

Evolución desde la diagénesis temprana al metamorfismo de los nódulos edáficos del grupo Urbión. Cretácico inferior. Cuenca de Cameros. La Rioja

Evolution from early diagenesis to metamorphism of pedogenetic nodules of the Urbion group (Early Cretaceous). Cameros basin, La Rioja. Northern Spain

J. Alonso-Azcárate (*), M.I. Benito (**), R. Mas (**), M. Rodas (***)

(*) Dpto. Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. La Rábida. Palos de la Frontera. 21819 Huelva. España.

(**) Dpto. Estratigrafía. Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. España

(***) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. España.

ABSTRACT

Pedogenetic carbonate nodules are a common feature in most of the depositional sequences of the Late Jurassic-Early Cretaceous Cameros Basin. This study deals with postsedimentary history (from early diagenesis to metamorphism) of nodules that appear in the Early Cretaceous (Barremian) host grey lutites of Urbion Group at Valdeperillo where a pyrite hydrothermal mineralization was developed. Some of them are micritic nodules which are microseptarized. Inside this septaria is possible to recognize calcite cements from early to burial diagenesis. Inside the micritic matrix of these nodules, and replacing it, phyllosilicates as chlorites and muscovites are also recognized. These phyllosilicates would have precipitated during hydrothermal metamorphism that affected the area. The other type correspond to replaced nodules which do not conserve their original texture. In these nodules phyllosilicates (chlorites and muscovites) precipitated during the hydrothermal metamorphism. Afterwards a series of calcite cements precipitate also during and after the hydrothermal episode.

Key words: Carbonate nodules, microseptaria, diagenesis, hydrothermal metamorphism, Valdeperillo pyrite ore deposit, Cameros Basin.

Geogaceta, 21 (1997), 9-12
ISSN: 0213683X

Introducción

La Cuenca finijurásica-eocretácica de Cameros situada en el área más septentrional de la Cadena Ibérica (Fig. 1), se caracteriza por presentar un registro sedimentario de más de 9.000 m de sedimentos desde el Titónico hasta el Albiense inferior. El relleno de esta cuenca corresponde a una megasecuencia formada por depósitos de carácter fundamentalmente fluvio-lacustre con sólo muy episódicas incursiones marinas. Esta megasecuencia ha sido dividida (Mas, *et al.*, 1993) en seis secuencias deposicionales que suelen comenzar con sedimentos fluviales y finalizar con carbonatos lacustres.

Otra peculiaridad de esta cuenca es el hecho de que su sector oriental fue afectado, durante el Cretácico superior (Albiense-Coniacense), por un metamorfismo de bajo a muy bajo grado interpretado como de carácter hidrotermal (Casquet, *et al.*, 1992) (Fig. 1). Este metamorfismo alcanzó unas condiciones de presión de 1-1.5 Kbar, y una temperatura máxima de 340°C y ha sido definido en base

a dataciones radiométricas, inclusiones fluidas, asociaciones minerales y parámetros cristaloquímicos en filosilicatos (Casquet, *et al.*, 1992; Barrenechea, *et al.*, 1995; Alonso-Azcárate, *et al.*, 1995a).

Este proceso de carácter hidrotermal también dio lugar a la formación de una serie de yacimientos de pirritas que se encuentran distribuidos, dentro del sector afectado por el metamorfismo, en el interior de algunos niveles limoso-arcillosos del Grupo Urbión de edad Barremiense (Alonso-Azcárate, *et al.*, 1995b; Alonso-Azcárate, *et al.*, *in litt*).

La presencia de nódulos carbonatados de naturaleza edáfica en el interior de las facies arcillosas son una característica común en la mayoría de las secuencias deposicionales de la cuenca. Estos nódulos se encuentran en el interior de los niveles arcillosos correspondientes a las facies de llanura de inundación de ríos meandriformes. En este trabajo se han estudiado, mediante difracción de RX, catodoluminiscencia y microsonda electrónica, los nódulos que se encuentran en las lutitas grises que albergan el yacimiento de pirritas de

Valdeperillo (Fig. 1) donde es posible observar el efecto de los sucesos postsedimentarios ocurridos desde la diagénesis temprana a la diagénesis profunda y metamorfismo.

Petrografía y geoquímica de los nódulos

En el yacimiento de Valdeperillo se han podido distinguir dos tipos distintos de nódulos, que suelen aparecer conjuntamente aunque su evolución diagénica ha sido diferente.

