

Luminiscencia frente a quimismo elemental en inocerámidos (Bivalvia) de facies somera (Secciones de Isla de Castro y Villamartín, Santoniense de la Cuenca Vasco-Cantábrica). (Parte II)

Luminescence against elemental chemistry from shallow facies inoceramids (Bivalvia) (Isla de Castro and Villamartín Sections, Santonian of the Basque-Cantabrian Basin). (Part II)

A. Jiménez Berrocoso^(*), M.C. Zuluaga y J. Elorza

Depto. Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644; 48080 Bilbao
^(*)E-mail: npbjbea@lg.ehu.es

ABSTRACT

The luminescent behaviour and trace element contents (Mg^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , Fe^{2+} and Mn^{2+}), for a total of 798 analysed spots distributed in five transects, have been determined in the inoceramid shells (three individuals) from the shallow-marine sediments of the Isla de Castro and Villamartín sections (Santonian of the Basque-Cantabrian Basin). The almost exclusive luminescence of the interprismatic zones and dark-growth lines, related to the decay of their organic-matrix content, indicates their behaviour as the main paths for trace element replacement in the shells. In this context, Mg^{2+} , Sr^{2+} and Na^+ profiles tend to decrease clearly at the luminescence zones, whereas Fe^{2+} and Mn^{2+} values are considerably increased. By contrast, Ba^{2+} profiles do not seem to be altered by the luminescent behaviour of the shells, thus they may have preserved patterns close to the originals. Besides, other features such as both the significant absence of luminescence and extremely low contents in Fe^{2+} and Mn^{2+} at the (intraprismatic) nonluminescent zones suggest the retention of the original patterns in Mg^{2+} , Sr^{2+} and Na^+ .

Key words: inoceramids, luminescence, elemental chemistry, shallow burial diagenesis, Santonian, Basque-Cantabrian Basin.

Geogaceta, 34 (2003), 147-150
 ISSN:0213683X

Introducción

En el presente trabajo, se ha examinado la relación entre la luminiscencia y el quimismo elemental de varias conchas de inocerámidos englobadas en sedimentos de facies somera, en un intento de obtener información precisa sobre las pautas de actuación diagenética en las conchas. Los inocerámidos, pertenecientes a las secciones de Isla de Castro (Cantabria) y Villamartín (Burgos) (Cuenca Vasco-Cantábrica), experimentaron unas condiciones de enterramiento comparativamente menos severas que las conchas de la Formación de Plentzia (Jiménez-Berrocoso *et al.*, este volumen). Como consecuencia, y dado su menor grado de modificación diagenética, el contenido en elementos menores y trazas (EsMT) de los inocerámidos analizados ofrece notables diferencias cuantitativas frente a las conchas de la Formación de Plentzia, lo que indica que la señal geoquímica paleoambiental ha quedado mejor preservada.

Contexto geológico y Metodología

La sección de Isla de Castro, emplazada en la "Franja Costera de Cantabria" (García-Mondéjar y Pujalte, 1982), presenta una alternancia de margas y margocalizas de carácter noduloso, depositadas en un medio marino de plataforma somera durante el intervalo Coniaciense final-Santoniense inferior, en la que se conservan numerosas conchas de inocerámidos. La sección de Villamartín, perteneciente al dominio Navarro-Cántabro, comprende una serie sedimentaria principalmente margosa, con abundantes inocerámidos, depositada en un ambiente marino de plataforma externa durante el mismo intervalo temporal. Las características paleontológicas de esta sección han sido ampliamente estudiadas con el objetivo de describir los cambios regionales en la fauna de inocerámidos a través del límite Coniaciense-Santoniense (López, 1992). La situación paleogeográfica de ambas secciones y la asociación de minerales de la arcilla encontrada en cada una de ellas, mayoritariamente heredada, sugiere que el enterramiento que soportaron los sedimentos fue relativamente bajo. En Isla de Cas-

tro, los valores isotópicos pesados del $\delta^{18}O$, registrados en la roca encajante y los inocerámidos, confirman esta situación (Jiménez-Berrocoso y Elorza, 2002; Jiménez-Berrocoso *et al.*, 2002).

