

# Alteración diagenética diferencial en conchas de rudistas (Hippuritacea, Bivalvia) del Cretácico Medio de Ereño (Bizkaia, País Vasco)

*Differential diagenetic alteration in Middle Cretaceous rudist shells (Hippuritacea, Bivalvia) from Ereño (Bizkaia, Basque Country)*

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

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Ap.644, 48080-Bilbao (Spain)  
E-mails: nppgagaf@lg.ehu.es / npparara@lg.ehu.es

## ABSTRACT

Two geochemical transects have been performed along two sections of rudist shells (one requienid and one caprotinid) from the Middle Cretaceous of Ereño (Basque Country). Diagenetic alteration in both shells was different, as it can be deduced from geochemical analysis using electronic microprobe. The requienid shell still retains some original chemical composition, as inferred from the relatively high-Sr<sup>2+</sup> content in the inner part of the shell (miostracum), to diminish towards the skeletal extremes (hipostracum and periostracum). A contrary trend in typical «diagenetic» cations such as Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> is observed. Interestingly, the Mg<sup>2+</sup>-content in the requienid shell is very low in the miostracum to increase in hipostracum and periostracum, which suggests a dolomitizative effect. On the other hand, the caprotinid shell shows a different geochemical behaviour, because Sr<sup>2+</sup> is depleted when compared to its content in the requienid shell, and the relative chemical homogenization in the rest of cations (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>) is also evident. From these data, we move to affirm that the caprotinid shell is thought to have been more intensely affected by diagenesis than the requienid one. We suggest the possibility that tectonic stress rather than the primary geochemical composition of the shells was the main factor that controlled the diagenetic degree suffered by the rudist shells.

**Key words:** rudist shells, Middle Cretaceous, geochemical behaviour, diagenesis.

Geogaceta, 36 (2004), 163-166  
ISSN: 0213683X

## Introducción

Las conchas de bivalvos rudistas (caprotínidos y requiénidos) presentes en los sedimentos del Complejo Urgoniano (Aptiense-Albiense inf.) de Ereño (Bizkaia) han sufrido una compleja sucesión de acontecimientos diagenéticos, desde la diagénesis meteórica vadosa y la diagénesis marina, hasta el dominio de soterramiento, que han dado lugar a una variada estratigrafía de cementos, detectable mediante la observación microscópica convencional y las técnicas de catodoluminiscencia (CL) (Damas Mollá *et al.*, 2004). Las variaciones en la composición catiónica de las conchas a lo largo de transectos analíticos previamente delimitados constituyen una fuente de información indispensable para la caracterización de los efectos geoquímicos que ha tenido la diagénesis sobre el material esquelético.

## Metodología

Sobre dos transectos trazados en sendas láminas delgadas de las conchas de

un requiénido y un caprotínido, se realizaron observaciones de CL con un microscopio Olympus BH-2 y un equipo Technosyn Cold Cathode Luminescence 8200 MKII, en las mismas condiciones descritas por Damas Mollá *et al.* (2004). Los cationes analizados en ambos transectos fueron Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>, cuyos contenidos se expresan como relaciones catiónicas Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> en mmol/mol. Los análisis se llevaron a cabo con la microsonda electrónica Cameca SX100 del Dpto. de Ciencias de la Tierra de la Université Blaise Pascal en Clermont-Ferrand (Francia). El espaciado entre dos puntos de análisis consecutivos fue de 20 µm. Las condiciones de trabajo fueron las mismas que las descritas por Elorza y García Garmilla (1996).

## Descripción de los transectos

El transecto 1 (Fig.1) atraviesa la concha de un requiénido y tiene una longitud total de 3,111 mm., de las que 1,922 mm.

son de concha. De izquierda a derecha, recorre siete tramos: 1) fragmento de coral luminiscente; 2) matriz micrítica; 3) hipostracum recristalizado (concha interna del rudista); 4) miostracum (concha media); 5) periostracum parcialmente roto (concha externa); 6) matriz micrítica, y 7) roca-caja recristalizada (calcita «blocky»). Observado con CL, el miostracum es mayoritariamente no luminiscente; sólo ocho líneas de crecimiento muestran una luminiscencia discontinua de rojo a amarillento. Está afectado por «borings» rellenos de micrita matricial luminiscente en rojo fuerte. Hipostracum y periostracum son fuertemente luminiscentes, con colores rojos muy vivos que se confunden con los de la matriz de micrita. Algunas finas fracturas que afectan a la concha son también luminiscentes.

