

Determinación de las variaciones de la temperatura del agua marina en el Lías en la Cuenca Vasco-Cantábrica mediante la utilización de parámetros geoquímicos ($\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca, Sr/Ca)

Paleotemperature variations of seawater during the Lias of the Basque-Cantabrian basin documented by geochemical trends ($\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca, Sr/Ca)

I. Rosales ⁽¹⁾, S. Robles ⁽¹⁾, y S. Quesada ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Departamento de Estratigrafía y Paleontología. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. Apartado 644, 48080 Bilbao. Spain. E-mail: gqbrofri@lg.ehu.es

⁽²⁾ Repsol-YPF. Paseo de la Castellana 280, 28046 Madrid. Spain.

ABSTRACT

Early Jurassic (Lias) seawater paleotemperatures were determined through analysis of the oxygen isotopic composition of unaltered low-Mg calcitic belemnite rostras from the Basque Cantabrian basin, an area critically located in middle paleolatitudes between the Boreal and Tethyan realms. Using optical, cathodoluminescence, and chemical analysis, it has been possible to select very well preserved samples of Pliensbachian-Lower Toarcian belemnite rostra that retain the original marine isotope signal. Nearly 200 samples have been analyzed for their $\delta^{18}\text{O}$ and minor and trace-elements composition (Ca, Mg, Mn, Fe, Sr) to provide records of geochemical changes on seawater composition. The detected variations in the oxygen isotopic composition of the belemnite skeletal calcite could be interpreted to reflect seawater palaeotemperature changes and/or palaeosalinity fluctuations related to freshwater input. However, independent evidences provided by variations in their Sr/Ca and Mg/Ca ratios do not support significant paleosalinity changes but reinforce paleotemperature changes throughout the Pliensbachian-Early Toarcian. Our study shows that Early Pliensbachian paleotemperatures were relatively uniform and warm (mean 17.9°C), while the Late Pliensbachian-Earliest Toarcian period is marked by a strong drop of the mean temperature (14°C) with fluctuations up to 10°C. A rapid warming occurred during the serpentinus Zone of the Early Toarcian, where average seawater temperature reached 21°C.

Key words: Lias, Basque-Cantabrian basin, chemostratigraphy, oxygen-isotopes, paleotemperatures.

Geogaceta, 34 (2003), 79-82
ISSN:0213683X

Introducción

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de restos fósiles y carbonatos marinos, aunque son muy sensibles a sufrir variaciones durante la diagénesis postdeposicional, si están bien preservados pueden constituir un reflejo de la composición y temperatura del agua marina de la cual precipitaron. Los periodos de enfriamiento del agua marina o de incremento de salinidad registran un aumento en los valores de $\delta^{18}\text{O}$, mientras que los periodos de aguas marinas más cálidas o de menor salinidad registran valores de $\delta^{18}\text{O}$ más bajos (Marshall, 1992). Sin embargo, solo con la utilización de los análisis de isótopos estables de oxígeno es difícil determinar si las variaciones isotópicas detectadas están relacionadas con cambios de temperatura o de salinidad del agua. A este respecto, estudios recientes sugieren que las variacio-

nes en la concentración de Mg/Ca y Sr/Ca en la composición de los componentes carbonatados pueden proporcionar también registros independientes de las variaciones oceánicas de temperatura y salinidad (Klein *et al.*, 1997; Schrag, 1999). Por tanto, la combinación de esta técnica con los análisis isotópicos de oxígeno puede constituir una herramienta eficaz a la hora de deducir cambios paleoocéánicos de temperatura y salinidad. El objetivo de este estudio se centra en la realización de una curva de variación de la temperatura del agua marina durante el Pliensbachense-Toarciense inferior en la cuenca Vasco-Cantábrica, mediante el estudio de la composición de Sr/Ca, Mg/Ca y $\delta^{18}\text{O}$ de rostros de belemnites bien preservados y calibrados bioestratigráficamente.

