

# Comportamiento luminiscente y preservación de la señal paleoambiental en las conchas de inocerámido (Bivalvia). Maastrichtiense inferior. Cuenca Vasco-Cantábrica

*Luminescent behaviour and palaeoenvironmental signal preservation in the inoceramid shells (Bivalvia). Lower Maastrichtian. Basque-Cantabrian Basin*

J.J. Gómez-Alday <sup>(1)</sup> y J. Elorza

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48080 Bilbao. nppelzaj@lg.ehu.es

<sup>(1)</sup> Dirección actual: Universidad de Castilla-La Mancha. Instituto de Desarrollo Regional. Grupo de Teledetección y SIG. Campus Universitario, s/n. 02071 Albacete. juanjose.gomez@uclm.es

## ABSTRACT

*Inoceramid shells from the Basque Arc Domain (Basque-Cantabrian Basin) have been studied to determine their behaviour under cathodoluminescence. The shells exhibit a luminescent zoning intimately related to their microstructure and the development of preferred paths of fluid circulation during diagenesis. The luminescent behaviour allows to establish a first classification of the shells according to their preservation degree that can be related to other geochemical and isotopic evidences. Due to the occurrence of non-luminescent areas in the inoceramid shells from Bidart they constitute a good candidate for their use as palaeoenvironmental and chemostratigraphic tool.*

**Key words:** *Inoceramid, oxygen isotopes, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, diagenesis*

*Geogaceta, 37 (2005), 183-186  
ISSN:0213683X*

## Introducción y contexto geológico

La extinción gradual que sufren los inocerámidos a finales del Cretácico Superior (~69.3 m.a., límite Maastrichtiense inferior-superior) es un evento que convierte a estos fósiles en una fuente de datos para conocer las condiciones paleoambientales que existieron antes de su desaparición en la Cuenca Vasco-Cantábrica. Así, el uso de los isótopos estables de oxígeno y de carbono en conchas de inocerámido (CI) formadas por calcita baja en magnesio (LMC), con una débil alteración diagenética, permite detectar cambios en la estructura oceánica, temperatura y oxigenación del fondo marino. Por otro lado, la distribución de ciertos elementos químicos (Ca, Mg, Sr, Na, Mn, Fe) en las CI, confirma la sensibilidad del organismo a determinados parámetros ambientales como la mayor o menor disponibilidad en nutrientes. Asimismo, las CI se emplean como herramienta de análisis quimioestratigráfico ya que las relaciones <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr obtenidas en la LMC pueden proyectarse en la curva temporal del <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, previamente establecida en la literatura (ver p.e. Howarth y McArthur, 1997). Los análisis mencionados deben realizarse en las CI que pre-

senten unas condiciones óptimas de preservación. Con el objeto de descartar las CI más alteradas, resulta obligado utilizar una técnica rápida y segura, que determine el grado de preservación morfológica y geoquímica (ver Gómez-Alday, 2002; Jiménez-Berrosco, 2004; Gómez-Alday *et al.*, 2004).

La catodoluminiscencia (CL) se ha empleado con buenos resultados para discriminar entre conchas de organismos fósiles con diferente grado de preservación, ya que el carbonato precipitado a partir de aguas marinas en un ambiente oxigenado es no luminiscente (Glover, 1977). Por otro lado, la CL también se utiliza para detectar fábricas diagenéticas no siempre visibles con métodos convencionales. Se admite que la luminiscencia varía en función de la composición en Mn<sup>2+</sup>, como elemento activador, y Fe<sup>2+</sup>, como elemento inhibidor, y el contenido en ciertos elementos traza como Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Eu<sup>+3</sup> entre otros (Machel, 1983; Morse y Mackenzie, 1990).