El transecto 2 (Fig.2) atraviesa la concha de un caprotínido, y su longitud total es de 2,491 mm., de los que 2,063 mm. están comprendidos en la concha original. De izquierda a derecha, recorre cinco tramos: 1) matriz micrítica; 2)

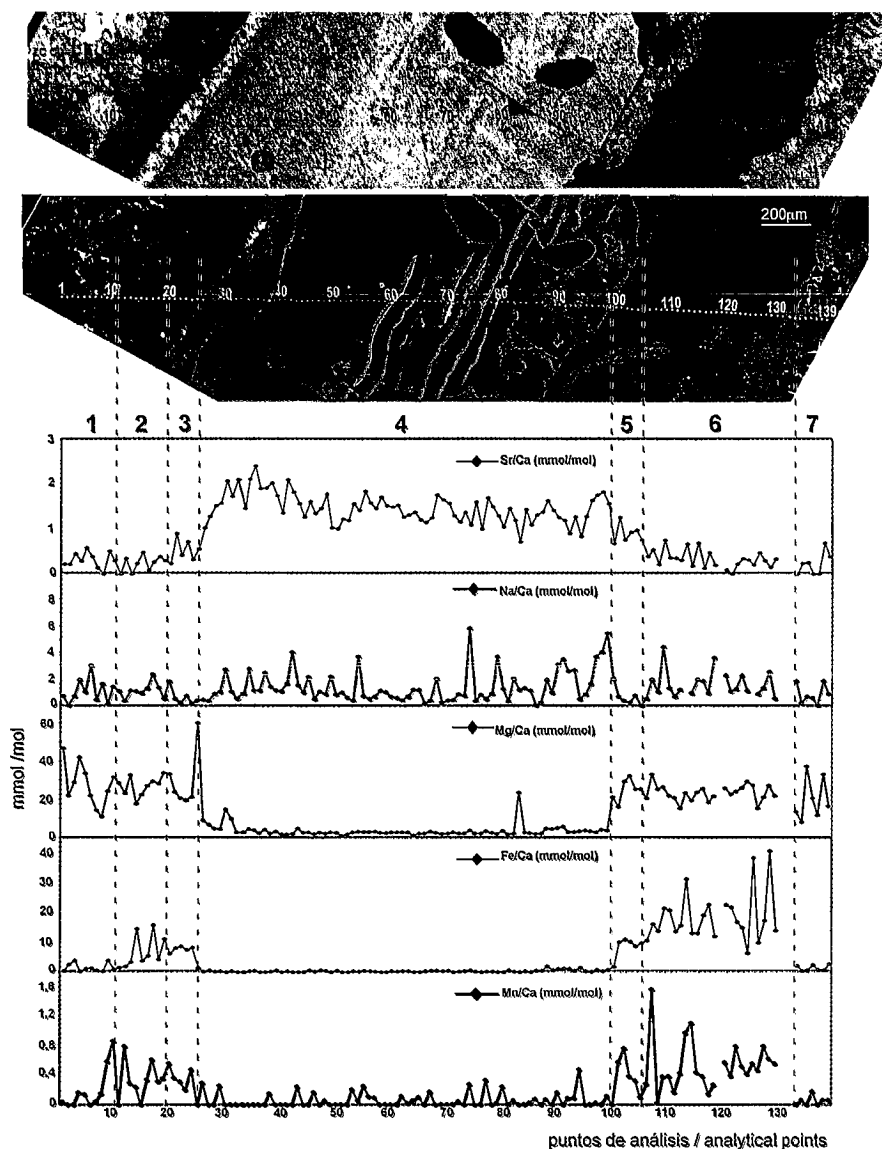


Fig.1.- Transecto 1 realizado a través de la concha de un requiénido. Muestra las variaciones de los valores de las relaciones  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$ ,  $Na^+/Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  en mmol/mol en siete zonas: 1) fragmento de coral luminiscente; 2) matriz micrítica; 3) hipostracum recrystalizado; 4) miostracum; 5) periostracum parcialmente roto; 6) matriz micrítica, y 7) roca-caja recrystalizada.

