las distintas fases de cementación y las anomalías en la luminiscencia de la concha. La posterior comparación con rudistas de otras series ya conocidas, como son Gredilla de Sedano (Regidor Higuera *et*

*al.*, 2003, 2004), con un bajo grado de diagénesis; y Ereño (Damas Mollá *et al.*, 2004), con una diagénesis media/alta, va a ser de gran utilidad en nuestro estudio.

## Metodología

En una lámina delgada de un rudista caprínido se realizaron las observaciones de CL con un equipo Technosyn Cold Cathode Luminescence 8200 MKII acoplado a un microscopio Olympus BH-2.



Fig. 1.- Localización geográfica de la cantera de Urdax (Navarra).

*Fig. 1.- Geographic location of the Urdax quarry (Navarra).*

Las condiciones de operación fueron un potencial de aceleración de 15-20 Kv a 0,5-0,6 mA y un diámetro de haz de luz de 4,5 mm. Los análisis del transecto fueron realizados de forma automática con la microsonda electrónica Cameca SX100 del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Université Blaise Pascal en Clermont-Ferrand (Francia). Los cationes analizados fueron  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ ; cuyos valores se expresan como relaciones catiónicas  $Sr^{+2}/Ca^{+2}$ ,  $Na^{+}/Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}/Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+2}/Ca^{+2}$  y  $Mn^{+2}/Ca^{+2}$  en mmol/mol. El espaciado entre dos puntos de análisis consecutivos fue de 20 micras, y las condiciones de análisis, las mismas que las descritas por Elorza y García Garmilla (1996).

**Descripción del transecto**

El transecto atraviesa la concha de un caprínido de la parte interna a la externa (Fig. 2). Esta familia de rudistas se caracteriza por la presencia de unas cavidades en el miostracum (parte intermedia de la concha) de morfologías ovaladas y alargadas, denominadas «canales paleales» (cp en Fig. 2B). En éste caso el transecto elegido transcurre entre dos de éstos canales, uno inferior relleno de micrita y otro superior que aparece relleno de cristales de esparita del mismo tamaño y morfología que los del miostracum; sólo se encuentra diferenciado por una línea negra dibujada por los restos de micrita matricial.

El transecto tiene una longitud total de 14,3 mm., y atraviesa cuatro tramos: 1) hipostracum (zona interna de la concha), con una longitud total de 3,9 mm.; se encuentra recrystalizado a grandes cristales de esparita ondulante, de hasta 2868 x 792 micras de tamaño, con tendencias «bladed» y un «cleavage» bien marcado. En CL se manifiestan no lumiscentes, si bien con una zona central de cristales gruesos con luminiscencia amarilla brillante; 2) miostracum (zona media de la concha), con una longitud total de 5,5 mm. Al igual que el hipostracum se encuentra recrystalizado, pero en éste caso con un menor tamaño de cristal (hasta 440 micras). Se trata de cristales no lumiscentes que sólo presentan finas líneas con luminiscencia «dull» en las juntas entre cristales; 3) vena no desplazante producida por recrystalización «in situ». El transecto atraviesa una longitud total de 3,9 mm. La vena está formada por grandes cristales de esparita con extinción ondulante, que, con luz normal, recuerdan a los del hipostracum, pero sus bordes son más redondeados, con tama-