En conjunto, se recogieron 43 conchas de inocerámidos (30 en Isla de Castro y 13 en Villamartín), de las cuales 3, seleccionadas por su composición isotópica (CAS-14, $\delta^{18}O = -2,30\text{‰PDB}$; CAS-15, $\delta^{18}O = -3,25\text{‰PDB}$, en Isla de Castro; y VILLA-12, $\delta^{18}O = -4,32\text{‰PDB}$, en Villamartín) se sometieron a análisis por microsonda electrónica para determinar su concentración en Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} . En total, se realizaron 5 transectos geoquímicos o líneas de análisis puntuales (798 puntos) a lo largo de la microestructura prismática de calcita baja en magnesio de los inocerámidos. Mientras que las conchas de la sección de Villamartín no ofrecen rasgos evidentes de modificación diagenética, los inocerámidos de Isla de Castro presentan reemplazamientos generalizados por sílice fibrosa (cuarcina-lutecita) en las zonas externa e interna de la concha (ZEC y ZIC). No obstante, el grosor de los ejemplares seleccionados (>3-4 mm) resulta suficiente-

mente válido como para realizar transectos prácticamente completos. Las condiciones experimentales para los análisis de EsMT y la catodoluminiscencia (CL) son las mismas a las descritas en Jiménez-Berrococo *et al.* (este volumen). Por razones de espacio, en este trabajo sólo se incluyen los transectos más representativos, correspondientes a la "Línea 2" de las conchas CAS-15 (n=160) (Fig. 1 A) y VILLA-12 (n=101) (Fig. 1 B).

Comportamiento luminiscente de los inocerámidos

La mayoría de las conchas de inocerámidos de ambas secciones presentan una escasa luminiscencia. En particular, el interior de los prismas en CAS-14, CAS-15 y VILLA-12, tanto en la ZEC y ZIC, como en la zona media de la concha (ZMC), se caracteriza por ser no luminiscente (de color negro) o escasamente luminiscente (de color rojizo) (Fig. 1 A, B). En algún caso, se ha observado un color azulado, propio de calcitas con escaso o ningún grado de alteración diagenética (Machel, 2000). Donde sí aparece una intensa luminiscencia es en las zonas interprismáticas y las líneas oscuras que marcan el crecimiento de los inocerámidos (Fig. 1 A, B). Es importante destacar la escasa luminiscencia de estas conchas frente al comportamiento luminiscente zonado o completo que ofrecen los inocerámidos de facies profunda de la Formación de Plentzia (Jiménez-Berrococo *et al.*, este volumen).

Luminiscencia frente a quimismo elemental

Las relaciones elementales Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca determinadas en los inocerámidos de este trabajo presentan también perfiles en forma de "dientes de sierra", cuya frecuencia está marcada por espaciados de 10 μm (en VILLA-12) y 20 μm (en CAS-14 y CAS-15), y su amplitud por los contenidos elementales (en mmol/mol).

En un primer examen visual, no parece existir relación entre la escasa luminiscencia de estas conchas y sus perfiles elementales. Sin embargo, en una revisión más detallada (análisis por análisis), se pueden apreciar pautas comunes de comportamiento entre algunos elementos y la luminiscencia observada. Como se aprecia en el ejemplar CAS-15, los perfiles Mg/Ca (n=141 - sin zonas interprismáticas-, valor medio $x_{\text{Mg/Ca}}=51,50$ mmol/mol) y Sr/Ca ($x_{\text{Sr/Ca}}=2,12$ mmol/mol) experimentan continuas variaciones entre valores máximos y mínimos relativos (Fig. 1 C, D). En esta concha, to-