El primer tipo corresponde a una serie de nódulos micríticos de composición calcítica, que presentan una morfología redondeada a subredondeada y un tamaño que puede variar entre 1 mm 20 mm (Fig. 2). Este tipo de nódulos es más abundante en los niveles lutíticos que se encuentran por encima de la mineralización. A menudo se encuentran septarizados o contienen en su interior pequeñas cavidades de morfología redondeada que, originalmente es muy posible que estuvieran rellenas de pequeñas raíces. En la actualidad, estas septarias están ocupadas por un mosaico

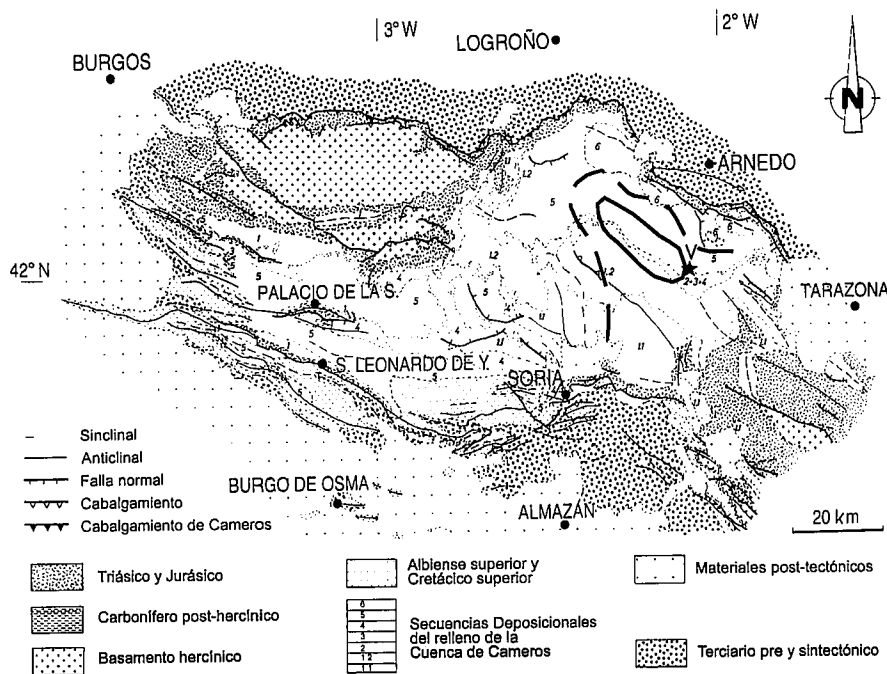


Fig. 1.- Mapa de situación de la Cuenca de Cameros, del área afectada por el metamorfismo hidrotermal y del yacimiento de piratas de Valdeperillo. Línea gruesa continua: Límite del metamorfismo de bajo grado; Línea gruesa discontinua: Límite del metamorfismo de muy bajo grado. Asterisco: Yacimiento de Valdeperillo.

Fig. 1. Situation map of Cameros Basin, area affected by the hydrothermal metamorphism, and Valdeperillo pyrite ore deposit. Continuous thick line correspond to the limit of low grade metamorphism; discontinuous thick line correspond to the limit of very low grade metamorphism. Asterisk correspond to Valdeperillo pyrite ore.

de calcita de aspecto claro que va incrementando su tamaño hacia el interior de la cavidad y cuyo límite con la matriz micrítica del nódulo, en la mayoría de los casos, no es demasiado neto (Fig. 3a). En algunas ocasiones, también es posible reconocer en la parte externa de este mosaico una franja de calcita de color más oscuro, tonalidad que podría deberse a inclusiones de materia orgánica (Lindholm, 1974; Scotchman, 1991). También es común que la zona superficial de estos nódulos se encuentre parcialmente reemplazada por cristales de moscovita y/o clorita que pueden llegar a tener hasta 100 µm de longitud.

