

# Alteración diagenética en conchas de rudistas radiolítidos del Cretácico Medio de Urdax (Navarra)

*Diagenetic alteration in radiolitid rudist shells from the Middle Cretaceous of Urdax (Navarra)*

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

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Ap.644, 48080-Bilbao (España). nppgagaf@ig.ehu.es

## ABSTRACT

The radiolitid shells included in the Urdax limestones (middle Aptian-lower Cenomanian of northern Navarra) have been studied for evaluation of diagenetic alteration and degree of preservation of the original biological composition. A first draft of diagenetic sequence has been traced, from early "dogtooth" calcite cements to further fracturing to later blocky calcite cement postdating fracturation. In spite of their typical "honeycomb" microstructure, radiolitid shells may have suffered from a lighter diagenetic alteration in comparison to caprinids, because their shell is not recrystallized and appears non-luminescent. In addition, the cationic ratios, particularly  $Sr^{+2}/Ca^{+2}$  and  $Na^{+2}/Ca^{+2}$ , demonstrate a lesser degree of diagenetic alteration in non-fractured shell zones (ZNF) when compared to fractured ones (ZF). The  $Sr^{+2}/Mg^{+2}$  values of ZF are closer to the abiotic calcite line than those of the ZNF. The  $Sr^{+2}/Mn^{+2}$  values of the ZF do not lie into the geochemical field of extant bivalve shells, whereas a 40% of the same values in the ZNF are included in such a field. A further geochemical comparison with the results obtained for caprinid shells suggest that radiolitids could preserve their shell pristine composition in a higher degree than caprinids.

**Key words:** Radiolitid rudist shells, Middle Cretaceous, Urdax dimension limestone, vital effect, diagenetic alteration.

*Geogaceta*, 37 (2005), 171-174

ISSN:0213683X

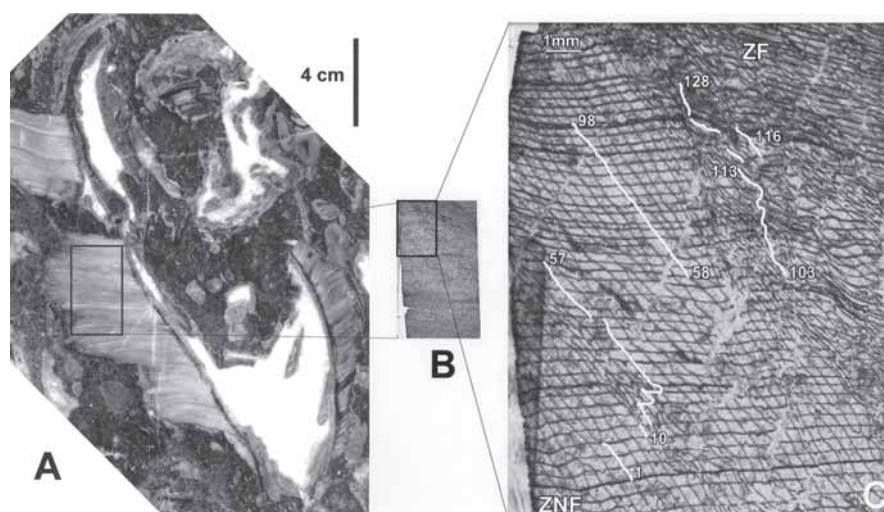
## Introducción y metodología

Las calizas de Urdax (Aptiense medio-Cenomaniense inferior), muy apreciadas como roca ornamental, presentan una amplia y variada fauna indicativa de ambientes marinos someros de plataforma, especialmente rudistas, entre los cuales destacan los radiolítidos por su abundancia (Damas Mollá *et al.*, 2005). Sus robustas conchas de calcita blanca a levemente grisácea tienen forma cónica y pueden superar los 20 cm. de altura (Fig. 1A). En lámina delgada se aprecia muy bien su microestructura consistente en un entramado reticular ("honeycomb") formado por líneas de crecimiento horizontales ("laminae") y tabiques verticales ("muri"), en ambos casos muy finos, con el interior de las celdas relleno de cementos de calcita de varias generaciones (Figs.1B y C).