dos los análisis puntuales que caen justamente en las zonas interprismáticas y las líneas de crecimiento oscuras, ambas de intensa luminiscencia, producen caídas bruscas en los perfiles (n=19, $x_{\text{Mg/Ca}}=30,47$ mmol/mol, $x_{\text{Sr/Ca}}=0,81$ mmol/mol). No obstante, cabe señalar la presencia de otros valores mínimos, menos acusados, situados en el interior de los prismas donde no existe apenas luminiscencia (Fig. 1 C, D). En la concha VILLA-12, los perfiles Mg/Ca (n=97 -sin zonas interprismáticas-, $x_{\text{Mg/Ca}}=30,12$ mmol/mol) dibujan una forma general levemente ondulada, impuesta sobre los habituales "dientes de sierra" (Fig. 1 H), mientras que las relaciones Sr/Ca ($x_{\text{Sr/Ca}}=1,54$ mmol/mol) aparecen algo más rebajadas con respecto a la muestra CAS-15 (Fig. 1 D) y sin grandes variaciones (Fig. 1 I). El paso de los transectos por las zonas interprismáticas, intensamente luminiscentes, provoca igualmente la existencia de caídas en los perfiles Mg/Ca (n=4, $x_{\text{Mg/Ca}}=14,73$ mmol/mol) y Sr/Ca ($x_{\text{Sr/Ca}}=0,69$ mmol/mol). En este caso, los descensos no son tan acusados y, en ocasiones, poseen la misma magnitud que otros valores mínimos situados en el interior de los prismas, de escasa luminiscencia (Fig. 1 H, I).

El comportamiento de los perfiles Na/Ca es similar al de Mg/Ca y Sr/Ca. En la concha CAS-15 ($x_{\text{Na/Ca}}=3,68$ mmol/mol), el paso de los transectos por las zonas luminiscentes (zonas interprismáticas y líneas de crecimiento oscuras) provoca principalmente picos más bajos en los perfiles elementales ($x_{\text{Na/Ca}}=3,31$ mmol/mol). A su vez, estas caídas pueden darse también en el interior de los prismas (Fig. 1 E). En la concha VILLA-12, los perfiles Na/Ca ($x_{\text{Na/Ca}}=3,55$ mmol/mol) trazan una forma claramente ondulada, que podría estar relacionada con la existencia de dos bandas de luminiscencia ligeramente rojiza, situadas en la ZEC y ZMC, donde las relaciones Na/Ca sufren un descenso significativo (Fig. 1 J). En esta concha, el paso de los transectos por las zonas interprismáticas luminiscentes produce además varios picos con valores mínimos muy acusados ($x_{\text{Na/Ca}}=2,27$ mmol/mol) (Fig. 1 J).

Por su parte, los perfiles Ba/Ca determinados no manifiestan ninguna conexión evidente con la luminiscencia de las conchas analizadas, si bien los contenidos medios para los inocerámidos de ambas secciones son diferentes ($x_{\text{Ba/Ca}}=0,11$ mmol/mol, en Línea 2 de CAS-15; $x_{\text{Ba/Ca}}=0,06$ mmol/mol, en Línea 2 de VILLA-12) (Fig. 1 F, K). En cambio, las relaciones Fe/Ca y Mn/Ca se encuentran fuertemente relacionadas con el comportamiento luminiscente observado en estos inocerámidos. Así, los

perfiles Fe/Ca ($x_{\text{Fe/Ca}}=0,45$ mmol/mol, en CAS-15; $x_{\text{Fe/Ca}}=0,24$ mmol/mol, en VILLA-12) y Mn/Ca ($x_{\text{Mn/Ca}}=0,14$ mmol/mol, en CAS-15; $x_{\text{Mn/Ca}}=0,10$ mmol/mol, en VILLA-12) sólo presentan picos máximos en los puntos donde los transectos atraviesan zonas interprismáticas y líneas de crecimiento oscuras, ambas de intensa luminiscencia ($x_{\text{Fe/Ca}}=5,59$ mmol/mol, $x_{\text{Mn/Ca}}=0,16$ mmol/mol, en CAS-15; $x_{\text{Fe/Ca}}=0,69$ mmol/mol, $x_{\text{Mn/Ca}}=0,32$ mmol/mol, en VILLA-12) (Fig. 1 G, L), coincidentes a su vez con los mínimos en Mg/Ca y Sr/Ca comentados anteriormente. Además, se detecta que, para todos los inocerámidos, los valores más altos en las zonas luminiscentes corresponden siempre a las relaciones Fe/Ca (Fig. 1 G, L).