Los sedimentos carbonatados de las secciones de Sopelana I, Sopelana II, Zumaya y Bidart han quedado afectados por la diagénesis en diferente grado y presumiblemente modificada la señal geoquímica original de la matriz carbonatada y

las CI. Se pueden detectar texturas diagenéticas, como la reorientación, rotura e interpenetración de granos y la aparición de microestilolitos de escaso desarrollo lateral producidas por la compactación en el enterramiento profundo. La interacción fluido-roca se produce de forma generalizada con la precipitación de cementos de calcita que rellenan los espacios porosos inter- e intragranulares. A diferencia con la matriz carbonatada, las CI muestran unas heterogeneidades microestructurales que, frente a la diagénesis, favorecen una respuesta desigual. Los diferentes comportamientos geoquímicos convierten a las CI en unos fósiles apropiados para estudiar la evolución de los fluidos intersticiales durante la diagénesis de enterramiento (Gómez-Alday, 2002; Gómez-Alday y Elorza, 2003; Gómez-Alday *et al.*, 2004).

En este trabajo, sobre la base de evidencias petrográficas y geoquímicas (contenidos elementales,  $\delta^{18}\text{O}$ , <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr), se determinan las secciones estratigráficas que presentan CI con mejor preservación. Una descripción amplia del contexto geológico y los métodos empleados en este estudio se encuentran en Gómez-Alday (2002) y en este volumen (Gómez-Alday y Elorza, 2004a).

### Comportamiento luminiscente

En CL, las CI exhiben una luminiscencia que sigue un patrón concéntrico. En general se produce: a) una zona luminiscente amarilla brillante en las zonas internas (ZIC) y zonas externas de la concha (ZEC), justo desde el contacto con la roca encajante. Gradualmente pasa a tonos rojizos y llega a no luminiscente en la parte media (ZMC) (Fig. 1B, F); b) asociada con los límites entre prismas y las líneas de crecimiento oscuras, se produce una luminiscencia rojiza brillante que en detalle puede evolucionar a tonos amarillentos (Fig. 1B, D, F). Comportamiento diferente y de no fácil explicación, es el observado en la figura 1H, donde la zonación habitual amarillo-rojo y negro en la parte central, se invierte en rojizo-amarillo en la totalidad de la sección. Las CI pertenecientes a las secciones de Sopelana I y Zumaya son, en general, completamente luminiscentes, mientras que las de Sopelana II, presentan comportamientos extremos y es en Bidart donde la mayoría de las CI ofrecen una menor luminiscencia.

El desigual comportamiento luminiscente detectado está condicionado por factores primarios y secundarios. Los primeros están relacionados con la morfología y microestructura original de la concha (grosor, presencia de costillas ornamentales y concavidad, tamaño de los prismas, poros intra- e interprismáticos, líneas de crecimiento). Los segundos, de índole diagenética, tienen que ver con la descomposición y reemplazamiento del componente proteico por calcita secundaria, las bioturbaciones registradas, la compactación mecánica, y la agresividad de los fluidos diagenéticos en las microzonas de reacción.

Todos estos factores conllevan a la formación de vías preferentes de avance de los fluidos diagenéticos, que favorecen el ataque preferencial de zonas concretas de la concha. En este sentido, la organización de los prismas, perpendiculares a las superficies externas e internas de la concha, rodeados de una fácilmente destruible matriz proteica, provee de una porosidad interprismática que favorece el rápido avance de los fluidos. Añadido a esto, los pequeños prismas que conforman la ZEC, frente a los mayores de la ZIC, facilitan la mayor penetración de fluidos en la ZEC, al poseer una relación porosidad/volumen superior.

Las líneas de crecimiento oscuras, constituyen vías prioritarias de circulación de fluidos. La descomposición de la materia orgánica contenida pudo dar lu-

gar al desarrollo de una mayor porosidad secundaria, permitiendo el paso preferente de fluidos a través de ellas. La alteración diagenética a partir de las líneas de crecimiento se produce de dos formas diferentes: bien a ambos lados de la línea o bien de forma preferente hacia un lado de ésta. Las áreas intraprimáticas afectadas son variables y pueden tener una notable continuidad lateral (Fig. 1B, D, F). Las conchas gruesas exponen un área menor en contacto con los fluidos diagenéticos y, de esta manera, tiene más posibilidades de presentar una zona central no luminiscente que las conchas delgadas generalmente más fragmentadas. Cuando los prismas individualizados quedan dispersos en la matriz carbonatada son fácilmente alterables y aparecen completamente luminiscentes (Fig. 1D). Salvo raras excepciones, sólo en la sección de Bidart es posible apreciar prismas individuales con una zona central no-luminiscente.

