

Contenidos de CaCO₃ en los pares marga-caliza del Maastrichtiense y Daniense en Sopelana, Arco Vasco: facies grises frente a facies rojas

Contents of CaCO₃ in the couplets marl-limestone of the Maastrichtian and the Danian at the Sopelana, Basque Arc: grey facies versus red facies

J. Santander, A. Sopelana, J.A. Ramírez-Rodríguez, I. García-Peregrina, J. Castaños, A. Díez-López, O. Perdígón y J. Elorza

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

ABSTRACT

The Sopelana sea-cliff section exposes a continuous marl-limestone alternation from the Lower Maastrichtian to the Danian, in the deep Basque Arc domain. The high-resolution analysis (% CaCO₃) of the Lower-Upper Maastrichtian couplets confirms a simple and regular layout versus a more complex behaviour of the Danian couplets. The marl and limestone mean values of the Upper Maastrichtian point out a continental debris enrichment. The early entry of deep, cold, oxygenated water produces a gradual (grey/ yellow-greenish/ red) change of coloration in the Lower Maastrichtian couplets. It is the beginning of the Cretaceous oceanic red beds (CORB's). The "bleaching" around macrofossil nucleus and small fractures in the red facies shows a small diagenetic stage due to the influx of reducing fluids.

Key words: marl-limestone couplets, climatic cooling, Early-Late Maastrichtian, Danian, Basque Arc.

Geogaceta, 43 (2007), 95-98
ISSN: 0213683X

Introducción

Los sedimentos conformados por pares marga-caliza (M-C) de edad Maastrichtiense y Daniense, expuestos en los acantilados de la playa de Sopelana (NE de Bilbao), vienen siendo estudiados por numerosos autores bajo diferentes puntos de vista (estructural, sedimentológico, cicloestratigráfico, paleontológico, petrológico, paleomagnético, etc.). En nuestro caso, seguimos una línea de trabajo dedicada a determinar las variaciones de espesor, la evolución composicional en CaCO₃ (≥ 2 cm/muestra) y su ciclicidad (precesión y excentricidad), evidenciada por el análisis espectral de los pares M-C de edad Maastrichtiense inferior (Álvarez-Llano *et al.*, 2006) y Daniense (Domínguez *et al.*, 2007). Sin embargo, no habíamos prestado suficiente atención a las distintas coloraciones que exhiben los pares, indicativas tanto de cambios en las condiciones paleoambientales del medio marino y/o como producto de los procesos diagenéticos sufridos. En este trabajo, nos centramos en tres secciones expuestas en la playa de Sopelana, con edades y coloraciones diferentes, que nos ha permitido conocer mejor los cambios paleoambientales y el proceso diagenético registrado.

Situación geológica

La playa de Sopelana posee una longitud superior a los 800 metros y en sus acantilados están presentes de forma minoritaria yesos, arcillas y ofitas del Keuper, y mayoritariamente sedimentos ordenados por pares M-C, correspondientes al Maastrichtiense y Daniense. El paso Cretácico/Terciario (K/T), queda preservado y ha sido estudiado de manera exhaustiva (Lamolda *et al.*, 1983; Apellaniz, 1998; y otros). Los materiales objeto de estudio han sido generados en un ambiente de cuenca profunda, aparecen en tres secciones estratigráficas limitadas por fallas, y han quedado plegados por la orogenia alpina. Conforman el flanco noreste del Sinclinorio de Bizkaia, con direcciones de N120° E y pertenecen, dentro de la Cuenca Vasco Cantábrica (CVC), al llamado Dominio del Arco Vasco (Elorza *et al.*, 1984).

Materiales y metodología

Los materiales escogidos corresponden a tres secciones: a) Zona Este, denominada "El Peñón", serie en posición invertida con pares M-C de tonos grises de edad Maastrichtiense inferior, que pasan gradualmente a tonos amarillo-verdosos y rojizos. Se encuentran en la biozona de *G. gansseri* y forman parte del llamado Miembro I de Ward y

