

Inocerámidos y sedimento carbonatado (Maastrichtiense inferior, Arco Vasco): Comportamiento de la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ durante la diagénesis. (Parte II)

Inoceramids and carbonate sediment (lower Maastrichtian, Basque Arc): Behaviour of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios during diagenesis. (Part II)

J. J. Gómez-Alday y J. Elorza

Depto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48080 Bilbao

ABSTRACT

Oxygen and carbon isotopic analysis have been carried out on whole rock and inoceramid shell samples from deep-sea carbonate sediments at Sopelana II, Sopelana I and Zumaya sections (Basque Arc). The analytical results suggest that microcrystalline carbonate matrix and prismatic microstructure inoceramid shells have undergone different diagenetic paths. It is due to different isotopic mass balances which took place during fluid-carbonate phase interaction. Under similar burial conditions, the solid phase microstructure played an important role during distribution of stable isotopes among different reservoirs.

Key words: Basque Arc, lower Maastrichtian, inoceramids, diagenesis, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values.

Geogaceta, 30 (2001), 167-170
ISSN:0213683X

Introducción y antecedentes

La señal isotópica del carbono y del oxígeno en carbonatos y fósiles de origen marino ha sido desde los años cincuenta objeto de especial interés por parte de la comunidad científica. El principal atractivo de estas técnicas radica en su utilidad para cuantificar determinadas variables paleoclimáticas y paleoceanográficas, cuando la señal isotópica original queda preservada en la fase carbonatada, tanto en los sedimentos como en fósiles. Sin embargo, esta señal queda distorsionada si los sedimentos constituyentes carbonatados son alterados durante la diagénesis. En este caso, los isótopos estables del carbono y del oxígeno pueden aportar evidencias sobre los mecanismos de intercambio isotópico acaecidos en la etapa de modificación diagénética.

Bajo esta perspectiva, describimos las causas de la diferente evolución isotópica producida en las conchas de inocerámidos (CI) y sedimento carbonatado (SC), ahora constituido por margas y margocalizas, durante su interacción con los fluidos intersticiales. Las muestras analizadas pertenecen exclusivamente al Miembro I (MacLeod y Ward, 1990; Ward y Kennedy, 1993) que se corresponde con la parte superior de la biozona *Globotruncana gansseri* (Maastrichtiense inferior).

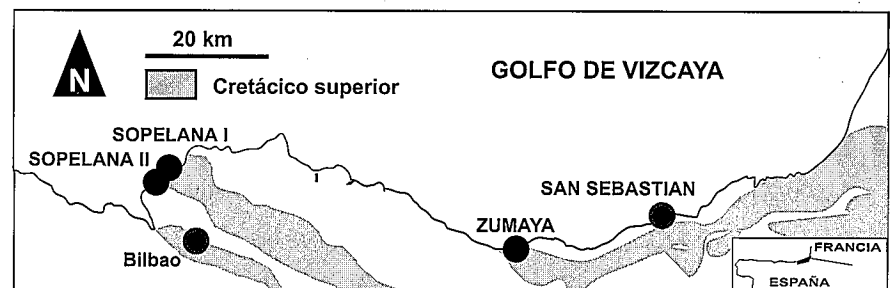


Fig. 1.- Localización geográfica de las secciones estudiadas pertenecientes al Maastrichtiense inferior

Fig. 1.- Geographic location of the studied sections belonging to the lower Maastrichtian

Como base de este estudio sirven de referencia los trabajos previos de Elorza y García-Garmilla (1998), Gómez-Alday y Elorza, (1998) y Gómez-Alday *et al.* (este volumen) quienes analizan el comportamiento durante la diagénesis de la CI junto con el SC y constatan la existencia de diferencias significativas en el rango de valores isotópicos obtenidos en ambos tipos de muestras.

Metodología y resultados

Para la obtención de los valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ se ha seguido la metodología des-

crita por Elorza y García-Garmilla (1998). Todas las muestras analizadas de las secciones de Sopelana II, I y Zumaya pertenecen al Miembro I, y han sido escogidas porque sus valores isotópicos exhiben una tendencia uniforme cuando son representados en la columna estratigráfica. De esta forma, evitamos la distorsión de los resultados estadísticos por las posibles desviaciones isotópicas (artefactos) debidas a factores ambientales.