### Grado de preservación de las conchas

Las CI, durante su desarrollo vital, adquirieron una composición química e isotópica fiel reflejo de las condiciones físico-químicas del medio marino profundo y del control metabólico que ejercía el propio organismo. Se admite que la composición isotópica del oxígeno en las conchas de bivalvos, incluidos los inocerámidos, refleja la paleotemperatura del agua marina circundante (ver p.e. Urey *et al.*, 1951; MacLeod y Hoppe, 1992; Mitchell *et al.*, 1994; Marshall *et al.*, 1997). De la misma forma, la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenida de la LMC de las conchas, muestra la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del océano en ese momento, puesto que la diferencia de masa entre ambos isótopos es demasiado pequeña como para que se produzca un fraccionamiento por influencia de los llamados "efectos vitales" (MacLeod y Huber, 1996). En este sentido, las conchas que presentan una zona no luminiscente bien desarrollada, aportan una composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) más próxima a la señal geoquímica original del agua marina maastrichtiense (AMM), que aquellas conchas completamente luminiscentes.

Las CI analizadas en la sección Bidart, poseen valores isotópicos del oxígeno que oscilan entre  $-1.48\%$  y  $-0.38\%$  PDB, con un valor medio de  $-0.87\%$  PDB ( $n=24$ ). En el otro extremo se sitúan las CI analizadas de la sección Sopelana I, con valores isotópicos del oxígeno entre  $-1.84\%$  y  $-5.18\%$ , y un valor medio de  $-3.33\%$  ( $n=39$ ). Los ejemplares de la

sección Sopelana II, oscilan entre  $-3.92\%$  y  $-0.24\%$ , y un valor medio de  $-2.41\%$  ( $n=43$ ). En la sección Zumaya, varían entre  $0.24\%$  y  $-5.88\%$ , y el valor medio es  $-3.18\%$  ( $n=48$ ). Por su parte, los valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las CI de la sección Bidart varían entre  $0.707714$  y  $0.707788$  y el valor medio es  $0.707756$  ( $n=4$ ). En la sección Sopelana I, el valor de la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  oscila entre  $0.707790$  y  $0.707846$ , y el valor medio es  $0.707819$  ( $n=8$ ).

Resulta sintomático, que los valores isotópicos del oxígeno de la sección Bidart se encuentran próximos a los definidos por Barrera y Savin (1999) para el AMM ( $\delta^{18}\text{O} = -1.50\%$  a  $0.50\%$  PDB) y por Morrison y Brand (1986) para la LMC ( $\delta^{18}\text{O} = 0.00\%$  a  $-2.00\%$  PDB). Análogamente, la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las conchas recogidas en Bidart está más próxima a los valores definidos por Howarth y McArthur (1997) para el AMM ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = \sim 0.70785$  a  $\sim 0.70720$ ). Por tanto, parece existir una clara correspondencia entre el comportamiento luminiscente de las conchas y la señal isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) que presentan.

La justificación del aligeramiento de los valores isotópicos del oxígeno detectado en las secciones mencionadas, se debe al empobrecimiento en  $^{18}\text{O}$  de los fluidos intersticiales, como consecuencia del aumento de la temperatura producido durante el enterramiento. Por otro lado, el enriquecimiento en  $^{87}\text{Sr}$  observado, está asociado a la evolución diagenética de los minerales de la arcilla contenidos en el sedimento, que aportan Sr radiogénico a los fluidos intersticiales. Los análisis mineralógicos de la fracción  $<2$  micras, indican que en los sedimentos de la sección de Bidart están presentes los interestratificados Illita/Esmectita de tipo R0 (20% de Illita). Por el contrario, este tipo de interestratificado está ausente en la sección Sopelana I, donde la illita y la clorita quedan altamente representadas (Gómez-Alday, 2002).