Fig.1.- Transect 1 performed through a requienid shell, showing the variation in  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$ ,  $Na^+/Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  and  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  mmol/mol values along seven zones: 1) luminescent coral fragment; 2) micritic matrix; 3) recrystallized hipostracum; 4) miostracum; 5) partially-fractured periostracum; 6) micritic matrix, and 7) recrystallized host-rock.

miostracum luminiscente; 3) miostracum no luminiscente; 4) miostracum interno ligeramente luminiscente, y 5) hipostracum disuelto y relleno de micrita, posteriormente recrystalizado siguiendo tres fases cristalinas coincidentes con las de cementación: A) cristales de calcita «dogtooth» con luminiscencia «dull»; B) bordes de calcita «hair-line» de color amarillento (tramos 5a y 5c), y C) calcita «blocky» con luminiscencia roja compleja (tramo 5b). Algunas fracturas subperpendiculares a la concha muestran un relleno interno con una secuencia de

cementos similar a las tres fases que acabamos de describir (Damas Mollá *et al.*, 2004).

### Geoquímica de las conchas

El transecto 1 (Fig.1) muestra los valores más altos de la relación  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  en el miostracum (entre 0,71 y 2,41 mmol/mol; valor medio: 1,47 mmol/mol), claramente más bajos en el hipostracum (entre 0,32 y 0,90 mmol/mol; valor medio: 0,58 mmol/mol) y periostracum (entre 0,67 y 1,26 mmol/mol; valor medio: 0,89 mmol/

mol), y aún algo más bajos en la roca-caja (entre 0,00 y 0,97 mmol/mol; valor medio: 0,33 mmol/mol). La relación  $Na^+/Ca^{2+}$  se comporta de manera similar a la anterior: entre 0,00 y 5,78 mmol/mol (valor medio: 1,38 mmol/mol) en el miostracum; entre 0,13 y 0,69 mmol/mol (valor medio: 0,36 mmol/mol) en el hipostracum, y entre 0,00 y 2,00 mmol/mol (valor medio: 0,64 mmol/mol) en el periostracum. Las relaciones  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  evolucionan, en general, de manera opuesta a las  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  y  $Na^+/Ca^{2+}$ , con los valores más bajos registrados en el miostracum ( $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  entre 0,65 y 23,12 mmol/mol, con un valor medio de 3,10 mmol/mol;  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  entre 0,00 y 2,04 mmol/mol, con un valor medio de 0,31 mmol/mol; y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  entre 0,00 y 0,46 mmol/mol, con un valor medio de 0,05 mmol/mol). Más altos son los valores del hipostracum ( $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  entre 19,18 y 59,83 mmol/mol, con un valor medio de 28,73 mmol/mol;  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  entre 1,30 y 8,63 mmol/mol, con un valor medio de 6,72 mmol/mol; y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  entre 0,00 y 0,46 mmol/mol, con un valor medio de 0,26 mmol/mol), y del periostracum ( $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  entre 15,87 y 32,90 mmol/mol, con un valor medio de 24,61 mmol/mol;  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  entre 8,63 y 10,96 mmol/mol, con un valor medio de 8,84 mmol/mol; y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  entre 0,00 y 0,75 mmol/mol, con un valor medio de 0,35 mmol/mol). Estos valores se elevan aún más en la matriz micrítica ( $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  entre 13,13 y 33,47 mmol/mol, con un valor medio de 22,68 mmol/mol;  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  entre 2,15 y 40,66 mmol/mol, con un valor medio de 17,53 mmol/mol; y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  entre 0,00 y 1,54 mmol/mol, con un valor medio de 0,48 mmol/mol).