Este trabajo se centra en evaluar el grado de alteración diagenética de la concha de un ejemplar de radiolítido recogido en la cantera de Urdax mediante la observación de las variaciones geoquímicas a lo largo de un tramo de su perfil esclerocronológico. Para ello se ha

elegido una lámina delgada con un corte longitudinal de la concha, en la que aparece una zona con las celdillas no fractu-

radas (ZNF) y otra adyacente con las celdillas fracturadas (ZF), habiéndose procedido al análisis geoquímico detalla-



**Fig. 1.- A)** Sección de un radiolítido en muestra de mano, con la localización de la lámina delgada; **B)** Lámina delgada con el recuadro de la zona donde se realizaron los transectos; **C)** Localización de los transectos 1 (puntos 1-98) y 2 (puntos 103-128). ZNF: zona de la concha no fracturada. ZF: zona de la concha fracturada.

*Fig. 1.- A)* Hand-sample showing a radiolitid section and the location of the thin section; *B)* The former thin section with the upper left square selected as analytical zone; *C)* Location of transects 1 (points 1-98) and 2 (points 103-128). ZNF: non-fractured shell zone. ZF: fractured shell zone.

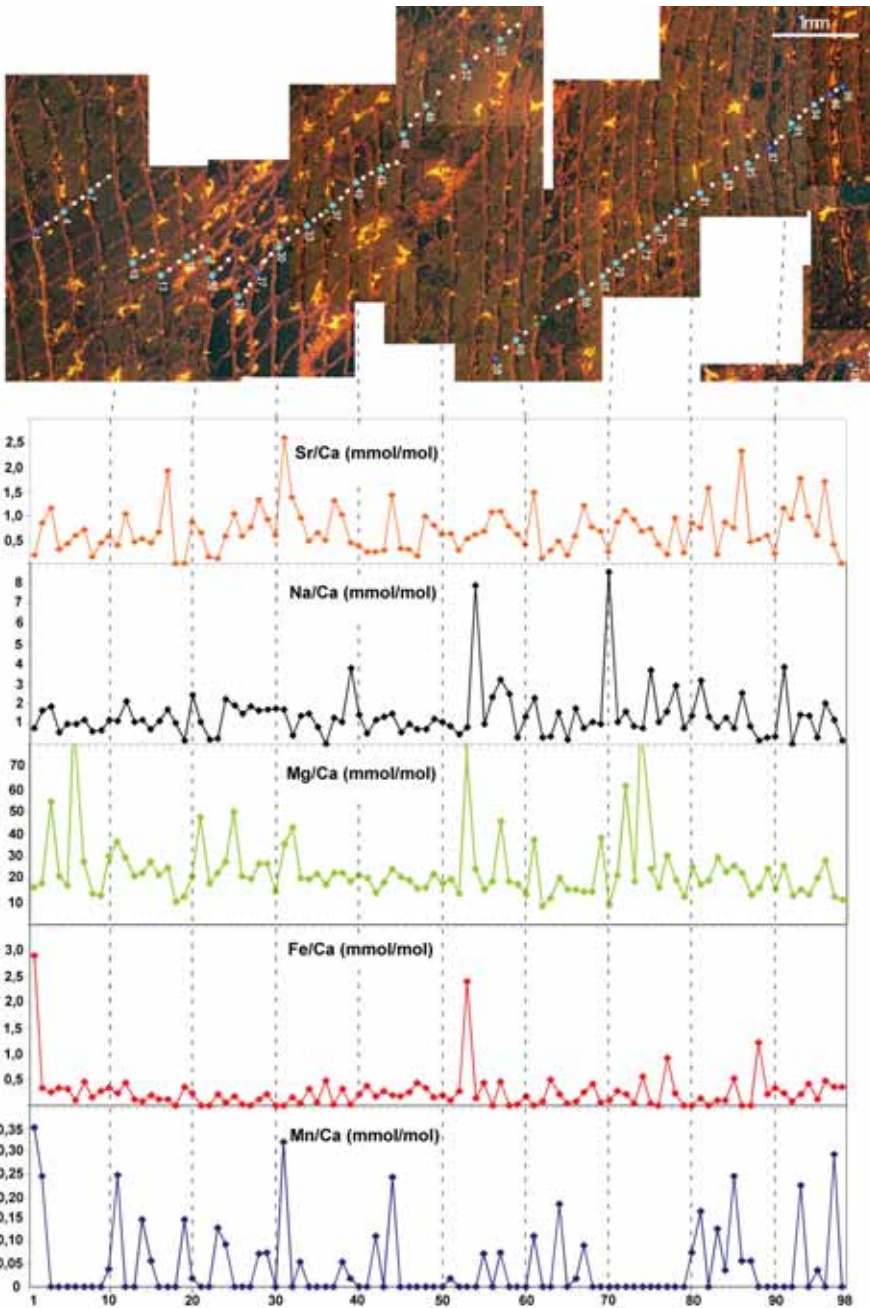


Fig. 2.- Transecto analítico 1 en la ZNF observado con CL. Las variaciones en los valores de las cinco relaciones catiónicas estudiadas aparecen en la parte inferior de la figura.

Fig. 2.- The analytical transect 1 in the ZNF as observed under CL. The variations in the values of the five studied cationic relations appear at the lower part of the figure.

do en ambas zonas (Fig. 1C). El objetivo es comparar los resultados obtenidos en la ZNF y la ZF entre sí, y también con los de rudistas de otras secciones ya conocidas como son los caprínidos de Urdax (Damas Mollá *et al.*, 2005), los rudistas de Ereño (Damas Mollá *et al.*, 2004), y los de la sección finicretácica de Gredilla de Sedano, en el norte de Burgos (Regidor Higuera *et al.*, 2003, 2004).

Se han realizado observaciones de catodoluminiscencia (CL) con un micros-

copio Olympus BH-2 y un equipo Technosyn Cold Cathode Luminescence 8200 MKII, en las mismas condiciones que las descritas por Damas Mollá *et al.* (2005). A su vez se han realizado dos transectos geoquímicos, uno en la ZNF y otro en la ZF de la concha del radiolítico (Fig. 1C). Los cationes analizados han sido  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Na^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ , cuyos contenidos se expresan como relaciones catiónicas con respecto al  $Ca^{+2}$  en mmol/mol. Las condiciones de trabajo son las mismas que las