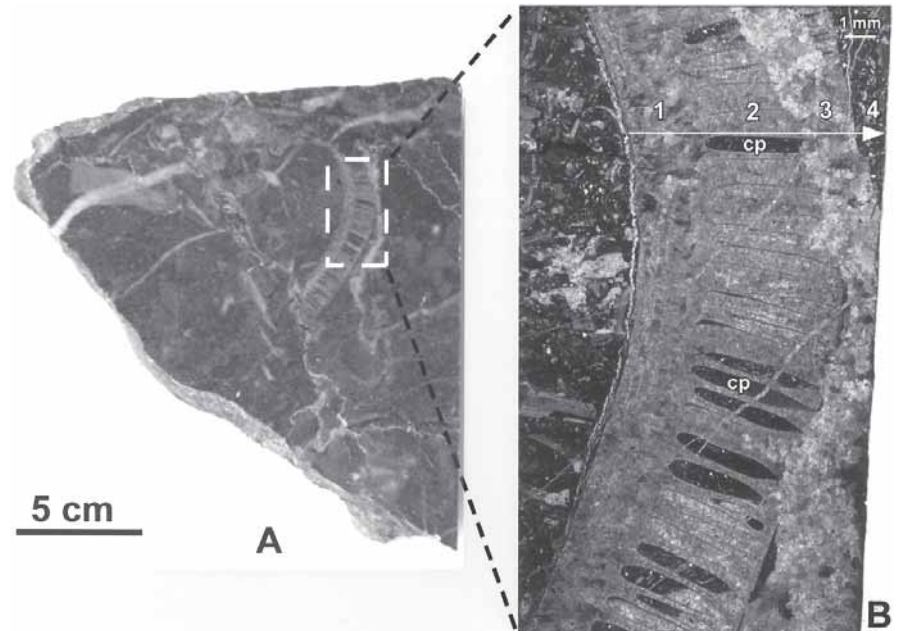
ños máximos de hasta 1623 micras. Observados con CL, aparece una primera zona no lumiscente y una segunda con una luminiscencia amarilla brillante muy intensa que se atenúa a luminiscencia roja fuerte, posiblemente influenciada por la matriz adyacente; 4) matriz micrítica con bioclastos, con una longitud total de 1 mm. En muestra de mano es de color rojo; observándola con CL es roja «dull».

**Geoquímica de la concha**

La relación  $Sr^{+2}/Ca^{+2}$  muestra un perfil muy constante, si bien quedan restos de crestas y valles que podrían reflejar ecos de la geoquímica vital del organismo, aunque de una manera muy débil debido a que los valores obtenidos son muy bajos, con medias en torno a 0,2-0,3 mmol/mol. Lo mismo ocurre con los valores  $Na^{+}/Ca^{+2}$  que también son muy bajos (Fig. 3, Tabla I). La relación  $Mg^{+2}/Ca^{+2}$  ofrece valores parecidos a los estimados en otros trabajos, como es el caso de los caprotínidos de Ereño (Damas Mollá *et al.*, 2004). Los valores máximos son más altos en los tres primeros tramos del transecto, y más bajos en la matriz, si bien ésta presenta un valor medio más alto. La relación  $Fe^{+2}/Ca^{+2}$  presenta un perfil con

valores en torno a 0,2-0,3 mmol/mol en los tramos 1 y 2 del transecto, salvo algunos picos que pertenecen a la zona de cristales lumiscentes del hipostracum y a la fina fractura lumiscente que atraviesa el miostracum. Esta relación salta bruscamente al entrar en el tramo 3a, ya que el transecto atraviesa una fractura tardía «dull»; luego vuelve a disminuir para finalmente aumentar de manera notable al término del tramo 3b y en la matriz.

Los valores en la relación  $Mn^{+2}/Ca^{+2}$  son muy bajos, similares a los encontrados en otros trabajos previos (Damas Mollá *et al.*, 2004), ésto es, en torno a 0,1-0,2 mmol/mol en las zonas no lumiscentes del transecto. Pero en algunos cristales con luminiscencia amarilla muy intensa del tramo 1, y muy especialmente en los del tramo 3b, ésta relación presenta una cresta muy acusada con valores que alcanzan los 26 mmol/mol, realmente altos teniendo en cuenta que los obtenidos previamente raras veces superan 1 mmol/mol. (Damas Mollá *et al.*, 2004, Regidor Higuera *et al.*, 2003). En este caso, el balance entre  $Fe^{+2}$  y  $Mn^{+2}$  se ajusta al clásico papel del  $Mn^{+2}$  como activador de la luminiscencia (Machel *et al.*, 1991). Estos valores apoyarían la idea que ésta vena no desplazante se formó por



**Fig. 2.- A)** Sección de un caprínido en muestra de mano, con la localización de la lámina delgada; **B)** Aspecto de la lámina delgada. En el transecto analizado (flecha), se atraviesan cuatro zonas: 1) hipostracum recrystalizado a grandes cristales elongados de calcita ondulante; 2) miostracum recrystalizado a esparita de tamaño medio de cristal; 3) vena no desplazante con grandes cristales de calcita ondulante; 4) matriz micrítica roja con bioclastos. Cp: Canales paleales.