El transecto 2 (Fig.2) muestra tendencias geoquímicas que en poco recuerdan a las del transecto 1. Así, la relación  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  registra sus valores máximos en el miostracum no luminiscente (valor medio: 0,66 mmol/mol), para disminuir en las zonas luminiscentes de esta misma capa (valores medios de 0,57 mmol/mol en el tramo 2 y 0,23 mmol/mol en el 4), pero los valores en términos absolutos son algo más bajos que los del transecto 1 (entre 0,00 y 1,60 mmol/mol en el miostracum no luminiscente; entre 0,27 y 0,93 mmol/mol en el tramo 2, y entre 0,00 y 0,56 mmol/mol en el 4). Las demás relaciones muestran variaciones bastante atenuadas entre las partes luminiscentes y no luminiscentes del miostracum, quizás tendiendo a subir levemente en las primeras. Así, los valores medios de la relación  $Na^+/Ca^{2+}$  son de 2,36 mmol/mol

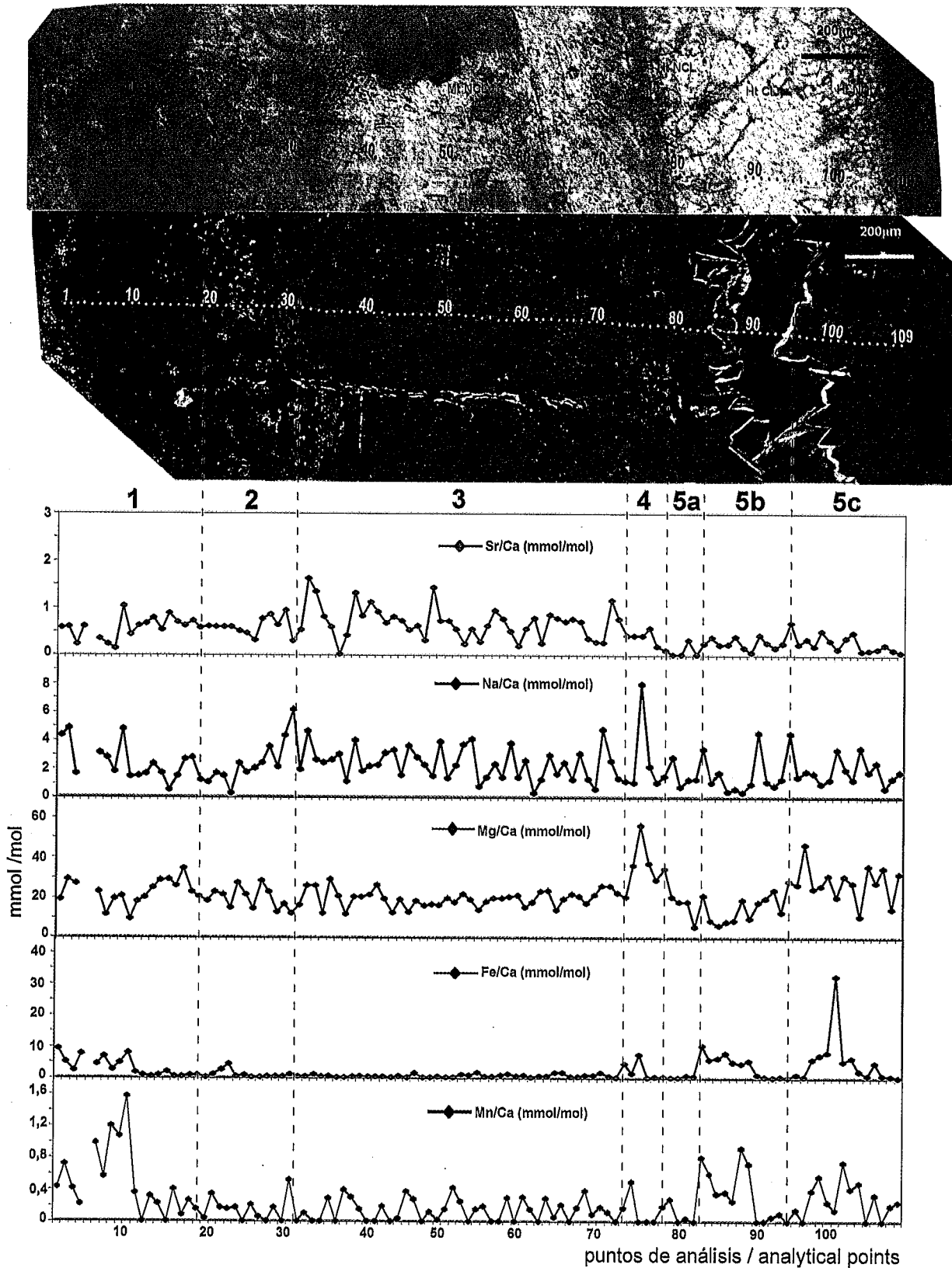


Fig.2.- Transecto 2 realizado a través de la concha de un caprotínido. Muestra las variaciones de los valores de las relaciones  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  en mmol/mol en cinco zonas: 1) matriz micrítica; 2) miostracum luminiscente; 3) miostracum no luminiscente; 4) miostracum interno ligeramente luminiscente, y 5) hipostracum disuelto y relleno de micrita, posteriormente recrystalizado a calcita «dogtooth» + «hair-line» (5a y 5c), y calcita «blocky» (5b).

Fig.2.- Transect 2 performed through a caprotinid shell, showing the variation in  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  mmol/mol values along five zones: 1) micritic matrix; 2) luminescent miostracum; 3) non-luminescent miostracum; 4) slightly-luminescent inner miostracum, and 5) dissolved hipostracum, furtherly filled by micrite, and later recrystallized to «dogtooth» calcite + «hair-line» calcite (5a and 5c), to «blocky» calcite (5b).

en el tramo 3; 2,14 mmol/mol en el 2 y 2,12 mmol/mol en el 4. Los mismos valores en la relación  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  son de 19,76 mmol/mol, 19,63 mmol/mol, y 27,71 mmol/mol; en la  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$ ; 0,55 mmol/mol, 0,84 mmol/mol, y 1,50 mmol/mol; y en la  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$ ; 0,35 mmol/mol, 0,15 mmol/mol, y 0,15 mmol/mol, respectivamente. Los valores obtenidos en la parte del hipostracum, no pueden ser lógicamente cotejados con los del miostracum, ya que el material esquelético se ha perdido aquí por completo.

