

Microestructuras, luminiscencia y geoquímica en *Crassostrea* sp. de la Formación Zufía, Navarra (Albiense superior-Cenomaniense inferior). Parte I

Microstructures, luminescence and geochemical behaviour in Crassostrea sp. of the Zufia Formation, Navarra (Upper Albian-Lower Cenomanian). Part I

R. Higuera-Ruiz ^(*) y J. Elorza

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, Apdo. 644; 48080 Bilbao^(*) npbhirur@lg.ehu.es

ABSTRACT

Shells of the oyster Crassostrea sp. from the Zufia Formation, deposited in a strongly subsiding basin at the end of the Albian, show the same microstructures than recent and fossil Crassostrea sp., deposited in other less subsiding areas; the best preserved microstructure is the regular foliated (RF), while the most altered one is the complex cross foliated (CCF); the external regular simple prismatic (RSP) microstructure, however, shows different degrees of alteration. Both daily-tidal (La) and seasonal (Lb) growth lines can be seen in the RF microstructure. The CCF and RSP ones show, in the best preserved areas, daily-tidal growth lines. Our trace element analyses, carried out at a fine-scaled resolution along a sclerochronological transect in the condrophore area of the shell, indicate sinusoidal patterns for the Mg/Ca and Sr/Ca ratios. Interestingly, such patterns follow that of the growth lines and, thus, they provide seasonal information. Accordingly, an age of more than 3 years has been assigned to a selected sample. The Na/Ca ratio progressively decreases with the life of the oyster. The Fe/Ca and Mn/Ca ratios are both higher in the luminescent Lb seasonal growth lines.

Key words: *Crassostrea sp., diagenesis, Albian-Cenomanian, Fm. Zufía, Navarra.*

*Geogaceta, 40 (2006), 199-202
ISSN: 0213683X*

Introducción

En una primera etapa, a partir de ostras *Crassostrea* sp. pertenecientes a la Formación Suances Albiense superior-Cenomaniense inferior (Cantabria), se han identificado los diferentes tipos de microestructuras preservadas y determinado la respuesta geoquímica producida por una diagénesis temprana de poca intensidad, además de detectar una estacionalidad marcada por las líneas de crecimiento (Higuera-Ruiz y Elorza, 2005; 2006a). El presente trabajo, basado en las ostras *Crassostrea* sp. recogidas en la más intensamente diagenetizada Formación Zufía, Navarra (Albiense Superior-Cenomaniense inferior), pretende evaluar el grado de preservación de las microestructuras reconocidas, la composición y evolución geoquímica a lo largo del periodo vital y su relación con la luminiscencia emitida. El objetivo final será caracterizar procesos diagenéticos de una mayor intensidad registrados en *Crassostrea* sp. además de evaluar el grado de persistencia de la señal paleoambiental.

Contexto geológico

La Formación Zufía definida por García-Mondejar (1982), aflora en las cercanías del

diapiro de Estella (Fig. 1A). La edad de la Formación es Albiense Superior-Cenomaniense inferior y está constituida principalmente por lutitas y limolitas, además de presentar intercalaciones de areniscas y calizas típicas de una zona marina somera (López-Horgue *et al.*, 1999). La intercalación inferior de caliza objeto de nuestro estudio (Unidad 2, nivel 2a de López-Horgue *et al.*, 1999), constituye un cuerpo con morfología lenticular de unos tres metros de potencia máxima, donde aparecen gran cantidad de valvas desarticuladas y fragmentos de *Crassostrea*, además de colonias de corales, gasterópodos, braquiópodos y *Pycnodontes* con coloraciones oscuras (Figs. 1B-C). En ocasiones, los ejemplares de *Crassostrea* sp. se encuentran fijados a los corales con síntomas de recristalización. Las muestras seleccionadas pertenecen a un «floatstone» de ostreidos y corales en una matriz tipo «wackestone» rica en bioclastos y óxidos de Fe.