descritas por Elorza y García Garmilla (1996). En éste caso, la ejecución del barrido ha sido especialmente trabajosa, sobre todo en la ZF de la concha, ya que ha sido llevado a cabo de forma manual con dos o tres puntos de análisis por cada “doublet”, uno de ellos siempre en la línea de crecimiento que cierra cada fila de celdillas. Además, los transectos no son continuos por causas forzosas, pues es necesario saltar en la horizontal de las líneas de crecimiento, dada la manifiesta oblicuidad de los tabiques verticales.

**Descripción de los transectos**

El transecto 1 (Fig. 1C, puntos del 1 al 98), con una longitud total de 10,55 mm. y 98 puntos de análisis, está realizado en la ZNF de la concha y discurre a lo largo de los tabiques atravesando 35 “doublets”. El transecto 2 (Fig. 1C, puntos del 103 al 128) tiene una longitud aproximada de 5 mm. y 18 puntos de análisis, pues ocho de los puntos entre el 103 y el 128 corresponden a cementos calcícos precipitados en el interior de las celdillas. Discurre a lo largo de la ZF de la concha, por lo que, en éste caso, es difícil estimar con precisión el número de “doublets” atravesados, ya que las celdas se encuentran intensamente fracturadas y desfiguradas.

Observados con CL, los tabiques y las líneas de crecimiento carecen de luminiscencia, pero se reconocen bien debido a la existencia de un cemento A rojo fuerte, en forma de pequeños cristales de calcita “dogtooth”, cuyo eje principal se dispone subperpendicularmente al sustrato formado por tabiques y líneas de crecimiento. Estos cristales se encuentran tanto en la ZNF como en la ZF de la concha, pero, en ésta última, las cortezas de cemento están rotas, con lo que parece evidente que se trata de un cemento temprano que precede a la fracturación de la concha. También encontramos un cemento B de calcita “blocky” formado por una primera fase no luminiscente y una segunda luminiscente amarilla intensa, que rellena tanto las celdas de la ZF como las de la ZNF, así como fracturas tempranas, con lo que postdata la etapa de fracturación referida. También se observan otras fracturas claramente más tardías, muy finas y luminiscentes en rojo, muy similares a las que afectan a las conchas de caprínidos (Damas Mollá *et al.*, 2005). Estas observaciones no son más que el punto de partida para esclarecer en futuros trabajos la compleja historia diagenética de la zona.