Cuando se aplica la catodoluminiscencia se comprueba como, además de observarse claramente el límite septaria-micrita, se pueden distinguir dos generaciones distintas de cementos calcíticos relleno de las microseptarias y cavidades dejadas por las raíces (Fig. 3b). En primer lugar, aparece una o dos generaciones de calcita que presenta una zonación fina de luminiscencia brillante/mate, una morfología en diente de perro, e inclusiones de materia orgánica. Los análisis geoquímicos realizados con microsonda muestran que el contenido en Mn (que actúa como activador de la luminiscencia) y en Fe (que actúa como inhibidor) (Machel, et al.,

1991) varía en función de la zona analizada. Así, en las zonas más brillantes la cantidad de Fe es de 1200 a 2500 ppm y la de Mn de 1500 a 10000 ppm, con una relación Fe/Mn que oscila entre 0.8-1.4; en las zonas mates la cantidad de Fe es de 1500 a 6700 ppm y la de Mn es de 700 a 3800 ppm, obteniéndose una relación Fe/Mn de 1.7 a 2.6. El contenido en Mg²⁺ varía también en función de cual sea la zona analizada entre 2700 y 7500 ppm (Fig. 4).

Tras la etapa anterior, y rellenando los huecos remanentes de las microseptarias se encuentra un cemento de calcita clara en mosaico, de luminiscencia brillante no zonada, que presenta un contacto neto con la generación zonada previa (Fig. 3b). Este mosaico cristalino brillante no zonado también es reconocible en las caráceas que en ocasiones aparecen de forma dispersa en la matriz arcillosa, tanto como cemento en su interior como recrystalizando la pared del oogonio. Los análisis de microsonda de esta generación muestran un contenido en Fe de 1500 a 5500 ppm y de Mn de 2300 a 10000 ppm siendo la relación Fe/Mn menor que uno (desde 0.6 a 0.95). Esto implica que en este caso, el factor principal para conseguir su luminiscencia brillante habría sido el contenido en Mn presente en la red de la calcita (Fig 4). En esta generación el contenido en Mg²⁺ oscila entre 800 y

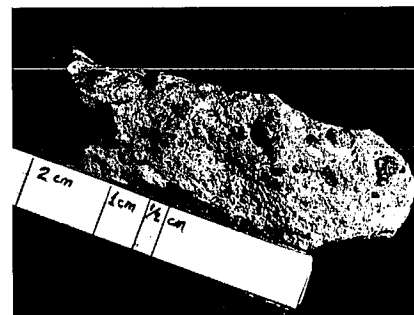


Fig. 2.- Muestra de mano de los nódulos micríticos.

Fig. 2.- Hand sample of micritic nodules.

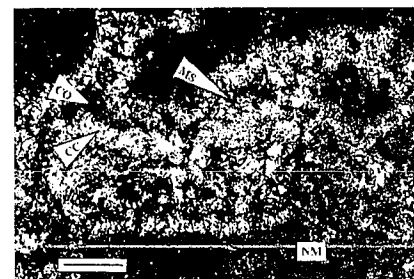


Fig. 3a.- Microseptaria (MS) desarrollada en el interior de los nódulos micríticos (NM). En su interior se puede apreciar un mosaico de calcita clara (CC) con una franja de calcita algo más oscura (CO). Barra de escala: 0.2 mm

Fig. 3a.- Microseptaria (MS) developed in the inner part of micritic nodules (NM). Inside them it can be recognize a clear calcite mosaic (CC) with a thin fringe of dark calcite (CO). Scale bar: 0.2 mm



Fig. 3b.- El mismo motivo que la Fig. 3a observado con catodoluminiscencia. Se puede apreciar que en el interior de la microseptaria aparecen dos generaciones de calcita: La primera zonada (CZ) y con una luminiscencia brillante/mate; la segunda corresponde a una generación no zonada de calcita brillante (CNZ). Barra de escala: 0.2 mm

Fig. 3b.- The same photograph as Fig. 3a under cathodoluminescence. It can be recognize two generations of calcite inside microseptaria: The first one correspond to a zoned bright/dull calcite (CZ); the second one correspond to a no zoned bright calcite (CNZ). Scale bar: 0.2 mm.

