

# Alteración diagenética en conchas de rudistas caprotínidos del Complejo Urgoniano de la Punta del Castillo (Albiense inferior, Gorniz, Bizkaia)

*Diagenetic alteration in caprotinid rudist shells from the Urgonian Complex of El Castillo Cape (Lower Albian, Gorniz, Bizkaia)*

Regidor Higuera, I, y García Garmilla, F.

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Ap.644, 48080-Bilbao (Spain)  
npbrehi@lg.ehu.es, patxi.garmilla@ehu.es

## ABSTRACT

*The shallow marine carbonate platform sediments of El Castillo Cape (lower Albian, Gorniz, Bizkaia) bear rudists from the families Monopleuridae and Caprotinidae. The geochemical, isotopic and luminescent behavior of caprotinid shells allows to us to assure a different response to diagenetic processes in comparison with the monopleurid ones. A medium diagenetic degree for caprotinid shells is deduced from the constant cationic profiles, low Na<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> contents, high Mn<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> values, together with the homogenized distribution of cathodoluminescence in the shells. The degradation of the interprismatic organic matter opened ways for circulation of diagenetic fluids that precipitated early cements of syntaxial High Magnesian Calcite upon prismatic crystals. The isotopic results of C and O confirm that the shells of monopleurids have a greater resistance to the alteration than those of caprotinids.*

**Key words:** Diagenesis, Geochemistry, Cathodoluminescence, Caprotinid and Monopleurid shells, C and O stable isotopes, Urgonian Complex, Basque-Cantabrian Region.

*Geogaceta*, 39 (2006), 155-158  
ISSN: 0213683X

## Introducción y Metodología

En los últimos años los rudistas han despertado, a escala internacional, gran interés como fuente de información bioestratigráfica y paleoambiental (Fenerci-Masse y Masse, 2005). Además resultan útiles para obtener conclusiones sobre el grado diagenético alcanzado por las conchas y los sedimentos que las contienen (Regidor-Higuera, *in litt.*). En este contexto, el conocimiento del quimismo de sus conchas, intrínsecamente ligado a la arquitectura propia de cada familia y/o género, ayuda a comprender los mecanismos que modificaron la composición inicial y los procesos/vías de intercambio iónico que las afectaron. El objetivo actual es profundizar en la geoquímica de los rudistas pertenecientes al Complejo Urgoniano de la Punta del Castillo (Albiense inferior) en la sección de Gorniz (Bizkaia), en esta ocasión a través del estudio de las conchas de los caprotínidos.

Como complemento al estudio de las relaciones catiónicas, se han realizado análisis de isótopos estables de C y O de la concha y la roca encajante de caprotínidos y monopléuridos. Las observaciones con catodoluminiscencia (CL),

así como los análisis geoquímicos mediante microsonda electrónica fueron llevados a cabo siguiendo la metodología de trabajo descrita por Regidor-Higuera *et al.* (este volumen). El protocolo de isótopos estables es idéntico al empleado por Jiménez-Berrosco (2004).

## Descripción del transecto.

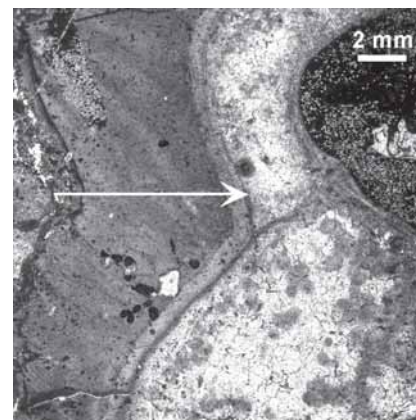
El transecto atraviesa por completo la concha de un caprotínido (Fig.1), presenta una longitud total de 8 mm y 536 puntos de análisis geoquímico, con un espaciado entre puntos consecutivos de 15 mm, dando lugar, de izquierda a derecha, a seis tramos (Fig.2A):

1) Dolomita (puntos 1-12). Encontramos dos fases distintas de dolomita: la fase 1, roja en CL y de aspecto sucio en luz transmitida y nícoles cruzados (XPL) que, en general, sirve de núcleo a la fase 2, más limpia en XPL y anaranjada en CL. Ambas fases se desarrollan en la micrita matricial, llegando a generar frentes activos de dolomitización en la periferia y fracturas de las conchas, así como en los «borings» que las afectan.