Los depósitos hemipelágicos del Lías medio y superior de la cuenca Vasco-

Cantábrica están constituidos por alternancias rítmicas de niveles decimétricos a métricos de margas, calizas más o menos margosas, y niveles de margas y lutitas orgánicas (black shales), depositadas en un medio sedimentario de rampa externa hemipelágica con desarrollo de surcos anóxicos (Braga *et al.*, 1988; Robles *et al.*, 1989). Las muestras estudiadas provienen de tres localidades (Camino, Santiurde de Reinosa y San Andrés) que se localizan en el área de Reinosa-San Andrés (Fig. 1B). Este área ofrece unas excelentes cualidades para este tipo de estudios, dado la excelente exposición de los afloramientos, la presencia de abundantes belemnites en estas facies con un alto grado de conservación (Rosales *et al.*, 2001a y b) que ha permitido realizar muestreos detallados capa a capa, y la alta resolución bioestratigráfica basada en zonas y subzonas de

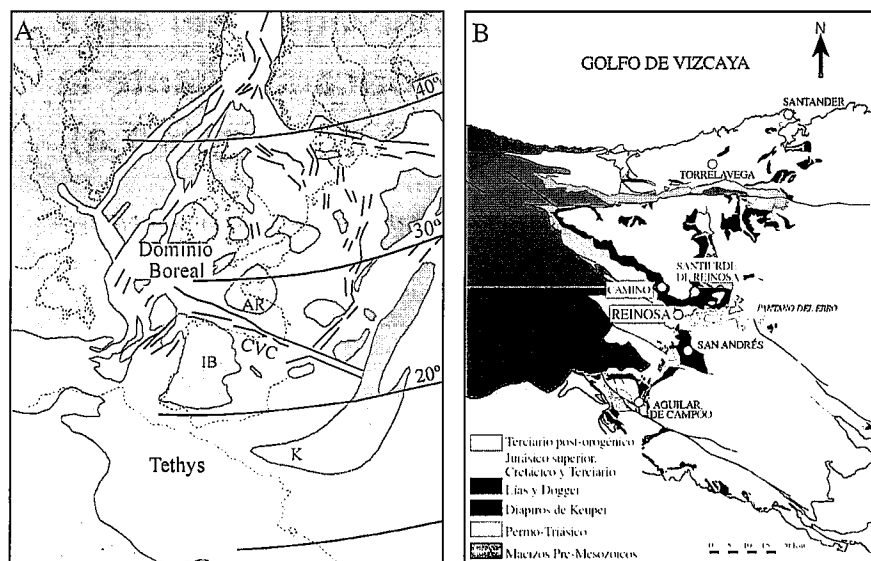


Fig. 1.- A) Mapa paleogeográfico de Europa durante el Jurásico inferior. CVC: Cuenca Vasco-Cantábrica; IB: Macizo Ibérico; AR: Macizo Armoricano; K: Kabylia (modificado de Baudin et al., 1993). B) Mapa geológico simplificado del área de estudio en el sector occidental de la cuenca Vasco-Cantábrica.

Fig. 1.- A) Paleogeography of the early Jurassic Europe. CVC: Basque Cantabrian Basin; IB: Iberian Massif; AR, Armorican Massif; K: Kabylia (modified from Baudin et al., 1993). B) Simplified geological map of the study area in the western Basque Cantabrian basin.

ammonites (Braga *et al.*, 1988; Comas-Rengifo *et al.*, 1988) que ha proporcionado una calibración temporal precisa de los datos geoquímicos obtenidos a partir de los belemnites. Las tres localidades muestreadas constituyen en conjunto una serie compuesta de 160 m de espesor y un espacio temporal de 9,3 m.a. (Fig. 2), obteniéndose así un registro estratigráfico completo del Pliensbachiense y

Toarciense inferior.

Para este estudio se han recolectado y analizado 180 muestras de calcita procedente de los rostros de belemnites. El intervalo de muestreo de los belemnites varía entre algunos centímetros y algunos metros, dependiendo de la disponibilidad de muestras. Cuando ha sido posible, los muestreos se han realizado capa a capa y se han recogido múltiples especímenes (3 a 6) dentro de cada estrato para comprobar la reproducción de los valores geoquímicos. Los rostros de belemnites fueron cortados y pulidos en secciones transversales para su estudio en catodoluminiscencia, con el fin de analizar su conservación textural y poder detectar evidencias de recristalización. Solo las porciones no recristalizadas (no luminiscentes) fueron seleccionadas para este estudio. De cada rostro de belemnite se recogieron entre 5 y 20 miligramos de muestra usando un torno de dentista

equipado con instrumentos de tungsteno y acoplado a una lupa binocular. A continuación se analizaron las muestras para determinar su composición en elementos mayores y traza (Ca, Mg, Fe, Mn y Sr) mediante microanálisis con ICP-MS y ICP-OES en los Servicios Generales de la universidad de Barcelona. Los análisis de isótopos estables de O se realizaron a partir del CO₂ liberado por las muestras de carbonato tras reaccionar con ácido fosfórico, utilizando un espectrómetro de masas del Servicio General de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Los resultados isotópicos se expresan en ‰ respecto al estándar PDB (Pee Dee Belemnite) de Viena. Los análisis duplicados sobre la misma muestra variaron en menos de 0,2‰ PDB.