**Fig. 2.- A)** Hand-sample showing a caprinid section and the location of the thin section; **B)** Aspect of the former thin section. The analytical transect (arrowed) goes through four zones: 1) hipostracum recrystalized to undulose enlarged coarse calcite crystals; 2) miostracum recrystalized to middle-sized sparry calcite; 3) non-displacive vein marked by undulose equant coarse calcite crystals; 4) red micrite matrix bearing bioclasts. Cp: pallial canals.

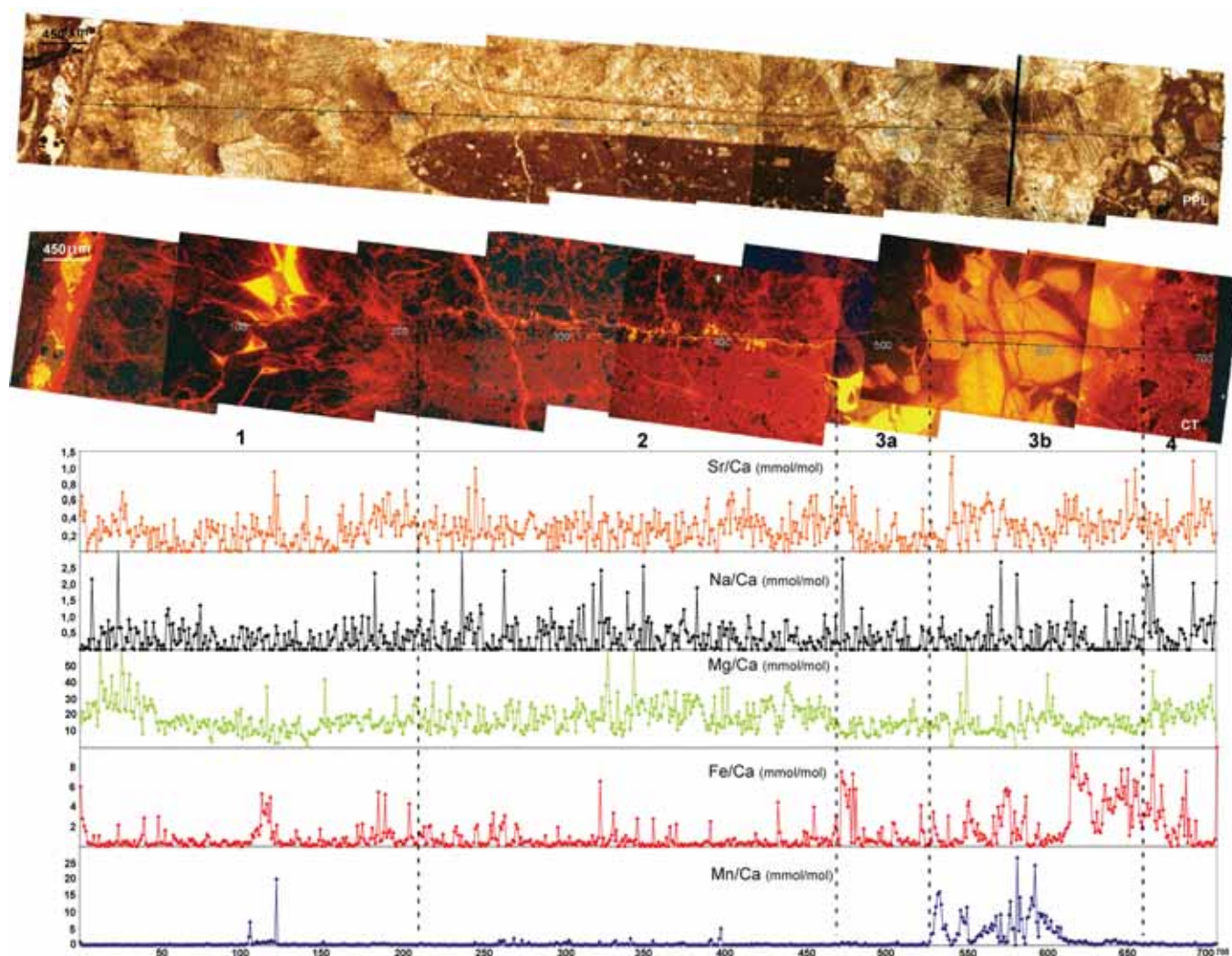


Fig. 3.- Transecto analítico paralelo a los canales paleales observado con luz normal y CL. Las variaciones en los valores de las cinco relaciones catiónicas estudiadas aparecen en la parte inferior de la figura.