2) Periostracum (puntos 13-44). Es la capa más externa de la concha y raramen-

te fosiliza. Su carácter fibroso se aprecia en XPL. Presenta «borings» rellenos de micrita, y está atacado por la dolomita, mostrando una luminiscencia roja, casi «dull».

3) Micrita estilolítica (puntos 45-54). Está ligada a la estilolitización circunmedánea que afecta a toda la perife-



**Fig. 1.-** Sección transversal de una concha de caprotínido, con la situación del transecto estudiado (flecha).

*Fig. 1.- Transversal section of a caprotinid shell, showing the position of the studied transect (arrowed).*

Sectores	n	Mg/Ca mmol/mol	Sr/Ca mmol/mol	Na/Ca mmol/mol	Fe/Ca mmol/mol	Mn/Ca mmol/mol
Dolomita	11	702,75	0,24	0,80	1,14	2,51
Periostracum	33	9,79	0,43	0,93	1,53	0,76
Estilolito circum.	11	13,25	0,70	1,45	2,94	0,86
Miostrac ext y med	365	11,56	0,24	0,91	2,47	0,51
Miostrac int	96	14,39	0,46	1,97	2,02	0,21
Hipostracum	20	8,47	0,21	2,22	3,15	0,31

Tabla I.- Valores medios de las relaciones catiónicas en cada tramo del transecto expresadas en mmol/mol.

Table I.- Mmol/mol mean values of cationic ratios for each transect section.

ria del individuo. En este tramo la luminiscencia es ligeramente más intensa que en el sector anterior.

4) Miostracum externo y medio (puntos 55-420). Está muy afectado por la diagénesis, y muestra una luminiscencia amarilla-anaranjada, con mayor intensidad según una distribución en «glóbulos», coincidiendo con el entramado de los prismas originales. La parte más externa (puntos 55-70) presenta una disposición en prismas en sección longitudinal. Este sector está en contacto directo con el estilolito. También es posible observar los prismas en corte transversal, con cementos sintaxiales de calcita magnesiana.

5) Miostracum interno (puntos 421-516). Es el tramo mejor diferenciado texturalmente, ya que, a medida que nos acercamos al hipostracum, la textura original de la concha parece estar mejor conservada. La zona de contacto con el hipostracum presenta un marcado carácter prismático (puntos 471-516), además de una luminiscencia amarillo-anaranjada más intensa y homogénea que en el resto de la concha.

6) Hipostracum (puntos 517-536). Está comparativamente más desarrollado que el miostracum (Fig.1), a diferencia de lo que ocurre en los monopléuridos. La microestructura prismática original del hipostracum, en prismas sucios en PPL más gruesos que los del miostracum, quedó preservada tanto mejor cuanto más hacia los bordes limitantes con el miostracum o la micrita (Regidor-Higuera *et al.*, 2005).

### Geoquímica de la concha.

Los perfiles catiónicos obtenidos presentan trazados relativamente estables a lo largo de todo el transecto (Fig.2B), sugiriendo una fuerte homogeneización de la concha en respuesta a la diagénesis. Los valores medios de las relaciones catiónicas de cada sector (Tabla I) confirman el alto grado de afección diagenética.