La distribución de los contenidos elementales de Mg, Sr, Na, Fe y Mn a lo largo de transectos realizados mediante microsonda electrónica, también está íntimamente relacionada con la zonación luminiscente. En efecto, en general, se detecta que hacia las zonas luminiscentes de las conchas se produce un aumento de las razones de Fe/Ca, Mn/Ca y Na/Ca y una disminución relativa en las razones de Mg/Ca y Sr/Ca (Tabla I). La muestra BID-1 (sección Bidart;  $\delta^{18}\text{O} = -0.38\%$  PDB), que en CL presenta una zona media no-luminiscente bien definida, exhibe valores medios de las razones



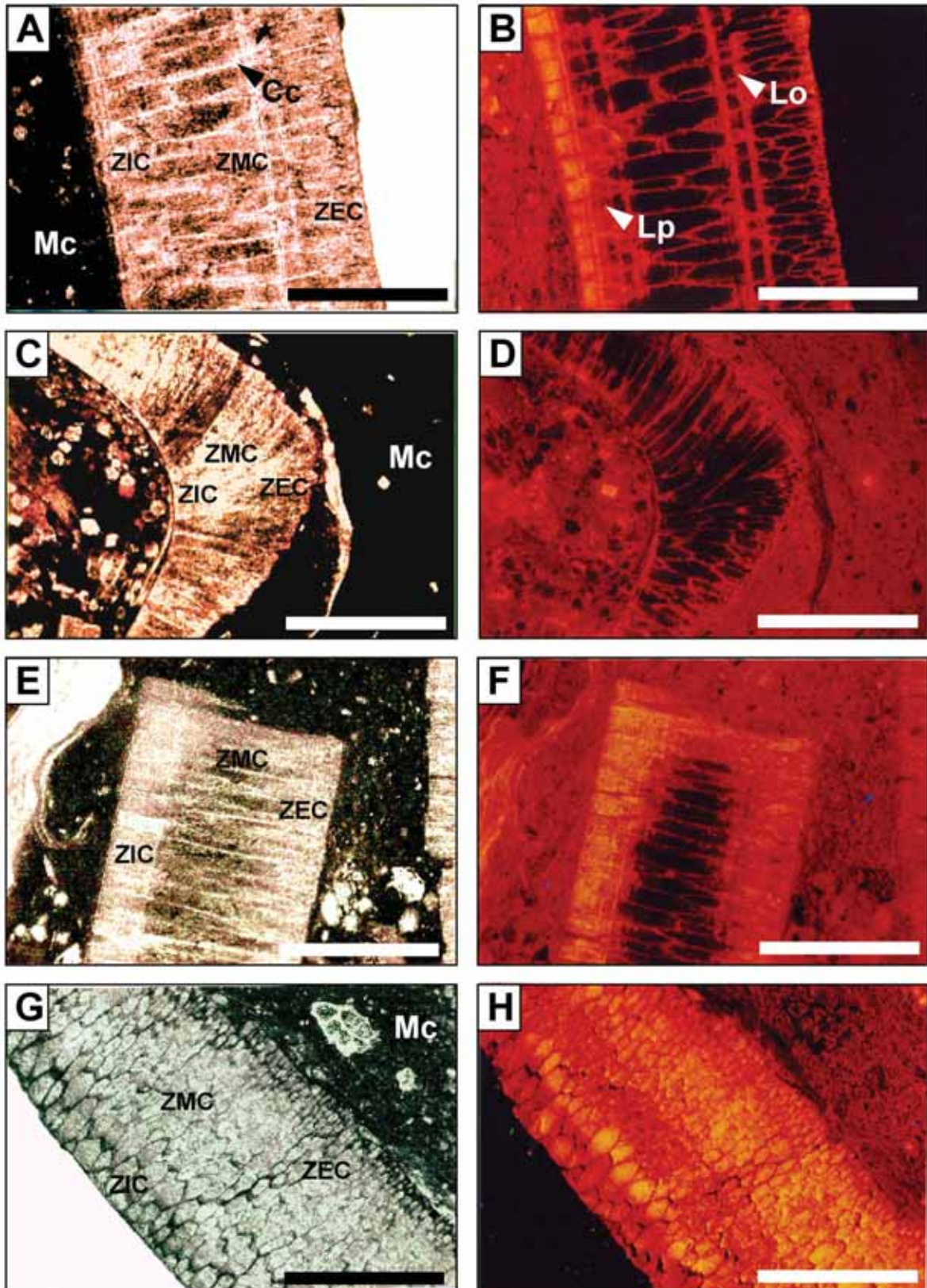


Fig. 1.- A) Fotomicrografías de las conchas BID-1-5 (Sección Bidart; A, B), ZU-39-1 (Sección Zumaya; C, D), BID-12-2 (Sección Bidart; E, F), BID-1-4 (Sección Bidart; G, H). A, C, E y G luz transmitida. B, D, F y H en CL. El borde luminoso amarillo es frecuente encontrarlo asociado a las ZIC y ZEC (B, F). La ZMC puede ser no luminiscente (B, D, F). Mc: Matriz carbonatada; Cc: Cemento de calcita; Lo: *Laminae obscurae*; Lp: *Laminae pellucidae*; ZEC: Zona Externa de la Concha; ZMC: Zona Media de la Concha; ZIC: Zona Interna de la Concha. Escala de la barra: 1mm.

Fig. 1.- Microphotographs of the shells BID-1-5 (Bidart section; A, B), ZU-39-1 (Zumaya section; C, D), BID-12-2 (Bidart section; E, F), BID-1-4 (Bidart section; G, H). A, C, E y G under transmitted light. B, D, F y H under CL. It is usual to find a yellow luminescent edge associated to the ZIC y ZEC (B, F). The ZMC may be non-luminescent (B, D, F). Mc: Carbonate matrix; Cc: Calcite cement; Lo: *Laminae obscurae*; Lp: *Laminae pellucidae*; ZEC: Outer shell layer; ZMC: Middle shell layer; ZIC: Inner shell layer. Bar scale: 1mm.