Fig. 3.- The analytical transect parallel to the pallial canals as observed under PPL and CL. The variations in the values of the five studied cationic relations appear at the lower part of the figure.

una fuerte recrystalización producida por la entrada de fluidos que modificaron el quimismo previo; ésto es, una recrystalización tardía superpuesta a otra anterior.

Resulta igualmente interesante cotejar los valores de las relaciones  $\text{Sr}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Sr}^{+2}/\text{Mn}^{+2}$ . En la figura 4A se aprecia cómo los valores de  $\text{Sr}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$  se ajustan bastante a la línea de regresión de las calcitas abióticas definida por Carpenter y Lohmann (1992). Por otra parte, en la figura 4B es evidente que todos los puntos se concentran fuera del campo geoquímico de la relación  $\text{Sr}^{+2}/\text{Mn}^{+2}$  para las conchas de bivalvos actuales (Al-Aasm y Veizer, 1986), aunque, en éste caso, los puntos presentan algo más de dispersión comparados con los obtenidos por Regidor Higuera *et al.* (2004) para los rudistas del Campaniense-Maastrichtiense de Gredilla de Sedano (Burgos), presentes

en sedimentos que han sufrido un bajo grado de diagénesis. Ello lleva a pensar que los rudistas caprínicos de Urdax han debido sufrir un elevado grado de diagénesis.

### Conclusiones

(1) Las conchas de rudistas caprínicos presentes en las calizas de plataforma de Urdax (Navarra) han sufrido una importante recrystalización, con pérdida de las microestructuras internas tales como líneas de crecimiento. Únicamente los canales paleales se han preservado con nitidez, algunos de ellos rellenos de micrita; otros, con micrita recrystalizada. La diferenciación entre hipostracum y miostracum se traduce en el cambio en el tamaño de cristal de la pseudoesparita: más gruesa en el primero y algo menos en el segundo.

(2) Una segunda recrystalización con modificación ostensible del quimismo previo se superpone a la primera, dando lugar a venas no desplazantes ocupadas por esparita gruesa con extinción ondulante. Con CL, ésta pseudoesparita muestra colores amarillos muy intensos, al igual que sucede con algunos de los cristales mayores que ocupan el hipostracum. Sistemas de venas tardías muy finas con calcita luminiscente roja cortan al mosaico cristalino preexistente.

(3) Los valores de las relaciones  $\text{Sr}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{+2}$  son notablemente más bajos que los encontrados en otros rudistas poco diagenetizados, aunque su perfil insinúa todavía ciertas variaciones «en dientes de sierra», lo que podría denotar una levísima preservación del efecto geoquímico vital. En cuanto a las relaciones  $\text{Fe}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  sus bajos valores experimentan un incremento notorio