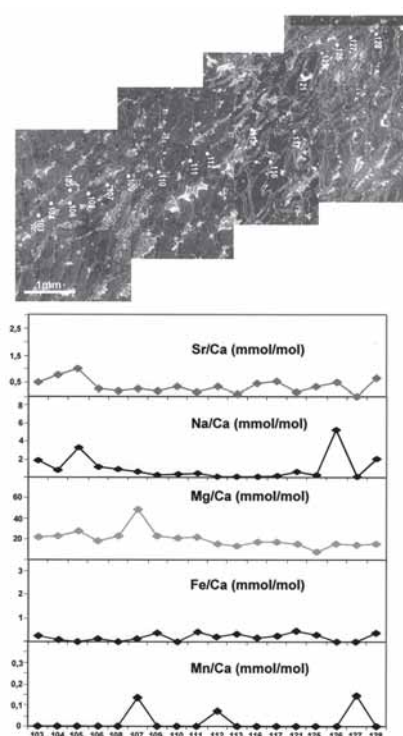


Fig. 3.- Transecto analítico 2 en la ZF observado con CL. Las variaciones en los valores de las cinco relaciones catiónicas estudiadas aparecen en la parte inferior de la figura.

Fig. 3.- The analytical transect 2 in the ZF as observed under CL. The variations in the values of the five studied cationic relations appear at the lower part of the figure.

### Geoquímica de la concha

Como se observa en la tabla I, los valores de las relaciones  $\text{Sr}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Na}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  son menores en la ZF que en la ZNF de la concha. También se puede apreciar cómo el perfil de la gráfica en “dientes de sierra” es más acusado en el transecto de la ZNF que en el de la ZF (Figs.2 y 3). Comparados con los del caprínido analizado (Damas Mollá *et al.*, 2005), ambos valores son más altos en un orden de 0,5 a 1 punto más. En cuanto a la relación  $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  presenta un perfil muy continuo con valores más elevados en la ZNF que en la ZF. La relación  $\text{Fe}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  presenta valores muy bajos en ambos transectos, sobre todo en la ZF, con valores medios en torno a 0,2 mmol/mol. Algunos picos aislados pueden corresponder a algo de pirita diseminada junto a las conchas. En el caso del caprínido (Damas Mollá *et al.*, 2005) los valores medios se encuentran entre 0,2 y 0,3 mmol/mol. En fin, la relación  $\text{Mn}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  también presenta valores muy bajos, sobre todo en la ZF (Fig. 3).

Si comparamos los valores de nuestro radiolítido con los de rudistas de otros

dominios de la Cuenca Vasco-Cantábrica, vemos que los valores de  $\text{Sr}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Na}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  de la ZNF son relativamente similares a los de los caprotínidos de Ereño (Bizkaia) (Damas Mollá *et al.*, 2004), e inferiores en 2-3 unidades a los de los radiolítidos de Gredilla de Sedano (Burgos), que son los menos diagenetizados de cuantos hemos estudiado (Regidor Higuera *et al.*, 2003). Los mismos valores en la ZF sólo alcanzan la mitad de los medidos en los caprotínidos de Ereño, lo que refuerza que la fracturación ha favorecido la alteración diagenética de la concha.

Cotejando los valores de la relación  $\text{Sr}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$  de ambos transectos (Fig. 4A) se aprecia cómo los puntos de la ZF se ajustan preferentemente a la línea de regresión de las calcitas abióticas de Carpenter y Lohman (1992), mientras que los de la ZNF aparecen más dispersos en la vertical, con algunos valores cercanos a la línea de regresión de las calcitas bióticas. En cuanto a la relación  $\text{Sr}^{+2}/\text{Mn}^{+2}$ , está claro que la casi totalidad de los puntos de la ZF se encuentran fuera del campo geoquímico de las conchas de bivalvos actuales definido por Al-Aasm y Veizer (1986), mientras que una parte sustancial de los puntos de la ZNF sí quedan englobados dentro de éste campo (Fig. 4B). Comparados los resultados de ambas ratios con los obtenidos en los radiolítidos de Gredilla de Sedano, es obvio que éstos han conservado en gran medida su composición original y pueden ser tomados como referencia de un bajo grado diagenético (Regidor Higuera *et al.*, 2004).