En total han sido escogidas 183 muestras que comprenden CI y SC. Los datos isotópicos vienen dados en la notación habitual δ relativa al estándar Pee Dee Belemnite (PDB) en ‰. La precisión tanto

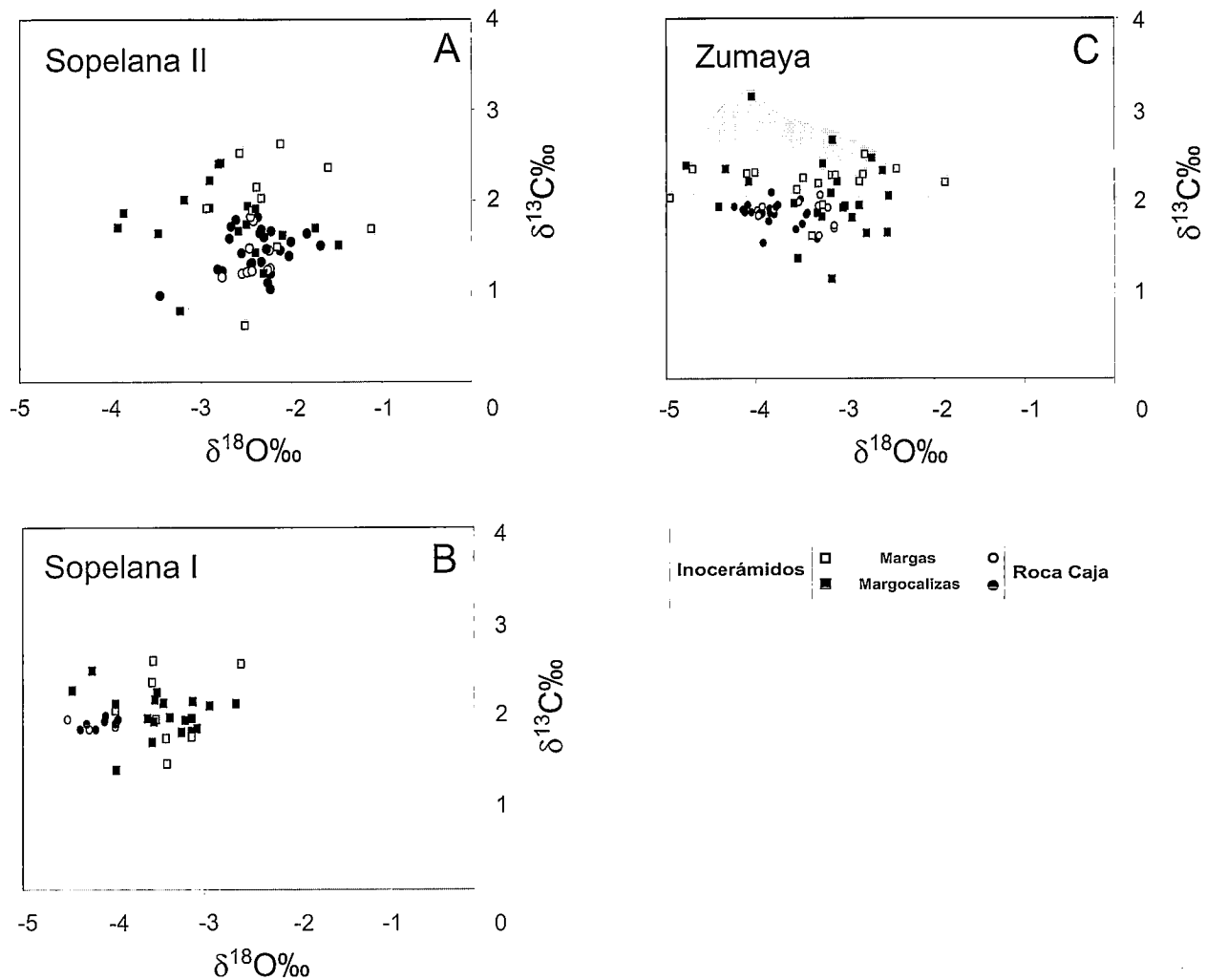


Fig. 2.- Diagramas de dispersión de los valores $\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C$ en inocerámidos y roca total en las secciones de Sopelana II, Sopelana I y Zumaya

Fig. 2.- Scattered diagrams of inoceramid shells and whole rock $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values at Sopelana II, Sopelana I and Zumaya sections

para $\delta^{18}O$ como para $\delta^{13}C$ supera el 0.1%. El resumen estadístico básico de los valores medios, varianza (s^2), mínimo y máximo obtenidos son expuestos en la Tabla 1.