DATOS DE MICROSONDA DE LOS NÓDULOS

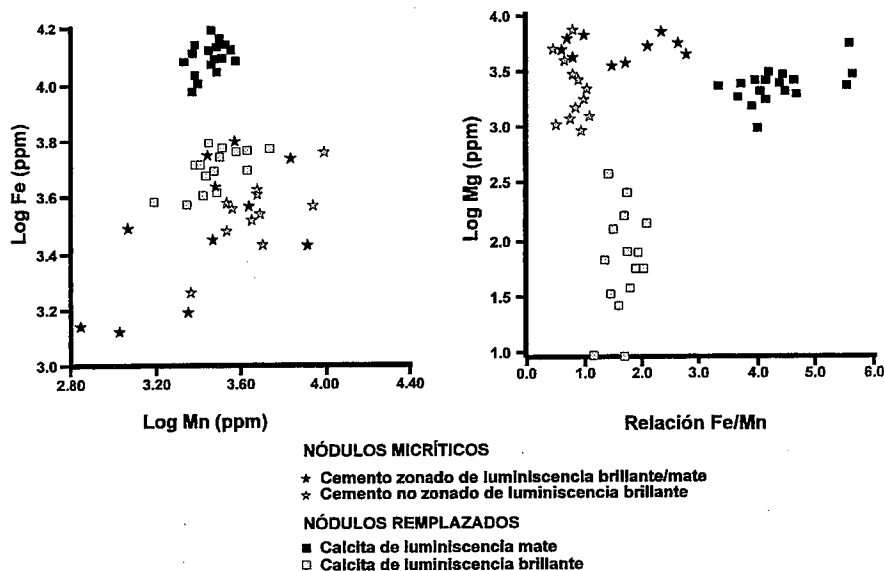


Fig. 4.- Análisis con microsonda de las distintas generaciones de calcita presentes en los nódulos.

Fig. 4.- Microprobe analyses of the different generations of calcite inside the nodules..

9000 ppm siendo el rango más frecuente de 1500 a 3000 ppm.

En algunos casos se puede observar como previamente a la precipitación de este cemento se produjo una nueva apertura de algunas de las microseptarias y cavidades de raíces. Esta apertura se produjo a favor del límite entre la matriz micrítica del nódulo y los cementos zonados precipitados durante las primeras etapas. En los nuevos espacios creados también se produjo la precipitación de la calcita brillante no zonada (Fig. 5)

En un estadio posterior, la matriz micrítica de estos nódulos fue parcialmente reemplazada por moscovita y/o clorita ferrosa. Estos filosilicatos son más frecuentes en la parte externa del nódulo, y en general cesan su crecimiento al llegar a las septarias, donde los cristales de calcita son de mayor tamaño (Fig. 5). De cualquier forma en algunos nódulos en los que las septarias son más estrechas se puede observar como estos cristales reemplazan también a los cementos llegando incluso a atravesarlos.

El otro tipo de nódulos observado muestra un mayor tamaño (de 2 mm a 30-40 mm) y una morfología más irregular que los anteriores de naturaleza micrítica, aunque en general son subverticales y presentan también un límite bastante neto con la matriz arcillosa (Fig. 6). También se considera su origen como edáfico, aunque en este caso no se conservaría su fábrica interna original que podría haber sido destruida previamente al metamorfismo hidrotermal ó durante el mismo. Actualmente estos nódulos están limitados por un "rim" u

orla de clorita ferrosa de 0.5 a 1 mm de espesor que rellena por completo los nódulos de menor tamaño (de 1 a 2 mm). Estas cloritas presentan un tamaño de hasta 400µm de longitud y en ocasiones entre las cloritas aparecen algunos cristales de moscovita de tamaño similar (Fig. 7a). Por otro lado, relleno por completo el interior de los nódulos, y reemplazando en parte a los filosilicatos se encuentra un mosaico irregular de calcita de aspecto claro (Fig. 7a).

En el análisis mediante catodo luminiscencia, además de los filosilicatos, que no son luminiscentes, se observan dos generaciones de calcita con distinta luminiscencia (Fig. 7b). En las zonas más internas del nódulo y con un contacto generalmente neto con las cloritas de la pared aparece una generación de cemento en mosaico de luminiscencia brillante que suele rellenar por completo el nódulo (Fig. 7b).

La segunda generación de calcita está constituida por un mosaico de cristales de luminiscencia mate oscura que se encuentra recrystalizando a la generación previa brillante y reemplazando a las cloritas y moscovitas (Fig. 7b). Esta sustitución es más frecuente en las zonas de contacto entre estos filosilicatos y las lutitas encajantes del nódulo ó entre los filosilicatos y la generación de calcita brillante precipitada previamente en el interior del nódulo (Fig. 7b).