Metodología

Diez ejemplares de *Crassostrea* sp. han sido seccionados en la dirección longitudinal según el eje de crecimiento y confeccionado 20 láminas delgadas. Las

observaciones por catodoluminiscencia (CL) se realizaron en un microscopio Olympus BH-2, con un equipo Technosyn Cold Cathode Luminescence 8200 MKII. En el condróforo de un ejemplar de *Crassostrea* sp. (Figs. 1D-E), se ha realizado un transecto de 8,08 mm, 539 análisis y espaciado de 15 micras, por medio de una microsonda electrónica CAMECA SX 100 (Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrant, Francia). Los cationes analizados: Mg, Sr, Na, Fe, Mn y Ca, han sido normalizados respecto a este último elemento (mmol/mol). El análisis ultraestructural ha sido realizado con un microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), modelo JEOL JSM-T.

Microestructuras preservadas

Se han reconocido tres microestructuras calcíticas: Regular simple prismática (RSP), Regular foliada (RF) y Folíada cruzada compleja (CCF)

Microestructura RSP: Se observa en la cicatriz del músculo aductor y en la superficie externa de la concha. La primera aparece tan sólo como relictos, ya que presentaba una composición original aragonítica que

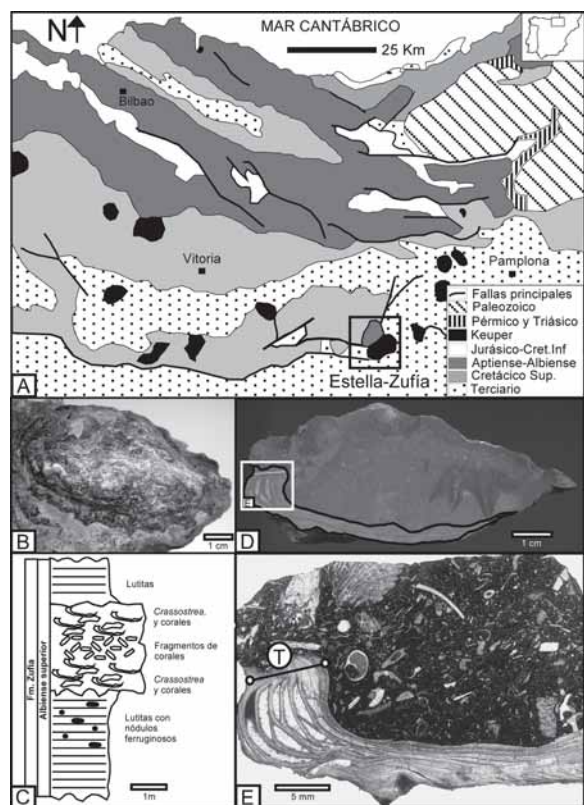


Fig. 1.- A) Mapa geológico. B) *Crassostrea* sp. C) Nivel de ejemplares de *Crassostrea* sp. D) Corte longitudinal. E) Localización del transecto geoquímico (T).

Fig. 1.- A) Geological map. B) *Crassostrea* sp. C) Bed with *Crassostrea* sp. remains. D) Longitudinal section. E) Geochemical transect location (T).

recristalizó, dando lugar a una calcita con luminiscencia desigual, de grano grueso y con cristales de límites irregulares. La segunda se localiza en el contacto de la superficie externa de ambas valvas con la roca (Figs. 2A-H), y ocasionalmente dispersa en la misma debido a su desmembración del resto de la concha. Se compone de unidades prismáticas columnares, cuya longitud máxima supera las 100 micras en la valva derecha. Su anchura varía desde 2-4 micras y se trata de unidades adyacentes y paralelas entre sí, que excepcionalmente muestran síntomas de neomorfismo agradacional, dando lugar a un aumento del tamaño de cristal. Son detectables líneas de crecimiento oscuras (**La**) que cortan perpendicularmente a los prismas, y cuyo espaciado varía entre 6-8 micras. La RSP presenta una luminiscencia desde rojo a amarillo medio o intenso (Figs. 2D, F, H).