Resultados isotópicos y geoquímicos

Los valores obtenidos de δ¹⁸O varían entre 0,7‰ y -3,2‰, aunque la mayoría están comprendidos en un rango entre -0,5‰ y -2,1‰. La curva isotópica obtenida (figura 2) revela una tendencia general caracterizada por presentar dos mínimos y dos máximos. Un mínimo se localiza en la Subzona maculatum (Zona davoei) del Pliensbachiense y el otro en la transición entre la zonas tenuicostatum y serpentinus del Toarciense inferior. Los máximos se localizan en la parte media de la Subzona subnodosus (Zona margaritatus) y en la

Subzona solare (Zona spinatum) del Pliensbachiense. A esta tendencia general se le superponen fluctuaciones de aproximadamente 1‰. Las proporciones de Mg/Ca y Sr/Ca de las muestras analizadas se han obtenido a partir de la composición en ppm de ambos valores multiplicada por mil. Los valores de Mg/Ca oscilan entre 4,04 y 9,37 y los valores de Sr/Ca entre 2,39 y 4,82 (ppm x 1000). La curva temporal de la proporción Mg/Ca está caracterizada por presentar fuertes variaciones (figura 2). Los valores máximos se localizan entre las biozonas davoei y la parte baja de stokesi y para la Zona serpentinus; mientras que los valores mínimos se encuentran en la Zona spinatum. Por el contrario, la curva temporal de Sr/Ca de las muestras analizadas presentan pocas variaciones a través del intervalo analizado (figura 2).

Paleotemperaturas

La composición de δ¹⁸O en carbonatos marinos puede verse influenciada por diversos factores, como son la composición isotópica inicial del agua de la cual precipitan, los cambios de temperatura y de salinidad del medio, los procesos diagenéticos postdeposicionales y el fraccionamiento biológico o efecto vital (Marshall, 1992). Dado que no se ha demostrado hasta ahora la existencia de efecto vital en el caso de los belemnites (Sælen *et al.*, 1996) y que las muestras analizadas han sido previamente evaluadas en cuanto a su grado de conservación y posible alteración diagenética (Rosales *et al.*, 2001a), entonces podemos deducir que las variaciones en la curva obtenida de δ¹⁸O pueden estar relacionadas con cambios de temperatura y/o salinidad en el medio marino.

Por otra parte, las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca de las muestras de belemnites analizadas pueden proporcionar también indicios independientes de las variaciones de temperatura y salinidad del agua marina. Aunque a escala temporal de decenas de millones de años las variaciones en la composición de Mg/Ca y Sr/Ca del agua pueden estar gobernadas por factores tales como el hidrotermalismo submarino, la dolomitización o la producción de carbonato, en nuestra escala de tiempo que abarca la duración de una biozona de ammonites o menor, la proporción Mg/Ca de los carbonatos varía principalmente en función de la temperatura (a mayor temperatura mayor proporción Mg/Ca), mientras que la proporción Sr/Ca dependen principalmente de la salinidad (a