### Conclusiones

(1) Las observaciones al microscopio han posibilitado un primer esbozo de secuencia diagenética para las conchas de

radiolítidos de las calizas de Urdax. A la precipitación de un cemento A temprano de calcita “dogtooth” que tapizó las paredes de las celdillas de la concha, le siguió una fracturación con creación de venas abiertas, colapso de la microestructura “honeycomb” y rotura de las cortezas de cemento A. Posteriormente, precipitó un cemento B de calcita “blocky” en una primera fase no luminiscente y una segunda luminiscente amarilla intensa, tanto en los huecos de las celdillas como en las fracturas previas. Una nueva etapa de fracturación más tardía dió como resultado la formación de venas finas rellenas de calcita con luminiscencia roja mate. Esta etapa podría ser coincidente con la última que afectó a la concha del caprínido de Urdax que hemos estudiado (Damas Mollá *et al.*, 2005).

(2) No obstante la estructura celular de la concha del radiolítido, el grado diagenético sufrido por éste parece ser menor que en el caso del caprínido. La concha del radiolítido no está recristalizada y carece de luminiscencia, lo que lleva a pensar que la de los caprínidos, a igualdad de intensidad diagenética, es más susceptible de alteración, especialmente en lo que concierne a los procesos de neomorfismo y recristalización.

(3) Los valores de las ratios  $\text{Sr}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Na}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  son algo mayores en el transecto practicado en la ZNF frente al de la ZF, lo que sugiere un mayor grado de alteración diagenética en ésta última frente a la primera. A su vez, son valores más altos que los de sus equivalentes en el caprínido, lo que indica que la composición original se ha debido preservar mejor en el radiolítido que en el caprínido.

(4) Aunque los valores de las relaciones  $\text{Fe}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  son bastante

Transectos		Valores de las relaciones catiónicas expresadas en mmol/mol				
		Sr/Ca	Na/Ca	Mg/Ca	Fe/Ca	Mn/Ca
Zona no fracturada	Máximo	2,61	8,51	174,72	2,90	0,35
	Medio	0,69	1,39	25,84	0,26	0,04
	Mínimo	0	0	8,09	0	0
Zona fracturada	Máximo	0,99	5,28	48,45	0,47	0,14
	Medio	0,38	1,02	20,02	0,18	0,02
	Mínimo	0	0,08	8,04	0	0

Tabla I.- Valores máximos, medios y mínimos de las relaciones catiónicas  $\text{Sr}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ , expresadas en mmol/mol en los transectos de la ZNF y la ZF.

Table I.-  $\text{Sr}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  maximum, mean and minimum mmol/mol values for the ZNF and ZF transects.