### Discusión y conclusiones

Nuestros trabajos previos en geoquímica de bivalvos del Cretácico superior de la Cuenca Vasco-Cantábrica revelan que diversos ejemplares de rudistas radiolíticos de la Plataforma Norcastellana (*Bournonia* sp., *Praeradiolites ciryi*), en su microestructura compacta, menos diagenetizada que la parte celular, poseen ratios medias  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  de 1,50 mmol/mol,  $Na^{+}/Ca^{2+}$  de 4,00 mmol/mol,  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  de 6,88 mmol/mol,  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  de 0,44 mmol/mol y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  de 0,18 mmol/mol (Regidor Higuera *et al.*, 2003).

Jiménez Berrocoso *et al.* (2003) han estudiado el quimismo elemental de las conchas de inocerámidos del Santoniense en ambientes someros (Cantabria y la Plataforma Norcastellana). En los especímenes analizados, los valores de la relación  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  se sitúan entre 1,48 y 2,08 mmol/mol, los de  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  entre 28,06 y 45,77 mmol/mol;  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$ , entre 0,25 y 1,04 mmol/mol; y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$ , entre 0,10 y 0,18 mmol/mol.

A la hora de establecer comparaciones entre los datos publicados en trabajos previos (Regidor Higuera *et al.*, 2003; Jiménez Berrocoso *et al.*, 2003); y los obtenidos en los rudistas de Ereño, se observan, en general, bastantes similitudes, pero también algunas diferencias significativas en los valores geoquímicos. Es asumido que la pérdida de  $Mg^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  en favor de  $Fe^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  es indicativa de la sustitución catiónica que se produce durante la diagénesis de las conchas de moluscos (Brand y Morrison, 1987). Sin embargo, las tendencias observadas en los rudistas de Ereño introducen algunas matizaciones a éste respecto:

1) En términos comparativos, los valores de la ratio  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  en el miostracum del requiénido (transecto 1) son bastante parecidos a los descritos en nuestros trabajos previos (Regidor Higuera *et al.*, 2003;

Jiménez Berrocoso *et al.*, 2003), pero disminuyen sensiblemente en el miostracum del caprotínido (transecto 2), denotando así un mayor grado de alteración diagenética en éste último.

2) La relación  $Na^{+}/Ca^{2+}$  muestra en ambos transectos tendencias similares a la  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$ , aunque parece algo más homogeneizada en el transecto 2. Sus valores medios son más bajos que los de los rudistas de la Plataforma Norcastellana (Regidor Higuera *et al.*, 2003), por lo que el contenido original de  $Na^{+}$  podría haber disminuido por efecto de la diagénesis.