Discusión

Los resultados isotópicos y mineralógicos, producto de las investigaciones realizadas recientemente en las secciones de Isla de Castro y Villamartín, indican que los sedimentos sufrieron un enterramiento somero, pero suficientemente importante como para modificar selectivamente el quimismo elemental de los inocerámidos. Se acepta que la composición química que presentan las conchas carbonatadas fósiles es producto de las condiciones físico-químicas del medio sedimentario (control paleoambiental), los controles biológicos sobre la formación esquelética (efecto vital) y la posterior modificación diagenética sufrida durante el enterramiento (control diagenético) (Dodd y Stanton, 1981). Como respuesta al cambio en su quimismo elemental durante la diagénesis, las conchas analizadas solamente adquirieron luminiscencia en las zonas interprismáticas y las líneas de crecimiento oscuras (Fig. 1 A, B). Estas zonas pudieron albergar originalmente un contenido importante en matriz proteica (materia orgánica), tal y como ha sido observado en otros bivalvos de estructura prismática similar a los inocerámidos (Clark, 1999). La descomposición de este contenido orgánico propició la aparición de dos sistemas principales de porosidad secundaria en las conchas, que actuaron como vías preferentes para la modificación de los elementos químicos.

En las zonas interprismáticas, de mayor porosidad, se observa una "microzonación" luminiscente producto de: (i) la existencia de cementos centrales de luminiscencia rojiza, cuyo quimismo refleja la concentración elemental de los fluidos de poro, enriquecida en Fe^{2+} y Mn^{2+} ; y (ii) los procesos de intercambio catiónico directo entre los límites de prismas, de luminiscencia amari-