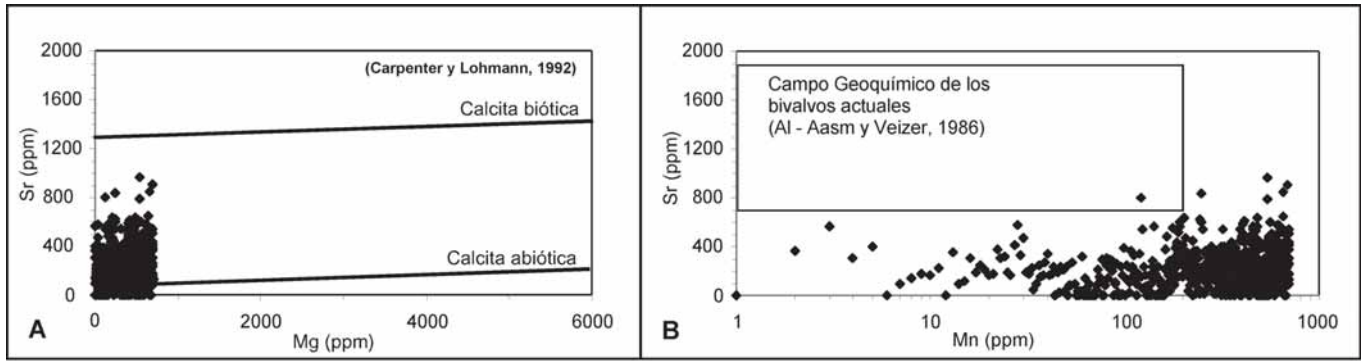


Fig. 4.- A) Valores medios de Sr<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> de la concha del caprinido proyectados frente a las líneas de regresión de la calcita biótica y abiótica de Carpenter y Lohmann (1992); B) Valores medios de Sr<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup> de la concha del caprinido proyectados frente al campo de los bivalvos actuales de Al-Aasm y Veizer (1986).

Fig. 4.- A) Sr<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> mean values for the caprinid shell plotted against the regression lines of biotic and abiogenic calcite of Carpenter and Lohmann (1992); B) Sr<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup> mean values for the caprinid shell plotted against the geochemical field of extant bivalves of Al-Aasm and Veizer (1986).

en las zonas con calcita amarillenta muy luminiscente derivada de una recristalización tardía. Estos datos sugieren que la geoquímica original de la concha ha debido sufrir una importante modificación, con el consiguiente elevado grado de alteración diagenética.

(4) En la misma línea apunta el cotejo de las relaciones Sr<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> y Sr<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>. Los valores de la primera se aproximan a la línea de regresión de las calcitas abióticas de Carpenter y Lohmann (1992), y los de la segunda caen mayoritariamente fuera del campo geoquímico definido para los bivalvos actuales por Al-Aasm y Veizer (1986). En cualquier caso, el alto grado diagenético que afectó a las conchas de caprinidos de Baztán pudo estar condicionado no sólo por la diagénesis regional, sino también por la propia microestructura y composición química de la concha, verosíblemente muy inestable y proclive a fenómenos de neomorfismo temprano y recristalización tardía. En efecto, en conchas de rudistas radiolíticos de ésta misma zona (Damas Mollá *et al.*, éste volumen), los resultados geoquímicos sugieren un grado de alteración diagenética algo menor, lo que hace pensar en factores intrínsecos a la concha como condicionantes, cuando menos inicialmente, de la historia diagenética.

**Agradecimientos**

Este trabajo ha sido financiado a través de los Proyectos de Investigación 1/MCYT 00130.310-155226/2003 (BTE2003-00733) (Ministerio de Ciencia y Tecnología) y 9/UPV00130.310-14596/2002 (Universidad del País Vasco). A Francisco de la Cruz se debió la elaboración de las láminas delgadas de roca. Un agradecimiento especial para D. Luis

Tramos del transecto		Valores de las relaciones catiónicas expresadas en mmol/mol				
		Sr/Ca	Na/Ca	Mg/Ca	Fe/Ca	Mn/Ca
1 - Hipostracum	Máximo	0,94	3,30	72,35	6,01	19,97
	Medio	0,22	0,31	17,05	0,71	0,26
	Mínimo	0	0	0,82	0	0
2 - Miostracum	Máximo	0,99	4,48	98,74	6,52	4,93
	Medio	0,27	0,39	19,90	0,57	0,18
	Mínimo	0	0	7,18	0	0
3a Vena zona no luminiscente	Máximo	0,76	2,76	28,86	7,55	1,11
	Medio	0,19	0,31	12,58	1,45	0,17
	Mínimo	0	0	5,96	0	0
3b Vena zona luminiscente	Máximo	1,13	2,65	73,58	10,36	26,40
	Medio	0,32	0,31	14,91	2,64	3,93
	Mínimo	0	0	0	0	0
4 Matriz	Máximo	1,07	2,94	46,51	14,87	0,63
	Medio	0,30	0,58	21,98	2,26	0,17
	Mínimo	0	0	8,68	0	0

Tabla I.- Valores máximos, medios y mínimos de las relaciones catiónicas Sr<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, expresadas en mmol/mol en cada uno de los tramos del transecto analizado.