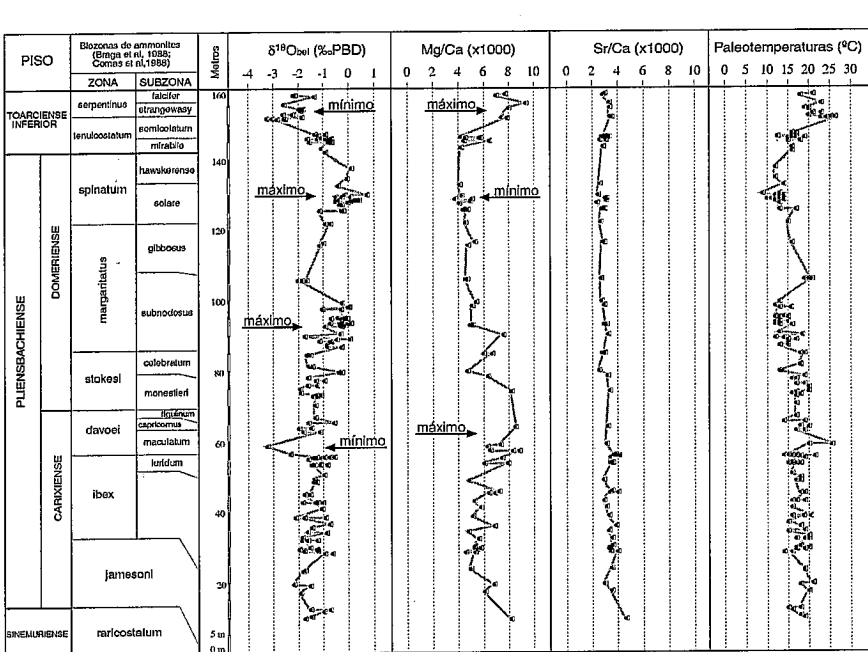


Fig. 2.- Comparación de las curvas de $\delta^{18}O$, Mg/Ca, Sr/Ca y paleotemperaturas obtenidas del análisis de rostros de belemnites y referidas a las biozonas de ammonites para el Pliensbachense-Toarciense inferior de la cuenca Vasco-Cantábrica.

Fig. 2.- Northern Spain $\delta^{18}O$ stratigraphy, as well as Mg/Ca, Sr/Ca and paleotemperature curve relative to stages and ammonite biozones of Pliensbachian-Early Toarcian belemnite rostra.

mayor salinidad, mayor proporción Sr/Ca; Klein *et al.*, 1997; Schrag, 1999). La comparación de las curvas de $\delta^{18}O$ y de Mg/Ca presenta una fuerte correlación inversa entre los máximos de Mg/Ca y los mínimos de $\delta^{18}O$. Esta correlación sugiere la existencia de cambios de temperatura del agua marina durante el intervalo de tiempo analizado en relación a los cambios de los valores de $\delta^{18}O$, mientras que la salinidad pudo mantenerse relativamente constante.

Considerando la relación indicada anteriormente entre los valores de $\delta^{18}O$ y la temperatura en las muestras de belemnites estudiadas, se han calculado paleotemperaturas del agua marina usando la siguiente ecuación de Anderson y Arthur (1983):

$$T(^{\circ}C) = 16,0 - 4,14 (\delta_c - \delta_w) + 0,13 (\delta_c - \delta_w)^2$$

donde δ_c es el valor de $\delta^{18}O$ de la calcita analizada con respecto al estándar PDB y δ_w es el valor de $\delta^{18}O$ original del agua marina con respecto al estándar SMOW. Asumiendo que el valor inicial del agua marina durante el Jurásico fue de -1% SMOW (equivalente a $-1,2\%$ PDB), el rango de temperaturas calculadas para el agua marina durante el Pliensbachense-Toarciense inferior varía entre 9 y 26 $^{\circ}C$, con los valores de temperatura más altos correspondientes a la parte alta de la Zona tenuicostatum y parte baja de la Zona serpentinus del Toarciense inferior.

Con el fin de eliminar el efecto de posibles variaciones de temperatura de alta frecuencia, así como aquellas introducidas por variaciones en el habitat paleoecológico de especímenes coexistentes, hemos calculado paleotemperaturas medias de muestras coetáneas y de aquellas con intervalos de muestreo menores de 0,3 m (inter-estrato). Las paleotemperaturas medias estimadas han sido interpoladas con respecto al tiempo usando la escala cronológica de Hardenbol *et al.* (1998) y los resultados se han representado en la figura 3. La curva de variación de paleotemperaturas así obtenida muestra tres intervalos principales: 1) un primer intervalo desde la Zona jamesoni a la parte baja de la Zona stokesi del Pliensbachense caracterizada por presentar temperaturas relativamente cálidas, por encima siempre de 15 $^{\circ}C$. La temperatura media para el intervalo es de 17,9 $^{\circ}C$ (desviación estándar de 2,1 $^{\circ}C$), con un máximo de temperatura en la Subzona maculatum; 2) un segundo intervalo desde la parte alta de la Zona stokesi del Pliensbachense hasta la Zona tenuicostatum del Toarciense inferior, con temperaturas predominantemente más frías que en el intervalo anterior aunque con fuertes fluctuaciones de hasta 10 $^{\circ}C$. El valor medio de temperaturas de este intervalo es de 14 $^{\circ}C$ (desviación estándar de 2 $^{\circ}C$), y presenta dos mínimos en la parte baja de la Zona margaritatus (Subzona subnodo-

sus) y en la parte baja de la Zona spinatum (Subzona solare); y 3) un último intervalo desde el final de la Zona tenuicostatum a la Zona serpentinus del Toarciense inferior caracterizado por presentar temperaturas del agua más cálidas, por encima siempre de 18 $^{\circ}C$, con un valor medio de 21 $^{\circ}C$ (desviación estándar de 1,9 $^{\circ}C$).