Microestructura RF: Compuesta por multitud de lamelas alargadas, paralelas entre sí y de pequeño espesor (Figs. 2A, C-H), que conforman el armazón de la concha, al ocupar la mayor parte de la misma salvo en la zona más externa protegida por la RSP. En la RF se detecta la presencia de dos tipos (**La** y **Lb**) de líneas oscuras con luz normal; líneas (**La**) de pequeño espesor (1-2 micras), y con estrecho espaciado entre sí (10-15 micras), que aparecen definiendo alternancias de zonas de 150-200 micras de espesor y delimitadas por tonos claros y oscuros (Fig. 2G). Líneas (**Lb**) de mayor espesor (30-40 micras), se manifiestan en escaso número, máximo de 10-12 por concha

(Fig. 3). La RF no es luminiscente o bien presenta una luminiscencia roja de baja intensidad. Las líneas (**La**) tampoco son luminiscentes, mientras que las (**Lb**) de mayor desarrollo ofrecen una luminiscencia roja intensa. En algunos casos queda intensamente afectada por «borings» (Fig. 2C).

Microestructura CCF: Responde a la denominada «chalk», es una microestructura muy porosa, y propicia para la interacción de fluidos. Sus unidades fundamentales son los «blades» y los «leaflets», todos ellos forman un entramado claramente diferenciado de la microestructura RF (Figs. 2A-B-E-F). Se pueden reconocer en otros ejemplares fósiles (Higuera-Ruiz y Elorza, 2005) y en actuales de *Crassostrea virginica* (Carriker *et al.*, 1980) y *Crassostrea gigas* (Higuera-Ruiz y Elorza, 2004, 2006b). En la CCF se observan también líneas oscuras con espesor de 2-5 micras y espaciado variable (10-15 micras), equivalentes a las (**La**), que presentan una orientación aproximadamente paralela a la de la superficie externa de la concha y son cortadas por los «blades». Parece que existe cierta continuidad entre las directrices de crecimiento de la CCF y la RF, tal y como se observa en sus contactos graduales realizados a diferentes ángulos. La CCF muestra, en su conjunto, una luminiscencia roja intensa, aunque los «blades» son unidades no luminiscentes dentro de la microestructura, contrariamente a las líneas oscuras que ofrecen una luminiscencia roja

apagada. En ocasiones, se producen fracturas debido a procesos tardíos, que cortan a todas las microestructuras y que son rellenadas por calcita luminiscente (Figs. 2E-F).

Respuesta luminiscente y perfil esclerocronológico

Los perfiles que dibujan los ratios molares obtenidos permiten diferenciar tres zonas en el transecto (T), realizado desde la parte más antigua a la más moderna de la concha. Z1: desde el punto 1 al punto 230; Z2: desde el 231 al 415 y Z3: desde el 416 al 539, además de ofrecer dos tendencias de trazado diferenciadas (Fig. 3).

a) **Perfiles molares con tendencias sinusoidales: Mg/Ca y Sr/Ca.** El ratio molar Mg/Ca define un perfil claramente sinusoidal en las Z1 y Z2, con tres grupos (*m*) de valores mínimos inferiores a 4 mmol/mol, y dos (*M*) de máximos superiores a 8 mmol/mol. La Z3 dibuja un perfil más apretado entre valores máximos y mínimos, concentrándose además en esta zona los valores más altos (>12 mmol/mol). Los mínimos parecen relacionarse con la presencia de las líneas (**Lb**), con luminiscencia roja intensa. El ratio molar Sr/Ca define un perfil sinusoidal, que en Z1 muestra una correlación negativa con los valores de Mg/Ca y en Z2 y Z3 una correlación positiva. Los mínimos están definidos por valores cercanos a inferiores a 0,8 mmol/mol, y los máximos superiores a 1,3 mmol/mol. Las Z1 y Z3 presentan una media similar, próxima a 1,1 mmol/mol, mientras que la Z2 mantiene una media ligeramente superior (1,2 mmol/mol). b) **Perfiles molares con tendencias ligeramente sinusoidales: Na/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca.** El ratio molar Na/Ca presenta en Z1 una correlación positiva con los valores de Mg/Ca, mostrando un máximo central con valores superiores a 4 mmol/mol y dos grupos de valores mínimos inferiores a 2 mmol/mol, que coinciden con los valores medios de las Z2 y Z3. Se detecta, además, una tendencia general de disminución en el ratio Na/Ca a medida que avanza hacia el fin del transecto, definida por una ecuación de la recta: $y = -0,0028x + 2,835$. El ratio molar Fe/Ca exhibe los valores máximos en la zona Z3, con una media de 2,5 mmol/mol, la Z1 ofrece una media de 1,4 mmol/mol y la Z2 de 1,0 mmol/mol. Los picos en los máximos de Fe/Ca coinciden con la presencia de líneas (**Lb**) con luminiscencia roja intensa y con valores mínimos en el ratio Mg/Ca. El ratio molar Mn/Ca mantiene una correlación positiva con el Fe/Ca; los valores máximos son similares en la zona Z1 y en la Z3, con una media de 0,3 mmol/mol. La zona Z2, disminuye a valores medios de 0,2 mmol/mol. Al igual que en el ratio Fe/Ca, los picos máximos coinciden con la presencia de