Diagénesis multicomponente

Los valores isotópicos han sido proyectados en diagramas $\delta^{18}O$ vs. $\delta^{13}C$ (Fig. 2). La distribución de los puntos definidos por estos valores, revela notables diferencias entre CI y SC. Así, en la sección de Sopelana II (Fig. 2A), Sopelana I (Fig. 2B) y Zumaya (Fig. 2C) se aprecia como la dispersión de la señal isotópica es superior en las CI que en el SC. La varianza de la muestra (s^2) aporta una expresión cuantitativa que explica la dispersión de la distribución de los elementos de la muestra respecto al valor medio (Tabla 1). De forma general, se aprecia como la varianza en los isótopos del carbono es siempre inferior a la del oxígeno. Si ana-

lizamos por separado las secciones Sopelana II, Sopelana I y Zumaya, la varianza en el carbono del SC (0.06, 0.01 y 0.02, respectivamente) es menor que la varianza del carbono en las CI (0.22, 0.09, 0.13). Lo mismo ocurre, aunque con diferente magnitud, con la varianza del oxígeno, excepto en la sección de Sopelana I, ya que ambas se aproximan (0.21 y 0.18), aunque el n^2 de muestras (13) no permite asegurarlo con rotundidad (Tabla 1).

Todas estas observaciones sugieren que durante la diagénesis: 1) el fraccionamiento isotópico ha sido diferente en las (CI) y en el (SC), 2) durante el intercambio isotópico las (CI) han mostrado un comportamiento más abierto que el (SC) y, 3) tanto el (SC) como las (CI) tuvieron que nutrirse de fuentes locales de carbono y oxígeno. Conceptualmente, durante la diagénesis el intercambio isotópico entre el fluido y la fase sólida depende de:

1) las composiciones químicas originales, 2) la relación isotópica inicial en cada una de las fases, 3) la fracción en peso de fluido dentro del sistema, 4) el grado de apertura del mismo y, 5) el factor de fraccionamiento isotópico de las especies consideradas (Banner y Hanson, 1990). Como punto de partida para nuestro trabajo, se ha considerado un sistema cerrado formado por dos fases sólidas (SC y CI) y un fluido contenido en los poros del sistema. Trataremos independientemente la evolución isotópica durante la interacción SC-fluido y la evolución durante la interacción CI-fluido.

Interacción sedimento carbonatado-fluido

La fase SC, constituida por restos de foraminíferos planctónicos en un porcentaje superior al 85% respecto a los foraminíferos bentónicos (A. Pascual

	Sopelana II				Sopelana I				Zumaya			
	Roca Caja		Inocerámido		Roca Caja		Inocerámido		Roca Caja		Inocerámido	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Valor Medio	1.42 \pm 0.04	-2.40 \pm 0.05	1.82 \pm 0.09	-2.54 \pm 0.12	1.85 \pm 0.02	-4.06 \pm 0.13	1.96 \pm 0.06	-3.45 \pm 0.08	1.81 \pm 0.02	-3.69 \pm 0.05	2.07 \pm 0.06	-3.33 \pm 0.11
Varianza (s^2)	0.06	0.09	0.22	0.42	0.01	0.21	0.09	0.18	0.02	0.10	0.13	0.47
Mínimo	0.95	-3.45	0.62	-3.92	1.77	-4.51	1.32	-4.46	1.50	-4.24	1.10	-4.96
Máximo	1.82	-1.68	2.63	-1.12	2.06	-2.64	2.53	-2.59	2.06	-3.13	3.12	-1.88
n =	37		28		13		28		37		40	

Tabla 1.- Estadística descriptiva de los valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en las secciones estudiadasTable 1.- Descriptive statistic of the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values at the studied sections

com. pers.), presentaba en origen una señal isotópica similar a la del bicarbonato disuelto en las aguas marinas superficiales (zona fótica). La evolución de la señal isotópica de los fluidos intersticiales, entre otras variables, dependerá de la cantidad de materia orgánica preservada y de la tasa de enterramiento. En ambientes de depósito pelágicos, la materia orgánica depositada queda expuesta durante amplios periodos de tiempo en condiciones aerobias, y gran parte es consumida por oxidación (Chester, 2000). En este contexto, el reservorio de carbono inorgánico en los fluidos posee una relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ típicamente marina. De la misma forma, las aguas de los poros presentan una señal $\delta^{18}\text{O}$ similar a la del agua marina del fondo.