En general, no se observan diferencias relevantes en los contenidos catiónicos de las diferentes microestructuras. El valor medio del  $Mg^{2+}$  presenta poca variabilidad, entre 8-14 mmol/mol, a excepción de la zona de la dolomita, a pesar de lo cual desarrolla una serie de máximos puntuales con valores en torno a 45 mmol/mol ( $10^4$  ppm), alcanzando en ocasiones 90 mmol/mol ( $2 \times 10^4$  ppm). Este hecho nos habla de la existencia de una calcita alta en magnesio (HMC), que corresponde a la calcita sintaxial que se desarrolla sobre los prismas del miostracum. Sin embargo, a pesar de ser bajo, el valor medio del  $Sr^{2+}$  es más alto en el periostracum y miostracum interno que en el resto de las estructuras. En detalle, los perfiles de Sr/Ca y Na/Ca insinúan todavía ciertas variaciones en dientes de sierra, lo que podría denotar una muy leve preservación del efecto químico vital. Comparando estos valores con sus equivalentes en rudistas menos diagenetizados (monopléurido I, Regidor-Higuera *et al.*, este volumen), queda en evidencia que existe una mayor afección diagenética en el caprotínido. Los perfiles de  $Fe^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  exhiben un comportamiento común en todas las microestructuras, y resultan coherentes con la luminiscencia general de la concha.

Si comparamos los valores obtenidos con los de rudistas de otros dominios de la Cuenca Vasco-Cantábrica, vemos que son similares a los de los caprotínidos del Aptiense-Albiense de Ereño (Bizkaia), y los caprotínidos del Aptiense medio-Cenomaniense inferior de Urdax (Navarra) (Damas-Mollá *et al.*, 2004, 2005). No obstante, los valores de  $Sr^{2+}$  y  $Na^+$  son sensiblemente inferiores, hasta en un 70%, con relación a los radiolítidos de Gredilla de Sedano (Plataforma Norcastellana, Burgos), que son los menos diagenetizados de cuantos hemos estudiado (Regidor-Higuera *et al.*, 2003, 2004). Así mismo, los valores de  $Fe^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  obtenidos en la Punta del Castillo

son un 75-90% mayores que los de los rudistas de Gredilla de Sedano, por lo que resulta obvio que estos últimos han conservado en gran medida su composición original y pueden ser tomados como referencia de un bajo grado diagenético (Regidor-Higuera *et al.*, 2004).

Las figuras 2C y 2D muestran la proyección de los valores de  $Sr^{2+}$  frente a  $Mg^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  para el total de puntos analizados. En la figura 2C se observa con claridad cómo la totalidad de los puntos se ajustan a la línea de regresión de las calcitas abióticas definida por Carpenter y Lohmann (1992). El bajo grado de dispersión de los puntos da una idea de la fuerte homogeneización sufrida. En la figura 2D se define el campo de estabilidad para la calcita en conchas de bivalvos marinos actuales (Al-Aasm y Veizer, 1986). La inmensa mayoría de los puntos de análisis caen fuera de dicho campo. Estos resultados nos confirman el elevado grado de alteración diagenética en la concha analizada.

### Análisis isotópicos de C y O.

Los valores de isótopos estables de C y O han resultado ser de probada utilidad a la hora de conocer los ambientes diagenéticos que afectan tanto a los sedimentos como a las partículas que contienen. En la figura 3 se presenta la distribución de los valores isotópicos de  $\delta^{18}O$  vs  $\delta^{13}C$  determinados en conchas de monopléuridos y caprotínidos de la Punta del Castillo, así como en sus respectivas rocas encajantes.

Los resultados isotópicos de  $\delta^{18}O$  están situados fuera del campo de estabilidad de la LMC, definida por Morrison y Brand (1986), del mismo modo que ocurre con las conchas de inocerámidos que estudiaron Elorza y García-Garmilla (1996) y Jiménez-Berrococo (2004). En conjunto, los valores de las conchas son ligeramente más pesados que los de sus respectivas rocas encajantes. También se advierte que los valores de los monopléuridos se acercan más al campo de estabilidad de la LMC, posiblemente debido al carácter más compacto de sus conchas, que minimiza la agresión de los fluidos diagenéticos. En cambio, la degradación de la materia orgánica interprismática (MOI) de la concha de los caprotínidos favorece una penetración más efectiva de los fluidos intersticiales, lo que modifica en mayor medida la señal isotópica original. También los hipostraca de los caprotínidos, fuertemente recristalizados, arrojan valores aún más negativos de  $\delta^{18}O$ , lo que sugiere un ma-