Table I.- Sr<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> maximum, mean and minimum mmol/mol values for each zone in the analytical transect.

María Iturriría, Director Gerente de Mármoles del Baztán S.A., que amablemente nos guió por la planta de elaboración y nos facilitó muestras de excelente calidad.

**Referencias**

Al-Aasm, I.S. y Veizer, J. (1986). *Journal of Sedimentary Petrology*, 56, 138-152.  
 Carpenter, S.J. y Lohmann, K. (1992). *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56, 1837-1849.  
 Elorza, J. y García Garmilla, F. (1996): *Cretaceous Research*, 17, 479-503.

Damas Mollá, L., Aranburu Artano, A. y García Garmilla, F. (2004). *Geogaceta*, 36, 163-166.  
 Machel, H.G., Mason, R.A., Mariano, A.N. y Mucci, A. (1991). *SEPM Short Course*, 25: 9-25.  
 Regidor Higuera, I., García Garmilla, F. y Elorza, J. (2003). *Geogaceta*, 34: 183-186.  
 Regidor Higuera, I., García Garmilla, F. y Elorza, J. (2004). *Geogaceta*, 35, 151-154.  
 Varios Autores (1997). *Mapa Geológico de Navarra*. Gobierno de Navarra, 142 pp.

## Fe de erratas

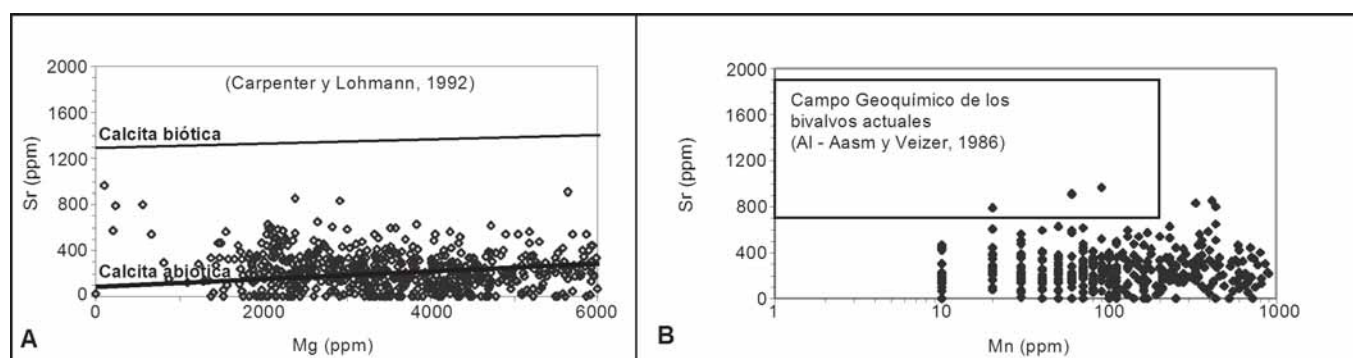
### Alteración diagenética en conchas de rudistas caprinidos del Cretácico Medio de Urdax (Navarra)

*Diagenetic alteration in caprinid rudist shells from the Middle Cretaceous of Urdax (Navarra)*

L. Damas Mollá, A. Aranburu Artano y F. García Garmilla

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Ap.644, 48080-Bilbao (España). nppgaf@lg.ehu.es

*En la figura 4 de la página 170 se cometió un error de ploteo que afecta a la distribución horizontal de los puntos contenidos en dicha figura por lo que se reproduce a continuación con su expresión correcta*



**Fig.4.- A)** Valores medios de  $Sr^{+2}/Mg^{+2}$  de la concha del caprinido proyectados frente las líneas de regresión de la calcita biótica y abiótica de Carpenter y Lohmann (1992); **B)** Valores medios de  $Sr^{+2}/Mn^{+2}$  de la concha del caprinido proyectados frente al campo de los bivalvos actuales de Al-Aasm y Veizer (1986).