líneas oscuras luminiscentes, y con los valores mínimos en el ratio Mg/Ca.

Discusión

Grado de preservación de las microestructuras

La experiencia previa tanto en ejemplares de *Crassostrea* actuales como fósiles afectados por un grado diagenético menor, nos permite comparar la respuesta de las diferentes microestructuras ante unas condiciones físico-químicas más agresivas. En los ejemplares de *Crassostrea* sp. de la Formación Zufía es posible reconocer las microestructuras originales, siendo la RF la mejor preservada, seguida por la RSP externa. En ambos tipos se conservan las líneas de crecimiento originales (*La*), con un espaciado de 10-15 micras, habituales en ejemplares actuales de *Crassostrea gigas* y que marcan un periodo de formación diario o mareal (Higuera-Ruiz y Elorza, 2006b). La CCF es la que presenta un mayor grado de recristalización, confirmada por una clara respuesta luminiscente. Es destacable un tránsito gradual entre la microestructura RF y CCF en algunas zonas, lo cual podría aportar evidencias sobre el origen de los depósitos de «chalk» en ostras actuales, de génesis controvertida (Carriker, 1996; Malchus, 1998). Aparentemente, los cristales de la RF previamente biosegregados sirven como núcleos para la posterior secreción de nuevos cristales «blades» que cambian de orientación a medida que el manto encargado de la secreción forma diversos pliegues. Las líneas oscuras observadas en la «chalk» presentan un cierto paralelismo con las registradas en la RSP y RF, indicando que son las mismas líneas de crecimiento *La*, más o menos marcadas, dependiendo de las condiciones ambientales que dieron lugar a su formación (Richardson *et al.*,

1980). Las líneas de crecimiento *Lb*, oscuras, de mayor espesor que las *La*, y con luminiscencia roja, sólo se observan en la RF. Los grupos de valores mínimos en Mg/Ca pueden estar relacionados con periodos invernales de ralentización o cese del crecimiento, y han sido ya observadas en ejemplares fósiles de *Crassostrea* sp. con un menor grado diagenético, y en ejemplares actuales de *Crassostrea gigas* donde coinciden con la presencia líneas *Lb*. Las líneas *Lb* que coinciden con valores elevados en los ratios Fe/Ca y Mn/Ca (Fig. 3) deben ser tomadas con cautela para establecer conclusiones paleoambientales. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el ejemplar de *Crassostrea* sp. analizado petrográficamente y geoquímicamente, correspondería con un

individuo adulto, de una edad superior a los 3 años, y con una velocidad de crecimiento media de 2,1 cm/año, similar a la que presentan ejemplares actuales de *Crassostrea gigas* estudiados en la costa cantábrica.