Kennedy (1993) (Figs. 1A-B). Un evento singular es visible en los pares rojos, donde se evidencia un limitado *blanqueado* asociado a núcleos de macrofósiles y pequeñas fracturas (Figs. 1C-D). b) Zona Central, serie en posición normal con pares M-C de calizas grises y margas de tonos vinosos del Maastrichtiense superior, que se corresponde con el Miembro IV y se integra en la biozona de *A. mayaroensis* (Figs. E-F); c) Zona Oeste, serie en posición normal dividida en: *Sector A*, con pares M-C del Daniense, de una compleja evolución, con dominio de las calizas blancas y rosas frente a las margas formado *multipléts* en su parte basal; pasan a pares abiertos hacia techo del sector y pertenece a la biozona *E. trinidadensis* (Pujalte *et al.*, 1998). *Sector B*, con pares *abiertos*, próximos al equilibrio en grosor de margas y calizas rosas, corresponde a la biozona de *M. uncinata* (Figs. 1G-H). Según la GSA Rock Colour Chart (basado en el sistema Munsell®), las calizas grises claras pueden situarse en 5G 6/1 a 5B 7/1 y las oscuras en 5G 4/1 a 5B 5/1; las facies amarillo-verdosas (5Y 7/2), las facies rojas (5R 5/4 a 5R 3/4), las facies rosas (10R 7/4 a 10R 6/6) y las facies blancas (N8). La metodología utilizada ha consistido en realizar calcimetrías, análisis por DRX, microscopía electrónica de barrido (SEM), catodoluminiscencia (CL), para más información ver Gómez-Alday *et al.* (2004) y Álvarez-Llano *et al.* (2006).

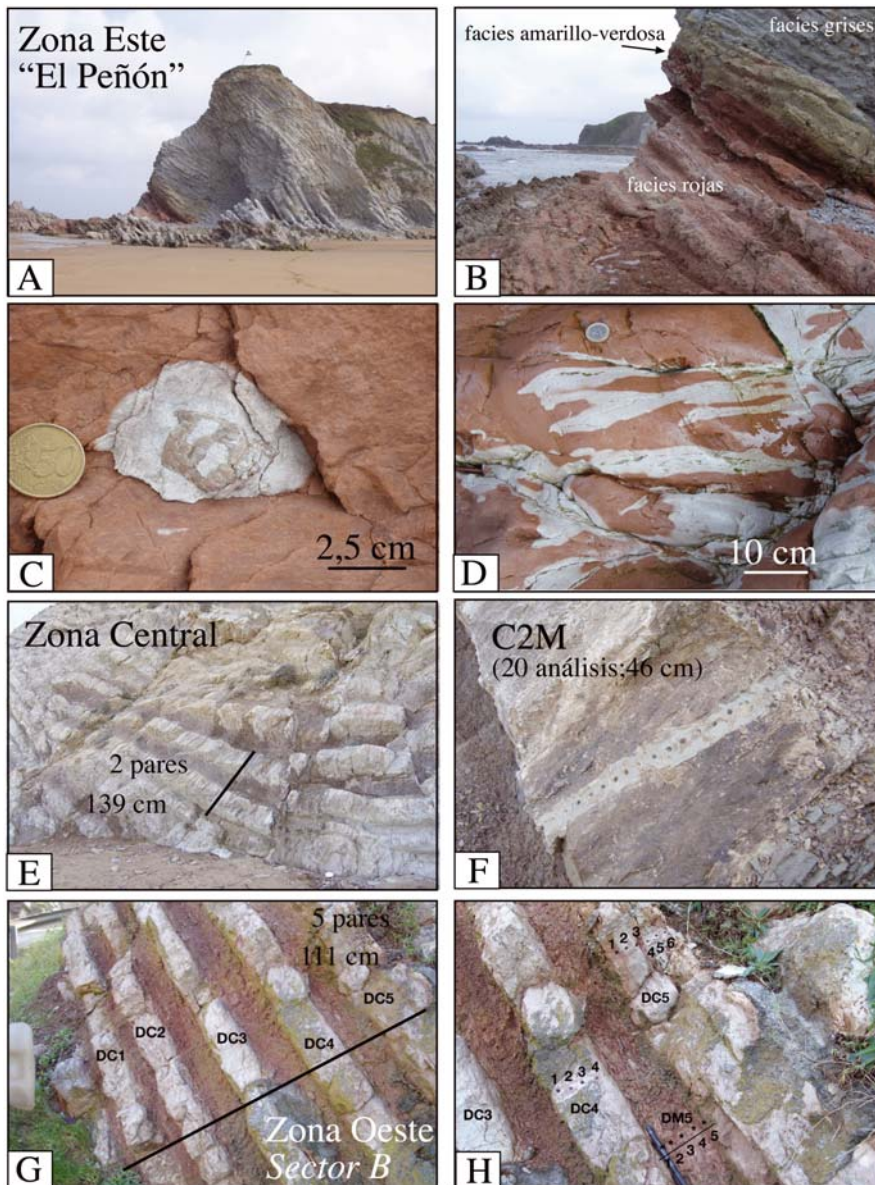


Fig. 1.- Sección de Soplana con las zonas estudiadas. Explicaciones en el texto.