		mmol/mol				
BID-1		Mg/Ca	Sr/Ca	Na/Ca	Mn/Ca	Fe/Ca
Valor medio	n=128	33.74	1.30	3.38	1.52	1.86
Valor medio CL	n=52	26.02	1.16	4.02	2.99	3.08
Valor medio NCL	n=76	39.02	1.40	2.94	0.51	1.02
MA-33						
Valor medio	n=149	17.19	0.93	4.02	1.34	4.01

Tabla I.- Contenidos medios elementales (mmol/mol) en las concha de inocerámico BID-1 (sección Bidart) y MA-33 (sección Sopelana I). CL: zonas luminiscentes. NCL: zonas no luminiscentes. n: número de análisis.

Table I.- Average elemental contents (mmol/mol) in the inoceramid shells BID-1 (Bidart section) and MA-33 (Sopelana I section). CL: luminescent zones. NCL: non-luminescent zones. n: number of analyses.

Mg/Ca y Sr/Ca superiores que la muestra MA-33 (sección Sopelana I;  $\delta^{18}\text{O} = -5.18\text{‰PDB}$ ), completamente luminiscente. Contrariamente, esta última muestra exhibe contenidos en Fe/Ca, Mn/Ca y Na/Ca más elevados (ver (Gómez-Alday, 2002; Gómez-Alday y Elorza, 2003).

En definitiva, el comportamiento luminiscente de las CI y las evidencias geoquímicas indican que la sección Bidart presenta un menor grado de alteración que el resto de las secciones. Las CI de esta sección podrían presentar una señal geoquímica más próxima a la original y ser adecuadas para inferir conclusiones de tipo paleoambiental y quimioestratigráfico. A esta sección de Bidart le siguen, por orden de menor a mayor alteración, Sopelana II, Sopelana I y Zumaya.