*Fig.4.- A)  $Sr^{+2}/Mg^{+2}$  mean values for the caprinid shell plotted against the regression lines of biotic and abiotic calcite of Carpenter and Lohmann (1992); B)  $Sr^{+2}/Mn^{+2}$  mean values for the caprinid shell plotted against the geochemical field of extant bivalves of Al-Aasm and Veizer (1986).*

## Fe de erratas

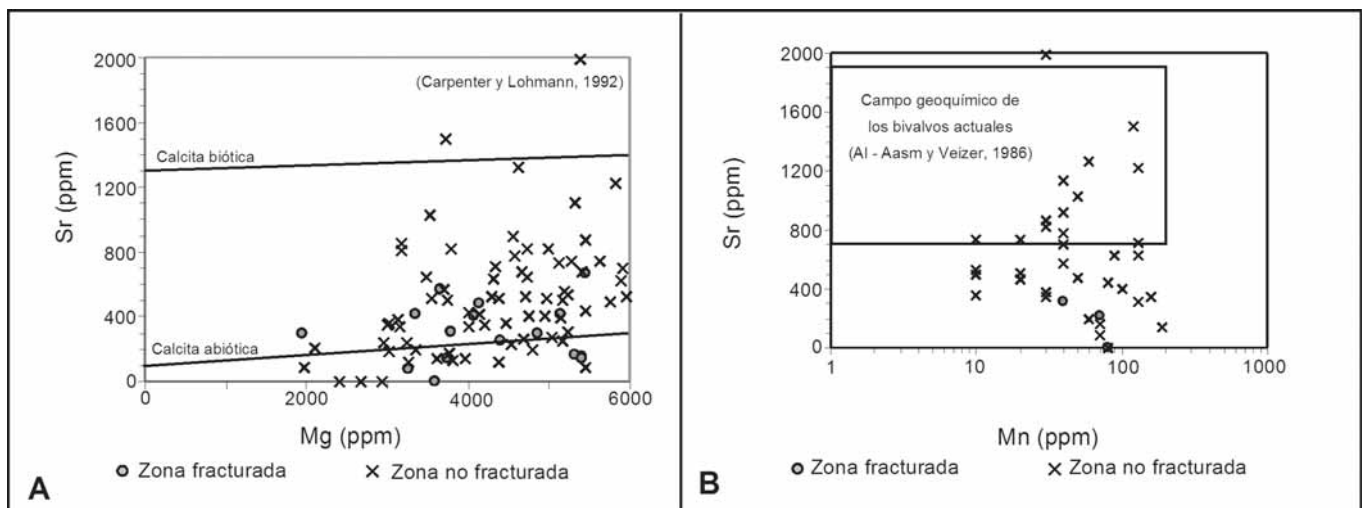
### Alteración diagenética en conchas de rudistas radiolíticos del Cretácico Medio de Urdax (Navarra)

*Diagenetic alteration in radiolitid rudist shells from the Middle Cretaceous of Urdax (Navarra)*

L. Damas Mollá, A. Aranburu Artano y F. García Garmilla

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Ap.644, 48080-Bilbao (España). nppgagaf@lg.ehu.es

*En la figura 4 de la página 174 se cometió un error de ploteo que afecta a la distribución horizontal de los puntos contenidos en dicha figura por lo que se reproduce a continuación con su expresión correcta*



**Fig.4.- A)** Valores medios de  $Sr^{+2}/Mg^{+2}$  en la ZF y ZNF de la concha del radiolítico proyectados frente las líneas de regresión de la calcita biótica y abiótica de Carpenter y Lohmann (1992); **B)** Valores medios de  $Sr^{+2}/Mn^{+2}$  en la ZF y la ZNF de la concha del radiolítico proyectados frente al campo de los bivalvos actuales de Al-Aasm y Veizer (1986).

*Fig.4.- A)  $Sr^{+2}/Mg^{+2}$  mean values for the ZF and ZNF of the radiolitid shell plotted against the regression lines of biotic and abiotic calcite of Carpenter and Lohmann (1992); B)  $Sr^{+2}/Mn^{+2}$  mean values for the ZF and ZNF zones of the radiolitid shell plotted against the geochemical field of extant bivalves of Al-Aasm and Veizer (1986).*