3) La ratio  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  merece un comentario más amplio. Es claro que no evoluciona, como inicialmente sería de esperar, de manera "biogénica", sino que obedece más bien a procesos de alteración diagenética. Así, en el transecto 1 muestra una tendencia contraria a las ratios  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  y  $Na^{+}/Ca^{2+}$  y similar a las  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$ . Los contenidos en  $Mg^{2+}$ , al igual que en los rudistas descritos por Regidor Higuera *et al.* (2003), son relativamente bajos, dada la composición de LMC propia del miostracum de las conchas. Sin embargo, el enriquecimiento en  $Mg^{2+}$  del hipostracum y periostracum de la concha del requiénido puede ser indicativo de un proceso de dolomitización suave que debió afectar a la roca-caja y tuvo su reflejo en las capas externas de la concha. Por el contrario, el transecto 2 muestra valores mayores de la relación  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  y una mayor homogeneidad con relación a los de la roca-caja, lo que sugiere que la dolomitización afectó más a ésta concha que a la primera. Esta pauta de comportamiento de la ratio  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  es muy similar a la encontrada en conchas de inocerámidos parcialmente dolomitizados del Cretácico del sur de Argentina (J. Elorza, *com. pers.*, 2004). A partir de la geoquímica de los cementos, podemos datar la fase de dolomitización como anterior o coetánea con la fase A de cementación/recristalización.

4) Las relaciones  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  son relativamente similares en ambos transectos, si bien la segunda tiene un mayor valor medio en el transecto 2. Los valores obtenidos en éstas dos relaciones abogan igualmente por una mayor modificación diagenética en la concha del transecto 2. Comparadas con los datos de nuestros trabajos previos, las relaciones  $Fe^{2+}/Ca^{2+}$  y  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  son igualmente equiparables, si bien tienden a aumentar en las partes más diagenetizadas de ambas conchas.

5) En su conjunto, los valores geoquímicos obtenidos sugieren que el grado diagenético y la consiguiente homogeneización química fue más relevante en el transecto 2 (caprotínido) que en el 1 (requiénido). Ello hace pensar que las conchas de caprotínidos parecen ser especialmente sensibles a los procesos diagenéticos ya desde etapas muy tempranas, hecho que puede empezar a propiciarse por la disolución del hipostracum aragonítico. Otros ejemplares de caprotínidos del Complejo Urgoniano, como los de la Punta del Castillo (Gorliz, Bizkaia), actualmente en estudio, muestran procesos muy similares que afectaron igualmente al hipostracum (I. Regidor-Higuera, *com. pers.*, 2004). También parecen tener una microestructura fácilmente afectable por la deformación tectónica. Como han sugerido Damas Mollá *et al.* (2004), no tanto las posibles diferencias en la composición química de las conchas de rudistas de diferentes familias, sino las intrínsecamente dependientes de la microestructura, junto con el grado de tectonización que afectó a la zona de Ereño, han podido condicionar una evolución geoquímica diferente en los especímenes de caprotínidos, comparados con los de requiénidos.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con los proyectos de investigación 1/MCYT 00130.310-15226/2003 (BTE2003-00733) (Ministerio de Ciencia y Tecnología) y 9/UPV00130.310-14596/2002 (Universidad del País Vasco). Agradecemos al Dr. J.P. Calvo la revisión del manuscrito y las sugerencias propuestas. A Francisco de la Cruz se debió la elaboración de las láminas delgadas de roca.

### Referencias

- Brand, U. y Morrison, J.O. (1987): *Geoscience Canada*, 14, 85-107
- Damas Mollá, L.; Aranburu Artano, A. y García Garmilla, F. (2004): *Geogaceta*, 36, 155-158
- Elorza, J. y García Garmilla, F. (1996): *Cretaceous Research*, 17, 479-503
- Jiménez Berrocoso, A.; Zuluaga, M.C. y Elorza, J. (2003): *Geogaceta*, 34, 147-150
- Regidor Higuera, I.; García Garmilla, F.; Zuluaga, M.C. y Elorza, J. (2003): *Geogaceta*, 34, 183-186