Grado de preservación de la señal geoquímica original

El carbonato cálcico biosegregado, se considera alterado diagenéticamente si es luminiscente y geoquímicamente ofrece bajos contenidos de Sr y Na y altos de Fe y Mn, (Brand y Veizer, 1980). En nuestro caso, y a pesar de la intensa diagénesis sufrida, la RF todavía preserva cierta señal geoquímica paleoambiental. Los valores del ratio molar Mg/Ca son inferiores a los encontrados en *Crassostrea gigas* actua-

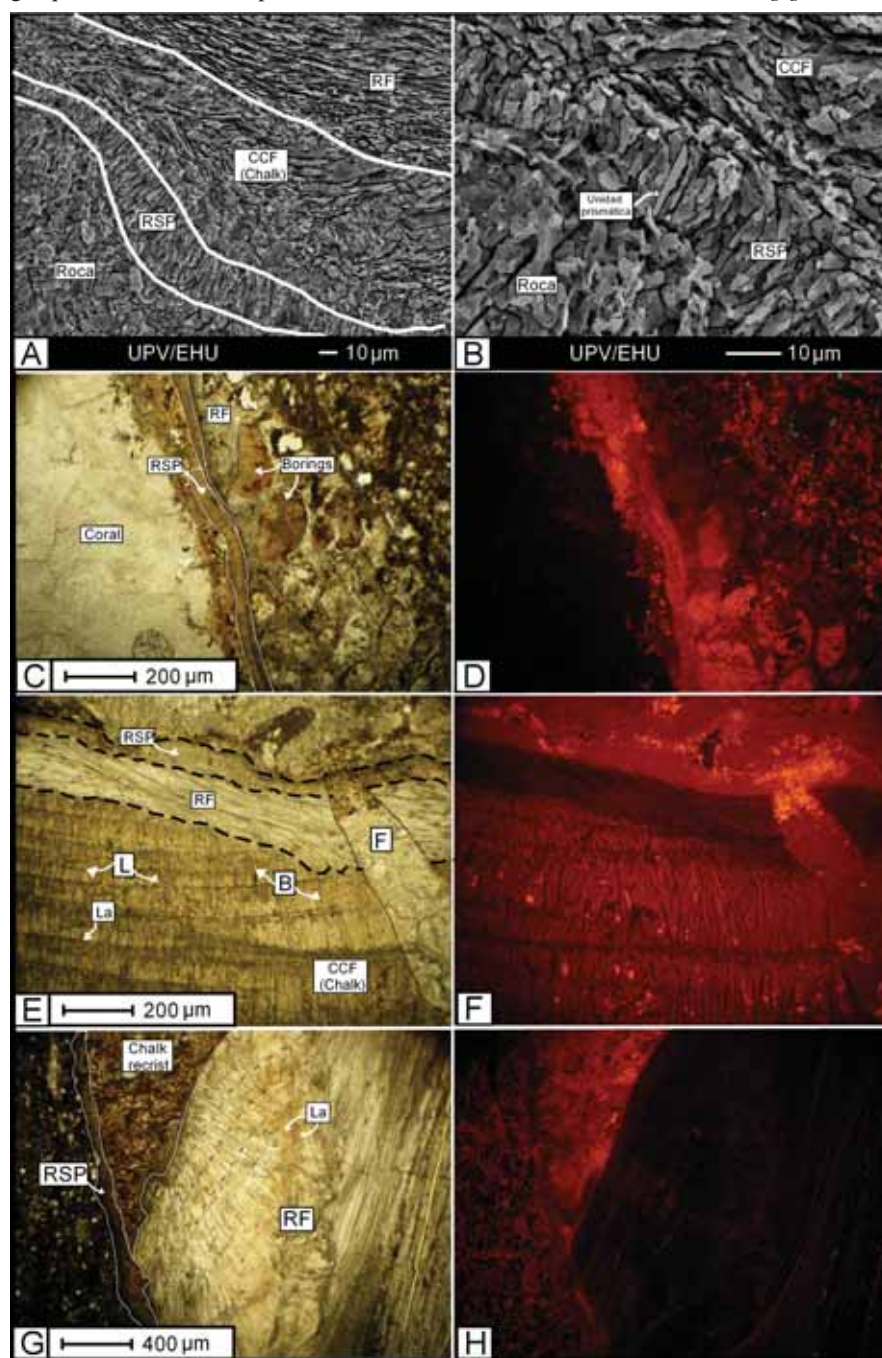


Fig. 2.- Microestructuras A) Regular simple prismática (RSP) y Regular foliada (RF). B) Detalle de A. C) RSP y RF intensamente bioturbada. D) Fotomicrografía C en catodoluminiscencia (CL). E) RSP, RF y Chalk. Situación de «blades» (B), «leaflets» (L), líneas de crecimiento b (*Lb*) y fractura F. F) Fotomicrografía E en CL. G) RSP, RF, Chalk recristalizada (Chalk recryst.) y *Lb*. H) Fotomicrografía G en CL.