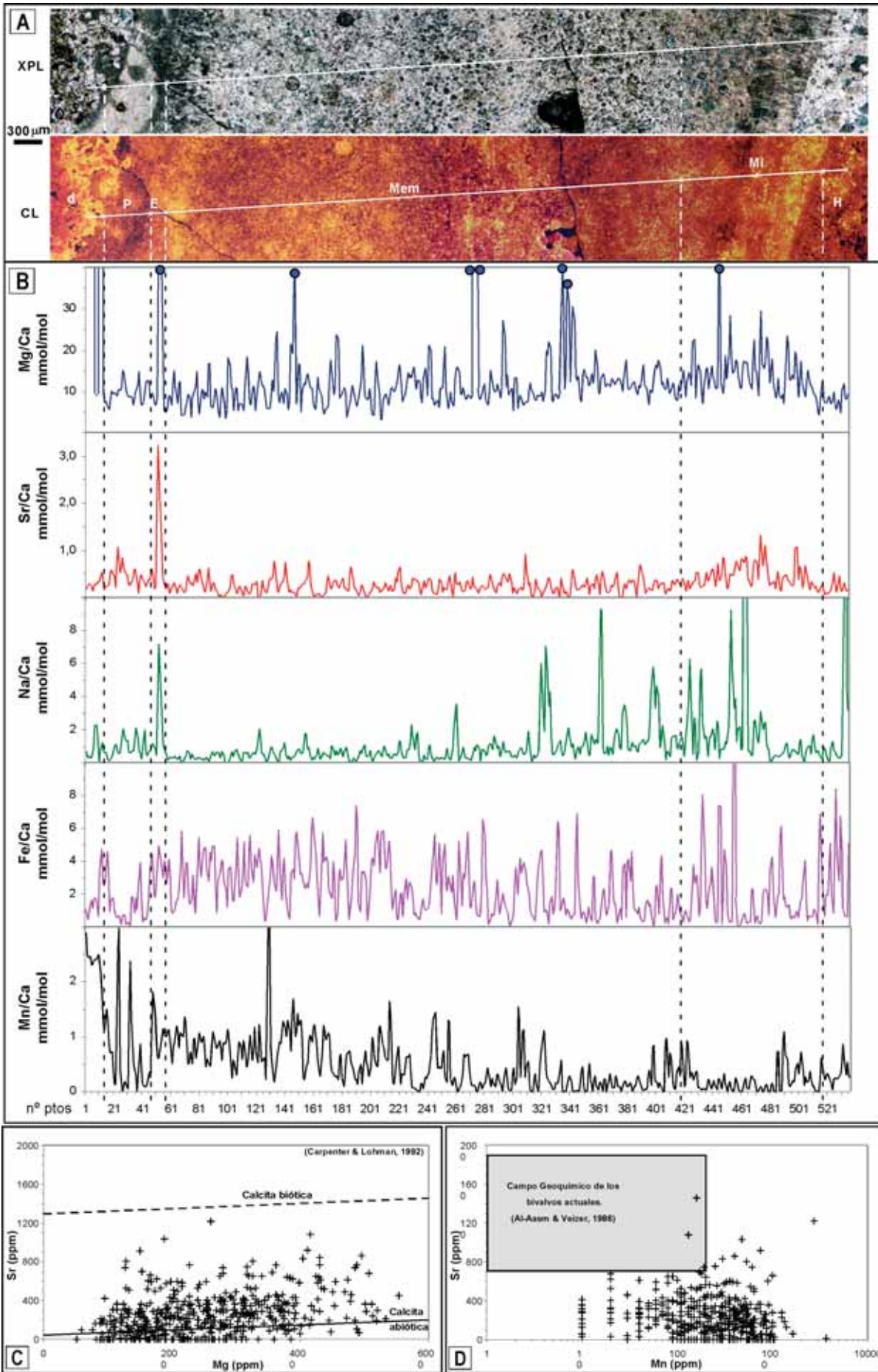


Fig. 2.- A) Transect through a caprotinid shell (XPL, CL); dolomite (d), periostracum (P), estiolito circundánico (E) miostracum externo y medio (Mem), miostracum interno (MI), hipostracum (H). B) Relaciones catiónicas a través del transecto. C) Valores de  $Sr^{2+}$  frente a  $Mg^{2+}$  frente a la calcita biótica y abiótica. D) Valores de  $Sr^{2+}$  frente a  $Mn^{2+}$  en el transecto proyectados frente al campo geoquímico de los bivalvos actuales.

Fig. 2.- A) Transect through a caprotinid shell (XPL, CL); dolomite (d), periostracum (P), outer and middle miostracum (Mem), inner miostracum (MI) and hipostracum (H). B) Cationic ratios through the transect. C)  $Sr^{2+}$  vs  $Mg^{2+}$  values of the studied transect plotted against the regression lines of biotic and abiotic calcite. D)  $Sr^{2+}$  vs  $Mn^{2+}$  values of the studied transect plotted against the geochemical field of extant marine bivalves.