A medida que se produce el enterramiento, la diagénesis pasa a actuar en condiciones subóxicas. Si la materia orgánica asociada a los sedimentos es baja, situación que favorece su completa oxidación, la señal $\delta^{13}\text{C}$ en el bicarbonato disuelto seguirá manteniéndose próxima a la del agua marina original. Sin embargo, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en los fluidos, pueden variar y hacerse más ligeros. Ello es justificado por el fraccionamiento isotópico experimentado, como consecuencia del obligado aumento de la temperatura durante el enterramiento. También se puede invocar a un posible aporte de ^{16}O , procedente de la alteración a bajas temperaturas del basamento basáltico, que se incorpora a los fluidos (Lawrence, 1989; Schrag *et al.*, 1995).

Como resultado de la interacción entre el fluido y el SC, se produce la precipitación de calcita secundaria. El valor isotópico de la nueva fase resultará del balance de masas dentro del sistema que será proporcional a la participación de ^{18}O y ^{16}O presentes en cada fase durante la interacción. La cantidad de ^{18}O y ^{16}O que intervendrá es función de: 1) sus respectivas fracciones molares, 2) la concentración de oxígeno (ppm) en el fluido y en el sedimento carbonatado, 3) el factor de fraccionamiento, y 4) el volumen de fluido implicado. El valor de $\delta^{13}\text{C}$ será proporcional a la abundancia relativa de las

especies isotópicas consideradas en la fase fluida y la fase sólida.

Dado un factor de fraccionamiento y un volumen de fluido en el sistema, la roca caja analizada, presentará una señal $\delta^{18}\text{O}$ enriquecida en ^{16}O ya que la recristalización de la calcita se ha producido en equilibrio con aguas de los poros modificadas durante el enterramiento, donde la relación en masa en ^{16}O supera a la del ^{18}O de la fase sólida. El valor $\delta^{13}\text{C}$ en la calcita resulta próximo a la del agua marina maastrichtiense, ya que el volumen de carbono dentro de la fase SC es superior al reservorio del agua de los poros (Scholle y Arthur, 1980).

Si durante la interacción SC-fluido, la fracción de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dentro del sistema ha permanecido constante, la diferencia en la señal $\delta^{18}\text{O}$ entre las muestras de sedimento, vendrá dada por la mayor o menor cantidad de oxígeno implicada aportada por el fluido. Como el contenido de oxígeno (ppm) en el sedimento es generalmente inferior al del fluido (Banner y Hanson, 1990), el carbonato y el agua intersticial llegan a alcanzar el equilibrio con volúmenes menores de fluido. Pequeñas diferencias en la cantidad de fluido que ha atravesado los poros, suponen que el SC se equilibre con diferentes valores de $\delta^{18}\text{O}$. De la misma manera, si el balance entre los diferentes reservorios de carbono ha permanecido estable, la señal de $\delta^{13}\text{C}$ en las muestras apenas mostrará variación más allá del propio error analítico.

Interacción concha de inocerámido - fluido

En origen, el carbonato cálcico de la CI debió poseer una composición isotópica del oxígeno próxima al bicarbonato de las aguas marinas profundas, mientras que el contenido isotópico en carbono pudo ser similar al SC que es más próximo a la señal $\delta^{13}\text{C}$ de las aguas superficiales. MacLeod y Hoppe (1992) justifican que esta última seme-

janza es producida por la actividad biológica de simbiosis químicas que proveen de un reservorio de carbono pesado durante la precipitación del carbonato de la concha.

Para explicar la diferente evolución de las CI frente al SC durante la diagénesis suponemos que en las proximidades de la interfase CI-SC, pudo establecerse un gradiente en los contenidos isotópicos de carbono y oxígeno. Este gradiente se produjo como consecuencia de pequeñas variaciones en la concentración de las especies isotópicas consideradas, lo cual favorece el transporte difusivo entre el fluido y las fases CI-SC. Los microporos presentes en la microestructura prismática de las CI también favorecerían la formación de fluidos isotópicamente diferentes, relativamente aislados de los existentes en la matriz microcristalina carbonatada.