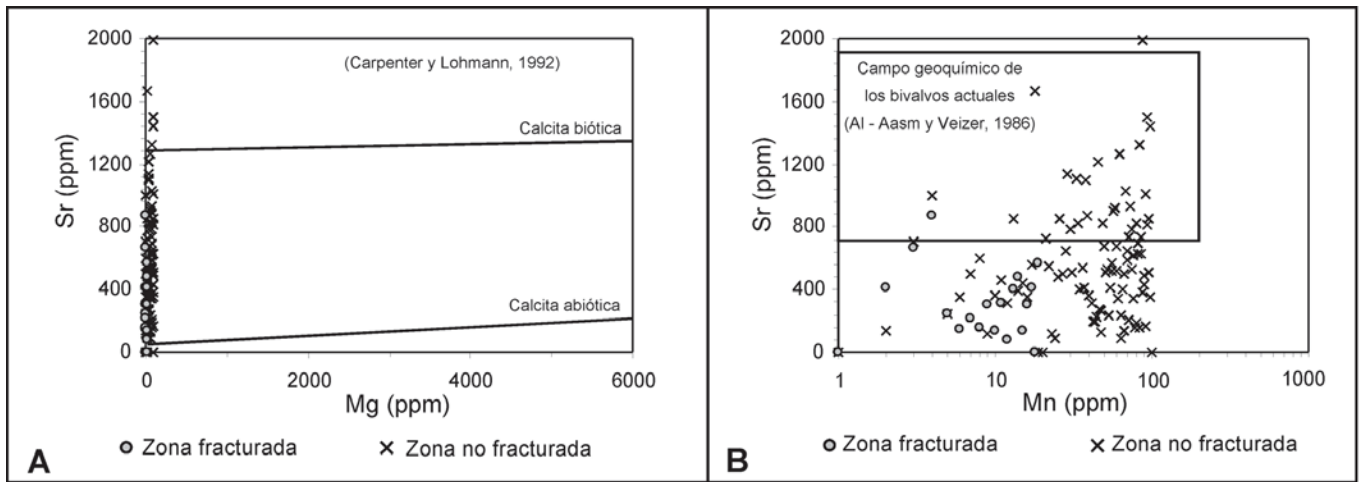


Fig. 4.- A) Valores medios de Sr<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> en la ZF y la ZNF de la concha del radiolítido proyectados frente a las líneas de regresión de la calcita biótica y abiótica de Carpenter y Lohmann (1992); B) Valores medios de Sr<sup>+2</sup>/Mn<sup>+2</sup> en la ZF y la ZNF de la concha del radiolítido proyectados frente al campo de los bivalvos actuales de Al-Aasm y Veizer (1986).

Fig. 4.- A) Sr<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> mean values for the ZF and ZNF zones of the radiolítid shell plotted against the regression lines of biotic and abiogenic calcite of Carpenter and Lohmann (1992); B) Sr<sup>+2</sup>/Mn<sup>+2</sup> mean values for the ZF and ZNF zones of the radiolítid shell plotted against the geochemical field of extant bivalves of Al-Aasm and Veizer (1986).

bajos, el dominio de la primera sobre la segunda permitiría explicar la muy baja o incluso nula luminiscencia observada de manera general en la concha del radiolítido.

(5) Cotejadas las relaciones Sr<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> de la ZF y la ZNF, se ve que los valores en la ZF no alcanzan la línea de regresión de la calcita biótica de Carpenter y Lohmann (1992), mientras que algunos de los de la ZNF sí lo hacen. Ello sugiere un menor grado de alteración diagenética en la ZNF comparada con la ZF. A su vez, comparándolos con los mismos valores en el caprínido (Damas Mollá *et al.*, 2005), vemos que el grado de alteración diagenética en la concha del radiolítido es menor que el de la concha del caprínido.

(6) Las relaciones Sr<sup>+2</sup>/Mn<sup>+2</sup> de la ZF y la ZNF son igualmente ilustrativas. Los valores de la ZF caen casi todos fuera del campo geoquímico de las conchas de bivalvos actuales definido por Al-Aasm y Veizer (1986), mientras que un 40% de los de la ZNF caen dentro de dicho cam-

po. Ello también apunta a un menor grado de alteración diagenética y, por consiguiente, una mejor preservación de la geoquímica vital en la ZNF frente a la ZF. Comparados éstos valores con sus equivalentes en el caprínido (Damas Mollá *et al.*, 2005), queda en evidencia una vez más que existe un mayor grado de afectación diagenética en éste frente al radiolítido.

**Agradecimientos**

Este trabajo ha sido financiado a través de los Proyectos de Investigación 1/MCYT 00130.310-155226/2003 (BTE2003-00733) (Ministerio de Ciencia y Tecnología) y 9/UPV00130.310-14596/2002 (Universidad del País Vasco). A Francisco de la Cruz le debemos la elaboración de las láminas delgadas de roca. Un agradecimiento especial es para D. Luis María Iturriría, Director Gerente de Mármoles del Baztán S.A., por el gran interés mostrado en éste pro-

yecto, facilitándonos el acceso a la cantera, las instalaciones y al material elaborado por dicha Empresa.

**Referencias**

Al-Aasm, I.S. y Veizer, J (1986). *Journal of sedimentary Petrology*, 56, 138-152.  
 Carpenter, S.J. y Lohmann, K. (1992). *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56, 1837-1849.  
 Elorza, J. y García Garmilla, F. (1996): *Cretaceous Research*, 17, 479-503.  
 Damas Mollá, L., Aranburu Artano, A. y García Garmilla, F. (2004). *Geogaceta*, 36, 163-166.  
 Damas Mollá, L.; Aranburu Artano, A. y García Garmilla, F. (2005). *Geogaceta*, 37, 163-170.  
 Regidor Higuera, I., García Garmilla, F. y Elorza, J. (2003). *Geogaceta*, 34, 183-186.  
 Regidor Higuera, I., García Garmilla, F. y Elorza, J. (2004). *Geogaceta*, 35, 151-154.