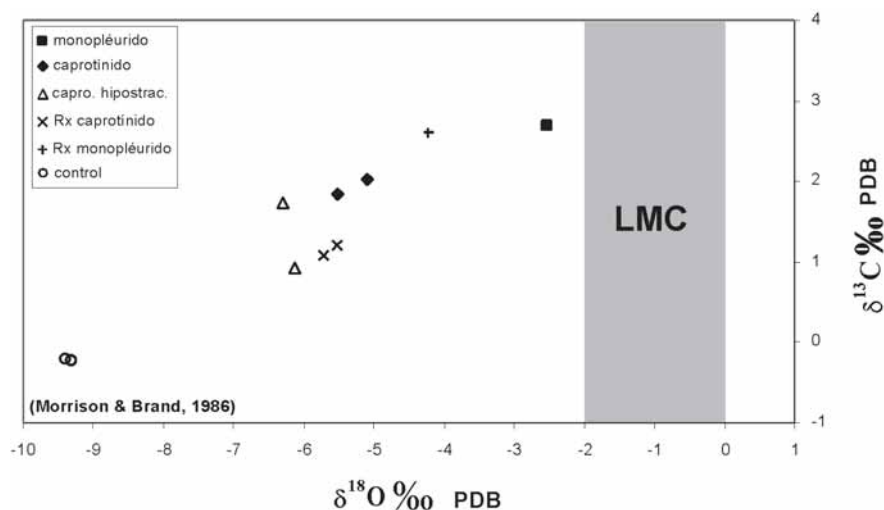


Fig. 3.- Diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$  para las conchas de caprotínidos (miostracum e hipostracum), monopléuridos (miostracum) y roca encajante. Se han incluido los análisis isotópicos de los cristales de calcita recogidos en venas tardías. LMC indica el campo de estabilidad de la calcita baja magnesio.

Fig. 3.-  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$  diagram for the shells of caprotinids (miostracum and hipostracum), monopléurids (miostracum) and host rock. Isotopic values of calcite crystals in late veins are also included. LMC represents the stability field of low magnesium calcite.

yor efecto del agua dulce sobre las conchas, dentro de un dominio freático, quizás relativamente tardío. Un buen control de las medidas isotópicas lo dan los valores obtenidos para la calcita tardía que rellena las venas, que son fuertemente negativos y se diferencian notablemente de los demás.