En un principio y por su propia naturaleza, la fase CI pudo contener una relación materia orgánica/calcita superior a la fase SC. La presencia de material proteico en la microestructura prismática es notable, y se concentra en las líneas de crecimiento y en las superficies entre prismas de la CI. Esta materia orgánica pudo ser parcialmente destruida por los procesos de oxidación previos y solamente la parte residual suministró un aporte suficiente de ^{12}C al bicarbonato acuoso. De esta manera, la fracción $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en el ámbito de los microporos de la CI pudo ser diferente a la existente en los espacios porosos del SC. La calcita secundaria que precipitó entre prismas y líneas de crecimiento posee una señal $\delta^{13}\text{C}$ más ligera que la del SC.

El comportamiento de la señal $\delta^{18}\text{O}$ en CI puede ser explicado de forma similar al SC, ya que a tenor de experimentos realizados sobre la composición isotópica de materiales biológicos, el oxígeno en el CO_2 de origen orgánico está en equilibrio isotópico con el fluido (Hoefs, 1997). Luego no es de esperar que los fluidos contenidos en los microporos de la CI presenten una se-

ñal de $\delta^{18}\text{O}$ diferente a la de los fluidos contenidos en los SC.

En este subsistema (CI-fluido), comparado con el subsistema SC-fluido, el balance de masas pudo ser distinto, puesto que la fracción molar de ^{18}O y ^{16}O en los inocerámidos difiere de la roca caja, si bien los contenidos en oxígeno (ppm) pudieron originariamente ser similares. De esta forma, la calcita secundaria que precipitó en los microporos de la CI pudo presentar una señal isotópica diferente a la que precipitó en los poros del SC. Este valor variará en función del volumen de fluido que ha atravesado la CI. Una mayor desviación negativa de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ supone un mayor volumen de oxígeno procedente de los fluidos de la roca que aportarían más ^{16}O a la calcita secundaria. Así, la varianza observada (Tabla 1) vendrá dada por la cantidad de fluido enriquecido en ^{16}O que atravesó los microporos de la concha.

La microestructura de las CI constituye un sistema más heterogéneo que el propio SC, ya que factores como la preservación de la materia orgánica y el grado de comunicación con los fluidos que ocupan los poros del SC, dependen en parte de procesos físicos (compacta-

ción y fracturación) y biológicos (bioturbación), que producen un aumento de las superficies de reacción.

Conclusiones

Los valores isotópicos obtenidos para el SC y para las CI son diferentes, ya que los inocerámidos se comportan como un microsistema más abierto al intercambio isotópico que la roca caja. La varianza tanto del $\delta^{18}\text{O}$ como del $\delta^{13}\text{C}$ obtenida para el SC y las CI de las secciones de Sopelana I, II y Zumaya es función del diferente balance isotópico de masas registrado entre los fluidos de los poros y las fases sólidas consideradas. Por otro lado, la microestructura y quimismo de SC y CI provee de microambientes con características físicas y químicas diferentes. El SC se comporta de manera más homogénea que las CI dando lugar a un menor valor en la varianza tanto en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ como del $\delta^{13}\text{C}$.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación UPV/EHU 130-310-EB177/99.

Referencias

- Banner, J.L. y Hanson, G.N. (1990): *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 54: 3123-3137.
- Chester, R. (2000): *Marine Geochemistry*. 2ª Ed. Blackwell Science. 506 pp.
- Elorza, J. y García-Garmilla, F. (1998): *Palaeogeo., Palaeoclim., Palaeoec.*, 141: 303-328.
- Gómez-Alday, J.J. y Elorza, J. (1998): *Geogaceta*, 24: 151-154.
- Gómez-Alday, J.J., Ortega, L., M. Menéndez y Elorza, J. (2001): *Geogaceta*, 30: 156-159.
- Hoefs, J. (1997): *Stable Isotope Geochemistry*. 201 pp.
- Lawrence, J.R. (1989): *Handbook of Environmental Geochemistry* 3. Springer. pp 317-356.
- MacLeod, K.G. y Hoppe, K.A. (1992): *Geology*, 20: 117-120.
- MacLeod, K.G. y Ward, P.D. (1990): *GSA Spec. P.* 247: 509-518.
- Schrag, D.P., DePaolo, D.J. y Richter, F.M. (1995): *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 59-11: 2265-2278
- Scholle, P.A. y Arthur, M.A. (1980): *AAPG Bulletin*, 64: 67-87.
- Ward, P.D. y Kennedy, W.J. (1993): *Journal Paleont.*, 67: 1-58.