### Conclusiones

Las conchas de inocerámidos (CI) del Maastrichtense inferior pertenecientes al Dominio del Arco Vasco (Cuenca Vasco-Cantábrica) responden a la CL según el grado de alteración diagenética sufrido. En general, las CI pertenecientes a las secciones Sopelana I y Zumaya se observan completamente luminiscentes, mientras que los ejemplares de la sección Bidart poseen amplias zonas no luminiscentes. Los espacios interprismáticos y en las líneas de crecimiento oscuras son las vías preferentes de acceso de los fluidos diagenéticos. En las CI parcialmente luminiscentes se produce una zonación característica. La completa luminiscencia de la microestructura coincide con los valores isotópicos del

oxígeno más ligeros y valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  enriquecidos en  $^{87}\text{Sr}$ . Desde un punto de vista paleoambiental y quimioestratigráfico, las conchas de Bidart pueden estar más próximas a la señal geoquímica e isotópica original del agua marina maastrichtense y las conchas de las secciones de Sopelana I y Zumaya se consideran como las más afectadas por la alteración diagenética. Estas observaciones confirman a la CL como una herramienta previa, rápida y eficaz para determinar secciones con diferentes grados diagenéticos.

### Agradecimientos

Este trabajo forma parte de la Tesis Doctoral de Gómez-Alday y se ha financiado por los proyectos de investigación UPV/EHU 130.310-EB0177/96 y UPV/EHU 130.310-EB034/99.

### Referencias

- Barrera, E. y Savin, S.M. (1999). *Geological Society of America, Special Paper*, 332, 245-282.
- Glover, E.D. (1977). *Cathodoluminescence, iron and manganese content and the early diagenesis of carbonates*. Ph. D. Dissertation, University of Wisconsin-Madison, 444 p.
- Gómez-Alday, J.J. (2002). *Inocerámidos (Bivalvia): Diagénesis e implicaciones paleoambientales. Maastrichtense inferior. Golfo de Vizcaya. País Vasco*. Tesis Doctoral, Univ. del País Vasco, 232 p.
- Gómez-Alday, J.J. y Elorza, J. (2003).

- Netherlands Journal of Geosciences*, 82, 282-301.
- Gómez-Alday, J.J., López, G. y Elorza, J. (2004). *Cretaceous Research*, 25, 649-668.
- Gómez-Alday, J.J. (2004a). *Geogaceta*, 37, 175-178.
- Howarth, R.J. y McArthur, J.M. (1997). *The Journal of Geology*, 105, 441-456.
- Jiménez-Berrosco, A. (2004). *Petrología y Geoquímica de Inocerámidos (Bivalvia) y roca encajante en facies de plataforma y cuenca profunda (Coniacense final-Santonense superior, Cuenca Vasco-Cantábrica): Contrastes diagenéticos e implicaciones paleoambientales*. Tesis Doctoral, Univ. del País Vasco, 439 p.
- Machel, H.G. (1983). *Geoscience Canada*, 12, 139-147.
- MacLeod, K.G. y Hoppe, K.A. (1992). *Geology*, 20, 117-120.
- MacLeod, K.G. y Huber, B.T. (1996). *Nature*, 380, 442-425.
- Marshall, C.R., Pirrie, D., Clarke, A., Nolan, C.P. y Sharman, J. (1997). *Leithaia*, 29, 203-212.
- Mitchell, L., Fallick, A.E. y Curry, G.B. (1994). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 111, 207-216
- Morrison, J.O. y Brand, U. (1986). *Geoscience Canada*, 13, 237-254
- Morse, J.W. y Mackenzie, F.T. (1990). En: *Developments in Sedimentology*, 48. Elsevier, 707 p.
- Urey, H.C., Lowenstam, H.A., Epstein, S. y Mckinney, C.R. (1951). *Geological Society of America, Bulletin*, 62, 399-416.