Fig. 1.- The Soplana section with the studied zones. See text.

Resultados

Los valores medios y desviación estandar de las 237 calcimetrías (% CaCO₃), realizadas en las tres zonas quedan reflejadas en la Tabla I. En la Zona Este (Maastrichtiense inferior), el valor medio de las calizas grises (% CaCO₃ = 78,6%) es netamente superior al de las margas grises (59,8%), mientras que el valor medio de las margas amarillas (61,7%) asciende ligeramente, pero está por debajo (65,3%) de las margas rojas. En la Zona Central (Maastrichtiense superior), los valores medios tanto de las calizas grises (71,5 %) como de las margas (48,4 %) con tonos púrpura (rojovioleta), reducen su contenido de % CaCO₃, frente a los anteriores valores comentados. En la Zona Oeste (Daniense), diferenciamos el Sector A donde los valores medios son de 86,9 % para las calizas rosas y 55,5 % para las margas ro-

jas. En el Sector B, los valores medios obtenidos son casi idénticos a los anteriores, con un 87,1 % para las calizas y un 55,5% para las margas. En las Figs. 2A-D quedan reflejados los trazados de alta resolución de las variaciones % CaCO₃, de los pares M-C en las tres zonas estudiadas.

El análisis de 14 calizas y 17 margas por DRX, nos muestra que las fases minerales minoritarias, se corresponden con el cuarzo, plagioclasa, feldespato, micas y arcillas como la caolinita e illita/smectita. En las facies rojas resulta detectable todas las fases anteriores más la presencia de hematites, mientras que en las facies amarillo-verdosas es minoritaria. La hematites no se detecta ni en las calizas ni en las margas de las facies grises, y ha quedado completamente eliminada en las zonas blanqueadas, asociadas a fracturas irregulares y en los nú-

cleos de determinados equinodermos fósiles (Figs. 3A-C). El análisis mediante CL, muestra la matriz carbonatada con tonos rojizos, mientras que las paredes de las cámaras de los foraminíferos presentan una luminiscencia mucho más amortiguada. También es evidente un cambio de luminiscencia en los rellenos de fracturas por calcita, propio de las diferencias composicionales existentes. El cemento microesparítico que ocupa las cámaras de los foraminíferos tiene la misma luminiscencia que la matriz. La luminiscencia rojiza y homogénea detectada en las facies rojas se mantiene en las zonas blanqueadas por la diagénesis. El análisis por SEM, nos enseña cómo la matriz carbonatada está, aunque obliterada por la cementación, compuesta por innumerables cocolitos agrupados unos con otros y cementados con micrita y microesparita. Los restos de micas detríticas, en condiciones favorables, contienen la illita como producto de alteración diagenética.

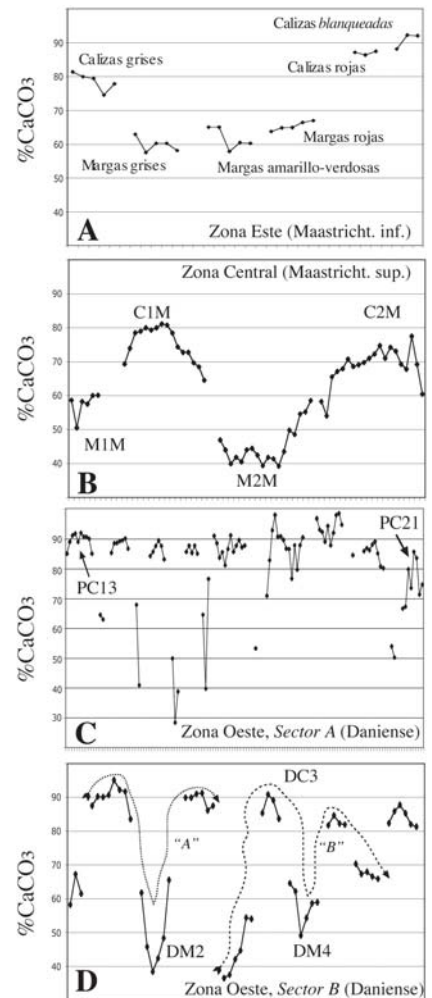


Fig. 2.- Variaciones del (%) CaCO₃ en los pares marga-caliza. Explicaciones en el texto.