Fig. 2.- Microstructures A) Regular simple prismatic (RSP), Foliada cruzada compleja (CCF) and Regular foliated (RF). B) Detail of A. C) RSP and RF strongly bioturbated. D) Cathodoluminescence photomicrograph of C. E) RSP, RF and Chalk. Position of blades (B), leaflets (L), growth lines b (*Lb*) and fracture F. F) CL photomicrograph of E. G) RSP, RF, recrystallized Chalk (Chalk recryst.) and *Lb*. H) CL photomicrograph of G.

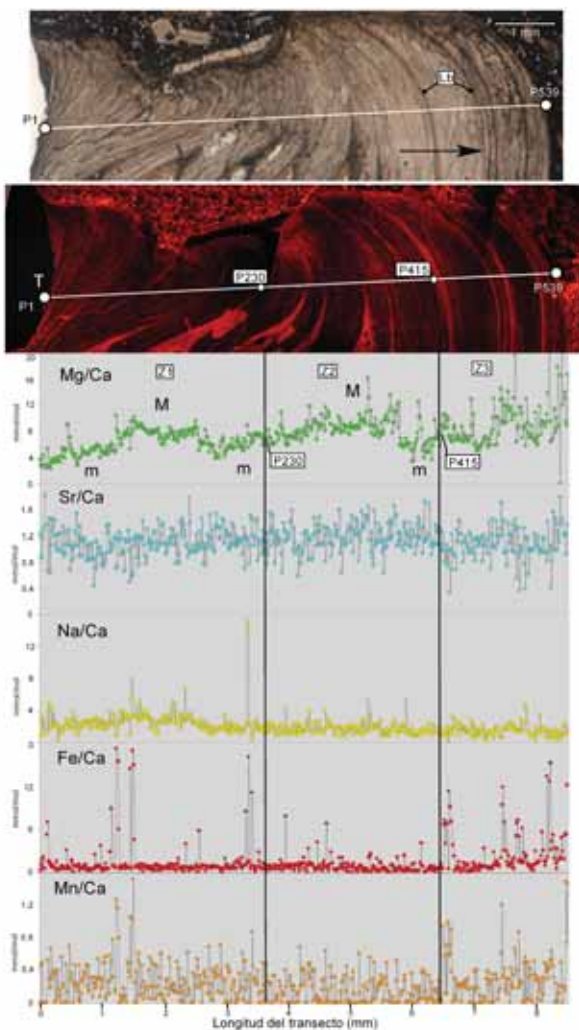


Fig. 3.- Transecto geoquímico (T) (P1-P539). Lb: Líneas b. Perfiles Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca. Z1, Z2 y Z3: zonas uno, dos y tres. M: valores máximos, m: valores mínimos.

Fig. 3.- Geochemical transect (T) (P1-P539). Lb: b lines. Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca profiles. Z1, Z2 and Z3: one, two and three zones. M: maximum values, m: minimum values.