Discusión y conclusiones

El rango estimado de paleotemperaturas del agua marina (9-26 $^{\circ}C$) en la cuenca Vasco-Cantábrica durante el Pliensbachense-Toarciense inferior es comparable al observado hoy día en latitudes subtropicales (10-25 $^{\circ}C$), aunque son notablemente menores que otros valores de temperatura publicados para el Lías del Norte de Europa (ej. Sælen *et al.*, 1996; Podlaha *et al.*, 1998). Estos últimos muestran temperaturas relativamente cálidas al principio del Jurásico (~17-25 $^{\circ}C$), seguido de un enfriamiento durante el Sinemuriense-Pliensbachense (~11-20 $^{\circ}C$), y un pico final de calentamiento durante el Toarciense inferior (~21-30 $^{\circ}C$) (Veizer, 1974, Sælen *et al.*, 1996; Podlaha *et al.*, 1998). A parte de las diferencias en los valores absolutos, la curva general de variación de temperaturas obtenida para la CVC es relativamente acorde con esta tendencia, si bien en la CVC el mayor evento de enfriamiento se produjo más tarde, durante el Domeriense-Toarciense basal, estando localizado el cambio principal dentro de la Subzona celebratum. Este cambio rápido de temperaturas se correlaciona con un cambio regional de las faunas de ammonites de ser netamente de dominio Boreal durante el Carixiense a presentar una clara influencia de faunas del Tethys en el Domeriense, a partir de la Subzona celebratum (Braga *et al.*, 1988). Esto sugiere que la apertura de comunicación entre ambos océanos pudo original cambios de circulación oceánica que pudieron tener al menos un impacto climático regional. Al igual que en diferentes regiones de Europa, en la CVC los valores máximos de temperatura del agua se alcanzaron durante el Toarciense inferior. Sin embargo, nuestros cálculos de paleotemperaturas medias son entre 4 y 8 $^{\circ}C$ menores que los valores publicados en base a datos isotópicos de belemnites para el dominio Boreal del Norte de Europa (Sælen *et al.*, 1996; Podlaha *et al.*, 1998). Esto podría sugerir un gradiente inverso de temperaturas desde las paleolatitudes más altas representadas por las cuencas del Norte de Europa a las paleo-