En cuanto a la geoquímica de los carbonatos de este tipo de nódulos, el contenido en Fe de la primera generación de calcita brillante es de 3000 a 6500 ppm, el de Mn de 1600 a 6000 ppm y la relación entre ambos elementos (Fe/

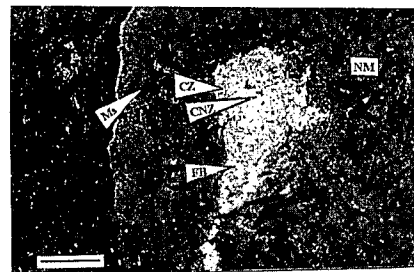


Fig. 5.- Nódulo micrítico (NM) observado mediante catodoluminiscencia. En su interior se observa una cavidad, ocupada por una primera generación de calcita zonada brillante/mate (CZ) y una posterior de calcita brillante no zonada (CNZ). También se puede apreciar entre la generación de cemento zonado y la matriz micrítica una franja estrecha de calcita brillante no zonada (FB). Ambos mosaicos de calcita brillante no zonados (CNZ y FB) precipitaron conjuntamente tras el cemento zonado y después de que se hubiera producido una nueva apertura de la cavidad a favor del contacto entre la matriz micrítica y la calcita zonada. La matriz micrítica del nódulo a su vez está parcialmente reemplazada por moscovita (Ms) que no presenta luminiscencia. El crecimiento de las moscovitas se ve frenado en el interior de la cavidad donde los cristales de calcita son mayores. Barra de escala: 0.2 mm.

Fig. 5.- Micritic nodule (NM) under cathodoluminescence. It is recognized in the inner part, a cavity filled by a first generation of a zoned bright/dull calcite (CZ), and a second one of no zoned bright calcite (CNZ). It is also recognized between the micritic matrix of nodule and the zoned calcite, a small fringe of no zoned bright calcite (FB). Both last mosaics of bright calcite (CNZ and FB) precipitated together after the zoned calcite and later a new opening of the cavity is produced. The matrix of the nodule is replaced by non-luminiscent muscovites (Ms). The growth of these muscovites stop inside the cavity where calcite crystals are bigger. Scale bar: 0.2 mm.

Mn) de 1.2 a 2; el contenido en Mg²⁺ es muy bajo (de 0 a 2000 ppm) aunque la mayor parte de ellos presentan entre 0 y 250 ppm (Fig. 4). En la generación mate el contenido en Fe es de 9000 a 16000 ppm, el de Mn de 2000 a 4000 ppm, y la relación Fe/Mn 3.1 a 5.7. En este caso la cantidad de Mg²⁺ oscila entre 1000 y 4000 ppm. Como puede comprobarse, en estas dos últimas generaciones de calcita el contenido en manganeso es muy similar, diferenciándose ambas por su contenido en hierro, que es mucho mayor en la calcita mate (Fig. 4). Esto hace considerar que el factor fundamental que ha influido en que la calcita presente una luminiscencia brillante ó mate ha sido la relación entre ambos cationes (Fe/



Fig. 6.- Aspecto en muestra de mano de segundo tipo de nódulos. Estos nódulos son de mayor tamaño y de morfología más irregular que los nódulos micríticos de la Fig. 2 y su textura inicial no se conserva.

Fig. 6.- Hand sample of the second type of nodules. These nodules are bigger, with more irregular morphology than micritic nodules of the Fig. 2, and their initial texture is not conserved.

Mn), que es menor de 2.2 en el primer caso y mayor de 3.2 en el segundo.

Conclusiones. Evolución postsedimentaria

Para el esclarecimiento de la historia postsedimentaria de estos nódulos, y por tanto de la formación siliciclástica que los alberga ha sido fundamental el estudio de catodoluminiscencia, sin el cual habría sido del todo imposible la distinción de las distintas generaciones de carbonato. Así, con el apoyo de la catodoluminiscencia y los datos geoquímicos proporcionados por la microsonda la historia postsedimentaria se puede resumir en:

1. Conforme se depositaban las facies de llanura de inundación del Grupo Urbión se formaban en su interior una serie de nódulos carbonáticos de naturaleza edáfica. Durante la diagénesis temprana la mayor parte de los nódulos micríticos sufrieron un proceso de microseptarización a consecuencia de la deshidratación de su núcleo previamente blando (Raiswell, 1971; Duck, 1995). Estas microseptarias fueron rellenas por una serie de cementos calcíticos: La primera generación de calcita zonada con inclusiones de materia orgánica precipitó también durante la diagénesis todavía temprana en condiciones de enterramiento somero y poco después de la formación de las



Fig. 7a.- Fotografía al microscopio óptico de luz transmitida de los nódulos reemplazados de la Fig. 6. Se puede apreciar la orla de clorita ferrosa (Cl) y moscovita (Ms) en la parte exterior del nódulo. También se distinguen, tanto en el interior del nódulo como en su parte externa, donde reemplaza a los filosilicatos, un mosaico de calcita de aspecto claro (CC). Barra de escala: 0.2 mm.