les, aunque similares a los ejemplares de zonas con menor grado diagenético. Además, se observa una tendencia sinusoidal en los perfiles geoquímicos debida a cambios estacionales de temperatura a lo largo del año. Los valores del ratio Sr/Ca son similares a los obtenidos en *Crassostrea gigas* actuales y fósiles, lo cual confirma una mayor resistencia a la alteración diagenética de esta microestructura. El contenido en el ratio molar Na/Ca es mucho menor que el determinado en ostras actuales y fósiles de menor grado diagenético, indicando una pérdida de Na por incorporación a los fluidos intersticiales durante el avance de la diagénesis. La realización del transecto (T), de alta resolución espacial, ha posibilitado identificar una ligera tendencia de disminución de Na/Ca a medida que avanza la vida de la ostra, detectada también en secciones de *Crassostrea gigas* actuales y fósiles. Los ratios molares Fe/Ca y Mn/Ca muestran valores claramente superiores a los de las ostras *Crassostrea* sp. sometidas a menor grado diagenético en la Cuenca Vasco-Cantábrica, lo que es claramente compatible con los modelos de enriqueci-

miento de Fe y Mn en los fluidos por el avance de la diagénesis, en función de los cambios de Eh-fo₂ del sistema. Los máximos de Fe/Ca y Mn/Ca se observan en las líneas oscuras luminiscentes. El mayor contenido inicial de materia orgánica en estas zonas, y su rápida disolución, las convierte en vías preferentes para el avance de los fluidos diagenéticos. Este tipo de comportamiento se ha observado también en ejemplares de *Crassostrea* sp. de zonas menos afectadas diagenéticamente de la Cuenca Vasco-Cantábrica.

Conclusiones

Las ostras *Crassostrea* sp. de la Formación Zuffa (Albiense superior-Cenomaniense inferior) han sido afectadas por una diagénesis severa. A pesar de ello, se reconocen las mismas microestructuras que en las ostras *Crassostrea gigas* actuales y fósiles de zonas menos diagenetizadas (Formación Suances). La microestructura Foliada cruzada compleja (CCF), con una luminiscencia roja intensa, ofrece los mayores síntomas de alteración diagenética, y, en menor medida la

Regular simple prismática (RSP). La microestructura Regular Foliada (RF) es la mejor preservada, donde son visibles las líneas de crecimiento, tanto anuales-estacionales como diarias-mareales. En la RSP y CCF se detectan las líneas diarias-mareales. La interpretación conjunta del transecto geoquímico de alta resolución espacial (8,08 mm, 539 análisis y espaciado de 15 micras), y las líneas de crecimiento, ha permitido asignar al ejemplar seleccionado una edad superior a tres años; la determinación de las líneas diarias-mareales, apoyadas con los perfiles de Mg/Ca y Sr/Ca, es la herramienta capaz de obtener datos a escala diaria de las variaciones paleoambientales durante el periodo vital de la ostra.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de R. Higuera-Ruiz y ha sido financiado por los proyectos de investigación GIU05/48 y BTE2003-00733. Agradecemos a los Drs. Lopez-Horgue e Iriarte la ayuda recibida.

Referencias

- Brand, U. y Veizer, J. (1980). *Journal of Sedimentary Petrology*, 50, 1219-1236.
- Carriker, M.R., Palmer, R.E. y Prezant, R.S. (1980). *Proceedings of the National Shellfisheries Association*, 70, 139-183.
- Carriker, M.R. (1996). En: *The Eastern Oyster: Crassostrea virginica* (V.S. Kennedy, R.I.E. Newell y A.F. Eble, Eds.). Maryland Sea Grant College, University of Maryland, 138-141.
- García-Mondejar, J. (1982). En: *El Cretácico de España*. Univ. Complutense de Madrid, 63-84.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2004). *Geogaceta*, 36, 147-150.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2005). *Geogaceta*, 38, 111-114.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2006a). *Geogaceta*, 39, 159-162.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2006b). *Revista de la Sociedad Española de Geología* (en prensa).
- López-Horgue, M.A., Owen, H.G., Rodríguez-Lázaro, J., Orue-Etxebarria, X., Fernández-Mendiola, P.A. y García-Mondejar, J. (1999). *Cretaceous Research*, 20, 369-402.
- Malchus, N. (1998). En: *Bivalves: an eon of evolution* (P.A. Johnston y J.W. Haggart, Eds.). University of Calgary Press, 393-401.
- Richardson, C.A., Crisp, D.J. y Runham, N.W. (1980). *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 210, 513-531.