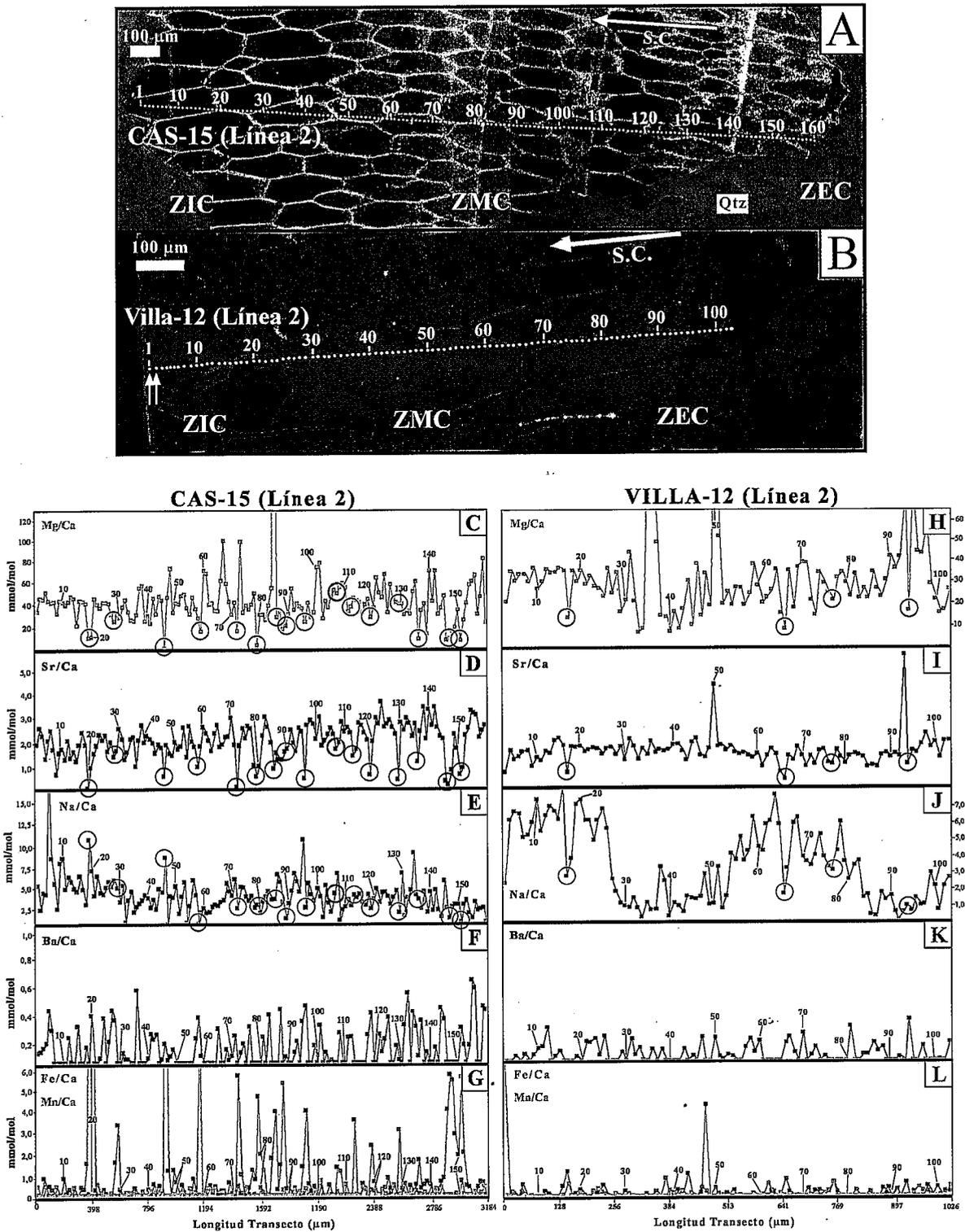


Fig. 1.- A) Transecto (Línea 2) con 3184 µm de longitud y 160 análisis realizado en el inoceramido de escasa luminiscencia CAS-15 (fotomicrografía tomada en CL). "S.C." sentido de crecimiento de los prismas. "Qtz" reemplazamientos por sílice (cuarcina-lutecita); B) Transecto (Línea 2) con 1026 µm de longitud y 101 análisis realizado en el inoceramido de escasa luminiscencia VILLA-12 (fotomicrografía tomada en CL). "S.C." ídem anterior; C), D), E), F) y G) Relaciones elementales Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca (mmol/mol) en la concha CAS-15. Los círculos rodean los análisis puntuales de las zonas interprismáticas (en negro) y las líneas de crecimiento oscuras (en rojo), ambas luminiscentes; H), I), J), K) y L) Relaciones elementales Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca (mmol/mol) en la concha VILLA-12. Los círculos rodean los análisis puntuales de las zonas interprismáticas (en negro). Nótese el cambio de escala en Mg/Ca y Na/Ca. ZEC (zona externa de la concha), ZIC (zona interna) y ZMC (zona media).

Fig. 1.- A) Transect (Line 2) with 3184 µm long and 160 analyses carried out on the low luminescence inoceramid CAS-15 (microphotograph under CL). "S.C." prism growth direction. "Qtz" silica replacements (quartzine-lutecite); B) Transect (Line 2) with 1026 µm long and 101 analyses carried out on the low luminescence inoceramid VILLA-12 (microphotograph under CL). "S.C." ídem anterior; C), D), E), F), and G) Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca, and Mn/Ca ratios (mmol/mol) for CAS-15. Circles represent interprismatic zones (black-outlined) and dark-growth lines (red-outlined) of intense luminescence; H), I), J), K), and L) Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca, and Mn/Ca ratios (mmol/mol) for VILLA-12. Black-outlined circles represent interprismatic zones. Note the change of scale for Mg/Ca and Na/Ca ratios. OSL (outer shell layer), ISL (inner shell layer), and MSL (medium shell layer).