Fig. 2.- The marl-limestone couplets (% CaCO₃ variations. See text.

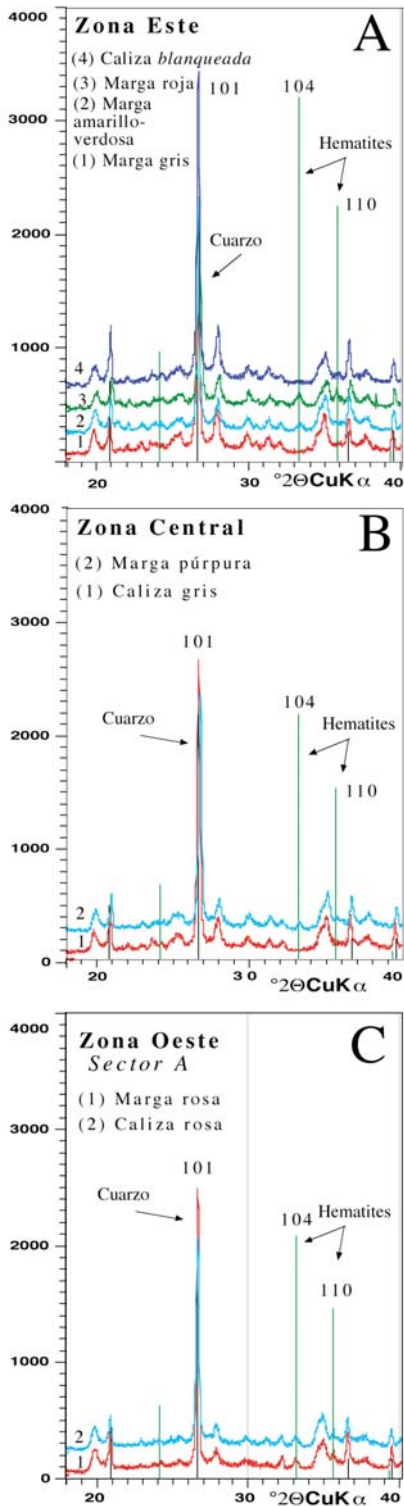


Fig. 3.- Difractogramas de las facies grises, amarillo-verdosas, rojas y blancas. Explicaciones en el texto.

Fig. 3.-Difractograms of the grey, yellow-greenish, red and white facies. See text.

Discusión

Contenidos en % CaCO₃

De las tres zonas escogidas, los valores medios en % CaCO₃, tanto de las margas como de las calizas, dibujan una tendencia,

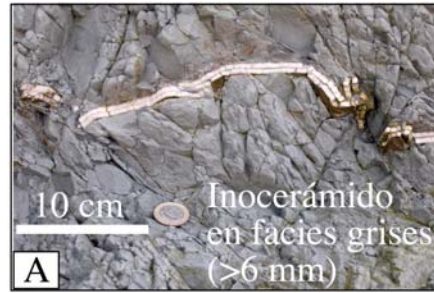


Fig. 4.-Detalle de los inocerámidos en facies grises y rojas. Explicaciones en el texto.

Fig. 4.-Close-up of some inoceramids inside the grey and red facies. See text.

Zona Este "El Peñón" (Sopelana) Maastrichtiense inferior	% CaCO ₃
PG (calizas grises) n=5	78,6±2,6
PG (margas grises) n=5	59,8±2,1
PV (margas amarillo-verdosas) n=5	61,7±3,2
PR (margas rojas) n=5	65,3±1,3
PRO (calizas rojas) n=3	86,9±0,6
PRO(calizas rojas "blanqueadas") n=3	90,8±2,5

Zona Central (Sopelana) Maastrichtiense superior (2 pares M-C)	% CaCO ₃
margas púrpuras (M1M a M2M; n=24; 53 cm)	48,4±7,5
calizas grises (C1M a C2M; n=38; 86 cm)	71,5±6,3

Zona Oeste (Sopelana) Daniense	% CaCO ₃
Sector A (9 pares M-C) margas rosas (PC13 a PC21; n=14; 68 cm)	55,5±17,5
calizas rosas (PM13 a PM21; n=81; 167 cm)	86,9±6,2
Sector B (5 pares M-C) margas rosas (DM1 a DM5; n=26; 46,5 cm)	55,5±10,7
calizas rosas (DC1 a DC5; n=28; 64,5 cm)	87,1±3,9
Número total de muestras analizadas = 237	

Tabla I. Número de pares, n° de análisis y valores medios (%) CaCO₃ en las tres zonas estudiadas de Sopelana.