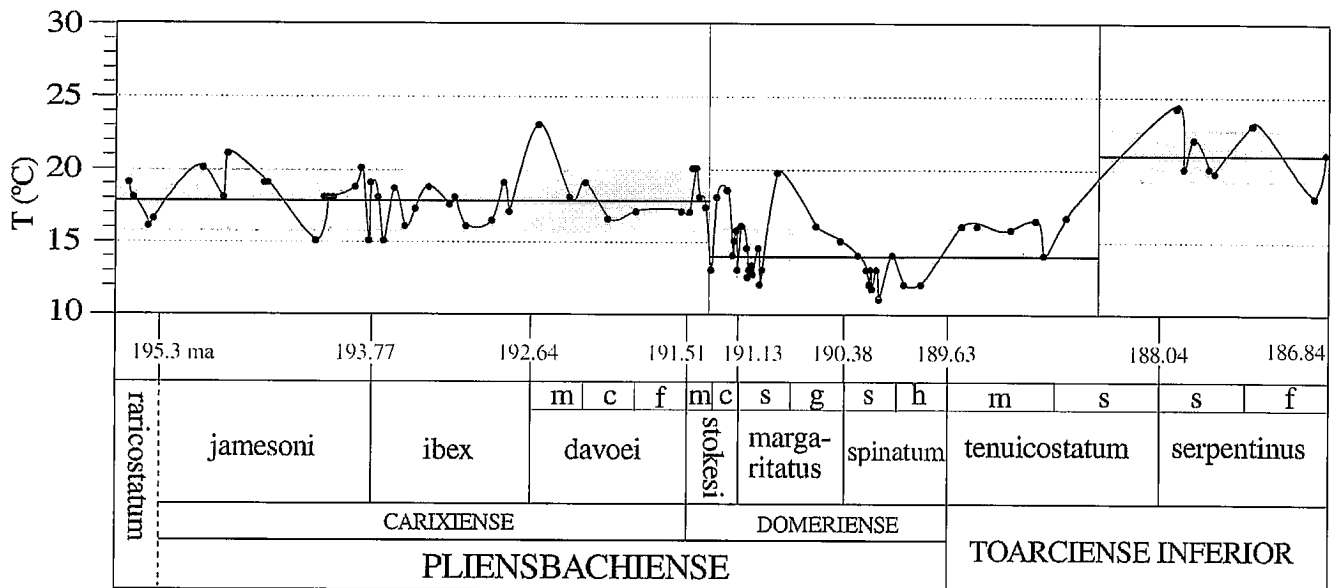


Fig. 3.- Estimación de paleotemperaturas medias del agua marina para el Pliensbachiense-Toarciense inferior en la cuenca Vasco-Cantábrica, interpolado con respecto al tiempo. De acuerdo con la tendencia general en las variaciones de las temperaturas, pueden distinguirse tres intervalos que presentan diferentes valores medios de temperatura (líneas sólidas). Las cajas grises representan las bandas de desviación estándar con respecto a la media para cada intervalo. La biozonación de ammonites es la establecida por Braga et al. (1988) y Comas-Rengifo et al. (1988). La duración de las biozonas de ammonites está basada en la escala de tiempo de Hardenbol et al. (1998).

Fig. 3.- Estimated mean sea water paleotemperatures for the Pliensbachian-Early Toarcian interval plotted against time. According to the variations of the paleotemperature trends, the curve has been segmented into three intervals that show different mean values (solid lines). The grey boxes represent the standard deviation bands around the mean for each interval. Ammonites biozonation after Braga et al. (1988) and Comas-Rengifo et al. (1988). Time-scale after Hardenbol et al. (1998).

latitudes más bajas constituidas por la CVC (Fig. 1A), lo que es contrario a cualquier modelo terrestre de zonación climática. Por tanto, dado que nuestros valores isotópicos han sido contrastados con curvas de Mg/Ca y Sr/Ca, y que estos datos no sugieren cambios de salinidad sino de temperatura oceánica, podemos pensar que los valores de temperatura publicados para el dominio Boreal del Norte de Europa pueden haber sido sobre-estimados. Los valores medios más bajos de $\delta^{18}O$ publicados para el Norte de Europa pudieron estar relacionados con una disminución de salinidad en las latitudes más altas del mar Boreal, y proponemos, por tanto, la existencia de un gradiente de salinidad meridional entre el Norte y el Sur de Europa.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT a través del proyecto BTE 2002-02399.

Referencias

Anderson, T.F. y Arthur, M.A. (1983): En: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J. y Land, L.S. (eds.). *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course* 10, 1.1.-1.151.
 Baudin, F., Herbin, J.-P., Bassoullet, J.-P., Dercourt, J., Lachkar, G., Manivit, H. y Renard, M. (1993): En: Huc, A.Y. (ed.). *American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology* 30, 73-91.
 Braga, J.C., Comas-Rengifo, M.J., Goy, A., Rivas, P. y Yébenes, A. (1988): En: III Coloquio de Estratigrafía y Paleontología del Jurásico de España, Logroño. *Instituto de Estudios Riojanos, Ciencias de la Tierra, Geología*, 11, 17-45.
 Comas-Rengifo, M.J., Goy, A., Rivas, P. y Yébenes, A. (1988): *Instituto de Estudios Riojanos, Ciencias de la Tierra, Geología*, 11, 63-72.
 Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., Jacquín, Th., De Graciansky, P.-C. y Vail,

P.R. (1998): En: De Graciansky, P.-C., Hardenbol, J., Jacquín, Th. y Vail, P.R. (eds.). *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication* 60, Chart 6.
 Klein, R.T., Lohmann, K.C. y Kennedy, G.L. (1997): *Geology*, 25, 363-366.
 Marshall, J.D. (1992): *Geological Magazine*, 129 (2), 143-160.
 Podlaha, O.G., Mutterlose, J. y Veizer, J. (1998): *American Journal of Science*, 298, 324-347.
 Robles, S., Pujalte, V. y Valles, J.C. (1989): *Cuadernos de Geología Ibérica*, 13, 185-198.
 Rosales, I., Quesada, S. y Robles, S. (2001a): *Sedimentology*, 48, 1149-1170.
 Rosales, I., Robles, S. y Quesada, S. (2001b): *Geotemas*, 3(2), 61-64.
 Sælen, G., Doyle, P. y Talbot, M.R. (1996): *Palaios*, 11, 97-117.
 Schrag, D.P. (1999): *Paleoceanography*, 14, 97-102.
 Veizer, J. (1974): *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie*, 145, 279-305.