lla brillante, y los fluidos de poro. En el caso de la porosidad de las líneas de crecimiento oscuras, de menor volumen, la luminiscencia, principalmente amarilla brillante, indica un mayor intercambio químico con los fluidos de poro. Así, los descensos en Mg/Ca y Sr/Ca coincidentes con aumentos en Fe/Ca y Mn/Ca detectados en las zonas luminiscentes (zonas interprismáticas y líneas de crecimiento oscuras) reflejan los lugares donde el reemplazamiento catiónico de las conchas fue más efectivo (Fig. 1 C, D, H, I). En este sentido, el quimismo elemental de las zonas interprismáticas luminiscentes en los inocerámidos de facies profunda (Formación de Plentzia) presenta las mismas pautas de alteración diagenética en los elementos Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} (Jiménez-Berrococo *et al.*, este volumen). Estos datos confirman que durante la diagénesis, la pérdida de Mg^{2+} y Sr^{2+} , y el aumento de Fe^{2+} y Mn^{2+} son indicadores de un mayor grado de sustitución catiónica en conchas de moluscos fósiles (Brand y Veizer, 1980; Brand y Morrison, 1987; Hendry *et al.*, 1995).

En las conchas estudiadas de Isla de Castro y Villamartín, el comportamiento de las relaciones Na/Ca es algo diferente al observado en los inocerámidos de la Formación de Plentzia (Jiménez-Berrococo *et al.*, este volumen). En el presente trabajo, los valores mínimos en los perfiles Na/Ca coinciden mayoritariamente con los mínimos en Mg/Ca y Sr/Ca de las zonas luminiscentes (zonas interprismáticas y líneas de crecimiento oscuras) (Fig. 1 E, J). Este comportamiento señala igualmente la pérdida preferente de Na⁺ en las zonas luminiscentes de las conchas analizadas. Por su parte, en la concha VILLA-12, la forma ondulada general de los perfiles Na/Ca, con valores más atenuados en la ZEC y ZMC, podría estar asociada a la existencia de restos de materia orgánica (intraprismática), concentrados en dichas zonas (Fig. 1 J).

Señales geoquímicas originales

En las conchas de la sección de Barrika (Formación de Plentzia), el enterramiento profundo que experimentaron los sedimentos pudo alterar su concentración original en Ba^{2+} . No obstante, el trazado de los perfiles Ba/Ca no presenta ninguna conexión evidente con las variaciones de luminiscencia observadas en las conchas (Jiménez-Berrococo *et al.*, este volumen). Contrariamente, el enterramiento de los sedimentos de Isla de Castro y Villamartín fue bastante

más somero y, sin embargo, las relaciones Ba/Ca de los inocerámidos dibujan perfiles muy parecidos en morfología y valores a los de Barrika, además de no presentar ninguna relación con la luminiscencia de las conchas (Fig. 1 F, K). Por estos motivos, el trazado en "dientes de sierra" de los perfiles Ba/Ca de los inocerámidos analizados podría corresponder con variaciones próximas a las originales.

En las conchas estudiadas, los tramos de los perfiles Mg/Ca, Sr/Ca y Na/Ca que caen fuera de las zonas luminiscentes (zonas interprismáticas y líneas de crecimiento oscuras) han podido conservar a su vez parte de la señales geoquímicas originales. Los datos aportados por estos inocerámidos muestran evidencias que apuntan hacia una escasa alteración diagenética. Así, las conchas analizadas: (i) poseen una luminiscencia bastante baja, restringida principalmente a las zonas interprismáticas y las líneas de crecimiento oscuras (Fig. 1 A, B); (ii) los contenidos medios (zonas interprismáticas incluidas) en Mg/Ca ($n=590$, $x_{Mg/Ca}=45,77$ mmol/mol, en Isla de Castro; $n=204$, $x_{Mg/Ca}=28,06$ mmol/mol, en Villamartín), Sr/Ca ($x_{Sr/Ca}=2,08$ mmol/mol, en Isla de Castro; $x_{Sr/Ca}=1,48$ mmol/mol, en Villamartín) y Na/Ca ($x_{Na/Ca}=3,26$ mmol/mol, en Isla de Castro; $x_{Na/Ca}=3,46$ mmol/mol, en Villamartín) son los más elevados, y los de Fe/Ca ($x_{Fe/Ca}=1,04$ mmol/mol, en Isla de Castro; $x_{Fe/Ca}=0,25$ mmol/mol, en Villamartín) y Mn/Ca ($x_{Mn/Ca}=0,18$ mmol/mol, en Isla de Castro; $x_{Mn/Ca}=0,10$ mmol/mol, en Villamartín), los más bajos determinados hasta el momento en conchas de inocerámidos de edad Santoniense de esta Cuenca; y (iii) los perfiles elementales Mg/Ca, Sr/Ca y Na/Ca presentan valores mínimos, alejados de las zonas luminiscentes, que no coinciden con máximos de Fe/Ca y Mn/Ca y, por tanto, no están relacionados con procesos diagenéticos de reemplazamiento catiónico, sino con controles geoquímicos originales.