### Conclusiones

Las asociaciones de rudistas mejor representadas en el complejo de la Punta del Castillo son las constituidas por «bouquets» o «thickets» de cientos de monopléuridos rodeados por colonias de caprotínidos. El hecho de que ambos coexistieran en asociaciones faunísticas dentro del mismo paleoambiente los convierte en candidatos idóneos para comparar los efectos de la diagénesis sobre sus conchas.

A igualdad de grado diagenético, las conchas de caprotínidos han debido sufrir una mayor afección que las de monopléuridos, tanto química como texturalmente. En efecto, la destrucción de la MOI abrió vías de circulación para fluidos diagenéticos que precipitaron cementos tempranos de HMC sintaxiales con los cristales prismáticos. Por ello, la descomposición de la MOI debió ser bastante temprana y siempre anterior a la cementación marina. La recristalización

de los hipostraca, que generó una barrera cristalina compacta, restringió de manera eficaz la circulación de los fluidos diagenéticos más tardíos. Ello explicaría la comparativamente mejor preservación del quimismo original en el miostracum interno.

Los resultados isotópicos de C y O confirman una mayor resistencia a la alteración diagenética por parte de las conchas de monopléuridos, más compactas y resistentes al paso de los fluidos diagenéticos que las de caprotínidos. También se aprecia una mayor modificación isotópica en los hipostraca en comparación con los miostraca. Con toda probabilidad, la recristalización parcial del aragonito original ha debido ser responsable de este comportamiento diferencial. En cualquier caso, el grado diagenético que afectó a las conchas de caprotínidos de la Punta del Castillo pudo estar condicionado no sólo por la diagenesis regional, sino también por la propia microestructura de la concha, claramente inestable y proclive a fenómenos de cementación y neomorfismo tempranos.

### Agradecimientos

Al profesor Jean-Luc Devidal, de la Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, Francia), por su ayuda en los

análisis de microsonda electrónica. Al doctor Clemente Recio, del Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca, por su inestimable colaboración en los análisis isotópicos. Al Gobierno Vasco por la concesión de una Beca Pre-Doctoral al primer firmante, dentro del Programa de Formación de Investigadores. Este trabajo ha sido financiado a través del Proyecto de Investigación 1/MCYT 00130.310-15226/2003 (BTE2003-00733) (Ministerio de Ciencia y Tecnología) y 9/UPV 00130.310-14596/2002 (Universidad del País Vasco).

### Referencias

- Al-Aasm, I. y Veizer, J. (1986). *Journal of Sedimentary Petrology*, 56, 138-152.
- Carpenter, S. y Lohmann, K. (1992). *Geochimical and Cosmochimical Acta*, 56, 1837-1849.
- Damas Mollá, L., Aramburu Artano, A. y García-Garmilla, F. (2004). *Geogaceta*, 36, 163-166.
- Damas Mollá, L., Aramburu Artano, A. y García-Garmilla, F. (2005). *Geogaceta*, 37, 167-170.
- Elorza, J. y García-Garmilla, F. (1996). *Cretaceous Research*, 17, 479-503.
- Fenerci-Masse, M. y Masse, J.P. (2005). En: *7th International Congress on Rudists*, Abstracts Book, 28.
- Jiménez-Berrosoco, A. (2004). *Petrología y geoquímica de Inocerámidos (Bivalvia) y roca encajante en facies de plataforma y cuenca profunda (Coniaciense final-Santonense superior, Cuenca Vasco-Cantábrica): contrastes diagenéticos e implicaciones paleoambientales*. Tesis Doctoral, UPV/EHU, 459 p.
- Morrison, J. y Brand, U. (1986). *Chemical Geology*, 72, 235-248.
- 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.
- Regidor-Higuera, I., Aramburu Artano, A. y García-Garmilla, F. (2005). *Geogaceta*, 37, 163-166
- Regidor-Higuera, I. y García-Garmilla, F. (in litt.). Cretaceous rudists and carbonate platforms: environmental feedback, *SEPM Special Publication*.