Table I. Number of couplets and analysis, together with (%) CaCO₃ mean values from the three Sopelana zones.

con un significado paleoambiental. Así, el valor medio de las margas, fluctúa desde el 59,8 % en las grises del Maastrichtiense inferior, baja al 48,4% en las púrpuras del Maastrichtiense superior y sube al 55,5% en las rosadas del Daniense. En el mismo sentido, se perciben variaciones en las calizas con 78,6% bajan al 71,5% y alcanzan un 87,1%, respectivamente (Tabla I). Es decir, se aprecia un mayor aporte detrítico en el Maastrichtiense superior, lógico al corresponder con un lowstand systems tract (LST), y además se producen diferencias crecientes en el % CaCO₃, entre marga-caliza desde el 18,8% en las facies grises, suben al 23,1% en las grises-púrpuras y llegan a un máximo (31,6%) en las rosadas. Esto refleja unas condiciones paleoambientales (clima lluvioso-húmedo frente a seco), más drásticas entre los subpares a medida que alcanzamos el Daniense. El cambio gradual de coloración, de margas grises (59,8%) a margas amarillo-verdosas (61,7%) y rojas (65,3%) en el Maastrichtiense inferior, no representa un cambio deposicional sustancial, durante el proceso de sedimentación (Tabla I, Figs. 1A-B, 2A).

Las curvas que dibujan los transectos realizados en los dos pares del Maastrichtiense superior, aunque ligeramente desplazadas del centro en cada subpar (Fig. 2B), parecen presentar el mismo modelo de

comportamiento regular al observado en los pares obtenidos en el Maastrichtiense inferior por Álvarez-Llano *et al.* (2006). Contrariamente, los transectos correspondientes a los pares M-C del Daniense (*Sector A* y *Sector B*), ofrecen unas curvas más complejas de interpretar; anuncian la presencia de variaciones originales intra e interpares, sin influencia diagenética y confirman las tendencias detectadas en un primer estudio por Domínguez *et al.* (2007). Así, en el Daniense (*Sector A*) es destacable la delgadez de los subpares margosos y el dominio de las calizas, las cuales generan varios máximos y mínimos en un mismo subpar calizo (Fig. 2C). En el *Sector B*, al evolucionar la serie hacia un equilibrio en la potencia de margas y calizas rosas (pares abiertos); el trazado parece más regular en los primeros pares (1 y 2, trazado "A" de puntos apretados); en los siguientes pares se produce un trazado más amplio (trazado "B" de puntos), no detectado hasta ahora. Es destacable como en el DM3 crece desde muro a techo el % CaCO₃, contrariamente a lo que sucede en el DM5; además el DM4 presenta una simetría característica, con un mínimo en su parte central. También es notable la caída (51,1 %) en CaCO₃ desde el DC2-6 al DM3-1 y la aproximación de los valores hacia los últimos pares (Fig. 2D). Entendemos que este último trazado, señala una cla-

ra conexión entre varios pares consecutivos, como consecuencia de la interacción de la presión dominante con otro ciclo de mayor amplitud (excentricidad?), dentro de la banda de frecuencia de Milankovitch.