Conclusiones

Las conchas de inocerámidos analizadas en este trabajo presentan un quimismo elemental muy distinto al detectado en los inocerámidos de facies más profunda (sección de Barrika). Los altos valores determinados en Mg^{2+} , Sr^{2+} y Na^+ , y bajos en Fe^{2+} y Mn^{2+} , junto con la escasa luminiscencia de las conchas responden a las condiciones de enterramiento somero que sufrieron las secciones de Isla de Castro y Villamartín. La escasa diagénesis propició la descomposición de la matriz proteica original de las

conchas en las zonas interprismáticas y las líneas de crecimiento oscuras, lo cual facilitó la aparición de una porosidad secundaria. La "microzonación" luminiscente observada se encuentra restringida principalmente a estas zonas, y pone de manifiesto su actuación como las vías principales para el intercambio catiónico con los fluidos de poro. En este sentido, todos los análisis puntuales realizados que caen justamente en las zonas luminiscentes poseen valores mínimos de Mg/Ca, Sr/Ca y Na/Ca, y máximos de Fe/Ca y Mn/Ca. Sin embargo, no todos los mínimos de Mg/Ca, Sr/Ca y Na/Ca coinciden con las zonas luminiscentes y, por tanto, no son producto de la actividad diagenética, sino que responden a señales geoquímicas cercanas a las originales. Asimismo, la ausencia de una conexión clara entre los perfiles Ba/Ca y la luminiscencia observada indica que la distribución del Ba^{2+} en las conchas puede conservar el trazado geoquímico original.

Agradecimientos

Este estudio forma parte de la Tesis Doctoral de A. Jiménez-Berrococo y ha sido financiado por el proyecto de investigación 9/UPV 00130.310-14596/2002.

Referencias

- Brand, U. y Veizer, J. (1980): *Jour. Sed. Petrol.*, 50, 1219-1236.
- Brand, U. y Morrison, J.O. (1987): *Geoscience Canada*, 14, 85-107.
- Clark II, G.R. (1999): *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 149: 305-312.
- Dodd, J.R. y Stanton, R.J. (1981): *Palaeoecology, concepts and applications*. John Wiley & Sons, Chichester, 559 p.
- García-Mondéjar, J. y Pujalte, V. (1982): *El Cretácico de España*. Univ. Compl. Madrid, 84-88.
- Hendry, J.P., Dichtfield, P.W. y Marshall, J.D. (1995): *Jour. Sed. Res.*, 65, 214-224.
- Jiménez-Berrococo, A., Zuluaga, M.C. y Elorza, J. (2002): *Geogaceta*, 32, 267-270.
- Jiménez-Berrococo, A. y Elorza, J. (2002): *Geogaceta*, 32: (en prensa), 271-274.
- Jiménez-Berrococo, A., Zuluaga, M.C. y Elorza, J. (2003): *Geogaceta*, 34, (este volumen).
- López, G. (1992): *Bol. Geol. Min.*, 103: 837-892.
- Machel, H.G. (2000): En M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc y D. Ohnenstetter (Eds): *Cathodoluminescence in Geosciences: an overview and perspectives*. Springer-Verlag: 271-301.