Fig. 7a.- Optic microscopy photograph showing replaced nodules of Fig. 6. It can be recognize the outer rim of ferrous chlorite (Cl) and muscovite (Ms). It can be also recognize a clear calcite mosaic (CC) in the inner area of the nodule, and at the outer zone, where replace the phyllosilicates. Scale bar: 0.2 mm.

septarias. La segunda generación, de calcita brillante no zonada, precipitó durante el progresivo enterramiento y, al igual que la etapa zonada, bajo condiciones reductoras las cuales permitieron incorporar Fe y sobre todo Mn a la estructura de la calcita.

2. Tras la llegada de los fluidos hidrotermales que dieron lugar al metamorfismo que se localiza en el sector oriental de la cuenca, se produjo la precipitación de la clorita y moscovita que reemplazan a los nódulos de naturaleza micrítica, y forman la orla de filosilicatos de tamaño milimétrico en los nódulos totalmente reemplazados que no conservan su fábrica interna original.

3. Posteriormente, y rellenando el interior de los nódulos no micríticos, precipitó una generación de calcita brillante. Esta generación que a menudo se encuentra asociada a la formación de pirritas también se formó durante el metamorfismo hidrotermal. Por último, tras el pico metamórfico, o ya durante el retrometamorfismo precipitó la generación de calcita de luminiscencia mate que reemplaza a las micas y al carbonato brillante anterior.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos PR- 179/91-3469 y PB-94-0054 de la UCM y DGICYT respectivamente. También queremos dar las gracias a José Luis González por haber realizado el trabajo fotográfico.



Fig. 7b.- El mismo motivo que en la Fig. 7a cuando se aplica la catodoluminiscencia. En ella se reconocen los filosilicatos (no luminiscentes) y dos generaciones distintas de calcita: Una generación de calcita brillante no zonada (CB) que se localiza en la parte central del nódulo, y una generación de calcita mate (CM) más abundante en la zona externa del nódulo donde reemplaza a las cloritas y moscovitas que forman el rim de filosilicatos. Barra de escala: 0.2 mm.

Fig. 7b.- The same photograph as Fig. 7a under cathodoluminescence. In this photograph it is recognized the phyllosilicates (non luminescent) and two generations of calcite: A no zoned bright generation (CB) in the inner part of the nodule, and a dull calcite generation (CM) more frequent at the outer part of the nodule where replaces chlorites and muscovites of the rim. Scale bar: 0.2 mm.

Referencias

Alonso-Azcárate, J., Barrenechea, J.F., Rodas, M. y Mas, R., (1995a): *Clay Minerals*, 30: 409-422.
 Alonso-Azcárate, J., Rodas, M., Mas, R. y Velasco, F. (1995b): *Geogaceta*, 18: 180-183.
 Alonso-azcárate, J., Rodas, M., Botrell, S.H., Raiswell, R., Velasco, F. y Mas, J.R. (in lit.): *Jour. Metam. Geol.*
 Barrenechea, J.F., Rodas, M. y Mas, R. (1995): *Clay Minerals*, 30: 89-103.
 Casquet, C., Galindo, C., González Casado, J.M., Alonso, A., Mas, R., Rodas, M., Garcia, E. y Barrenechea, J.F. (1992): *Geogaceta*, 11: 22-25.
 Duck, R.W. (1995): *Jour. Geol. Soc. (London)*, 152: 151-156.
 Lindholm, R.C. (1974): *Jour. Sed. Petrol.*, vol. 44, n° 2: 428-440.
 Machel, H.G., Mason, R.A., Marianao, A. y Micci, A. (1991): *SEPM Short Course*, 25: 9-25.
 Mas, R., Alonso, A. y Guimerá, J. (1993): *Revista Soc. Geológica de España*, 6 (3-4): 129-144.
 Raiswell, R. (1971): *Sedimentology*, 17: 147-171.
 Scotchman, I.C. (1991): *Sedimentology*, 38: 79-106.