Origen de las coloraciones

En la Zona Este, resulta sintomático el cambio gradual de coloración a tonos amarillo-verdosos y rojizos en materiales del Maastrichtense inferior (Figs. 1A-B), caracterizados por las facies grises dominantes con un alto desarrollo en inocerámidos de tallas y grosores importantes (Gómez-Alday *et al.*, 2004). Este cambio debe ser producido por una incursión de aguas de fondo más frescas con un potencial de oxidación mayor, capaces de generar la precipitación del Fe^{+2} disuelto en el medio a hematites y cuya fuente principal pudiera ser las arcillas ferromagnesianas. Se acepta que para las facies amarillo-verdosas la relación $(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+2}+\text{Fe}^{+3})$ es superior a 0,5 (detectadas en DRX), mientras que para las facies rojas el Fe^{+2} ha pasado casi completamente a Fe^{+3} (relación de 0,3 a 0; ver Stow, 2005). Este cambio paleoambiental, produce la casi desaparición de los inocerámidos de gran talla y grosor (< 6 mm), presentes en las facies grises (Fig. 4A). En su lugar, queda una representación mínima de pequeños inocerámidos (Fig. 4B), con conchas muy delgadas (<1 mm) y un alto grado de bioturbación en las facies rojas. La ocasional y temprana incursión de aguas más frescas y ricas en oxígeno, anuncia el cambio paleoambiental generalizado que posteriormente aparecerá a partir del Miembro III (base de *A. mayaroensis*) en el Maastrichtense superior. Los inocerámidos se extinguen por debajo del límite Maastrichtense inferior/superior, que justamente coincide con un refrescamiento de las aguas de fondo detectado isotópicamente y la aparición del pequeño inocerámido *Spyridoceramus tegulatus*, característico de ambientes boreales pero desplazado por las aguas más frescas a la CVC (Gómez-Alday, 2002; Gómez-Alday *et al.*, 2004).

Posteriormente, queda registrada una pequeña etapa reductora, que bien pudiera estar subdividida en el tiempo: a) con la formación de un *blanqueado* esférico alrededor de los restos de equinodermos fósiles encontrados de forma dispersa en las facies rojas (Fig. 1C). Entendemos que la materia orgánica al descomponerse produjo un microambiente reductor capaz de liberar el hierro de la hematites (efecto de *blanqueo*) y generar sulfhídrico, que de manera muy ocasional propicia pequeños cristales de pirita. Este proceso debió ser prácticamente sinsedimentario. b) una posterior circulación de fluidos reductores a través de fracturas irregulares, también originan un *blanqueo*, limitado al área de influencia de las mismas (Fig. 1D). Este proceso es caracterís-

tico y ha sido estudiado por Chan *et al.* (2005), en las *Areniscas rojas Navajo* de Utah (USA). Las zonas *blanqueadas* no presentan rastros de hematites, contrariamente a lo detectado por DRX, en las zonas rojas y amarillo-verdosas (Fig. 3A).

En la Zona Central, el Maastrichtense superior, caracterizado por los pares M-C, de calizas grises y margas púrpuras, inicia los llamados *Cretaceous oceanic red beds* (CORB,s), recopilados por Hu *et al.* (2005) desde el Atlántico Norte hasta el Tibet y estudiados en el Subbético (Zonas Externas Cordillera Bética) por Vera y Molina (1999). El paso de facies grises pobres en oxígeno a facies rojas (CORB), con un mayor contenido en oxígeno, producen una precipitación continuada de hematites con la consiguiente tinción del sedimento. Los tonos púrpuras señalan en las margas una relación de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+2}+\text{Fe}^{+3} = 0,3$ a 0,5 y se evidencia la presencia de hematites por DRX (Fig. 3B). En la CVC, este paso es neto y queda evidenciado en muchas secciones distantes entre sí, justamente en el inicio del llamado Miembro III (Ward y Kennedy, 1993), donde se produce también el cambio de un HST a un LST.

En la Zona Oeste, el Daniense queda marcado por las facies de calizas blancas en *multipléts*, que evolucionan a rosas. La coloración de las calizas blancas de la base, por sus características y relación espacial con las calizas rosas, tiene un origen sinsedimentario, al igual que la chalk del Noreste de Europa, y no son el producto *blanqueado* de una etapa diagenética reductora (Domínguez *et al.*, 2007). La hematites se detecta tanto en las calizas como en las margas rosas del *Sector A y B* (Fig. 3C).

Conclusiones

Los análisis de alta resolución (% CaCO_3) en los pares marga-caliza confirman un trazado regular y similar durante el Maastrichtense inferior y superior, frente a otro trazado más complejo en los pares correspondientes al Daniense. Ello es indicativo de notables cambios paleoambientales. Los valores medios de las margas y calizas indican una mayor aporte detrítico durante el Maastrichtense superior. Se produce un creciente aumento en las diferencias marga y caliza (18,8% pasan al 23,1% y alcanzan el 31,6%, respectivamente), indicativas de unas condiciones paleoambientales (clima lluvioso-húmedo frente a seco) más drásticas. Es destacable el alto valor medio (87,1% CaCO_3) en las calizas del Daniense.

Se detecta una temprana incursión de aguas de fondo más frescas y oxidantes, que producen un gradual cambio de coloración, desde amarillo-verdoso hasta tonos rojos, durante el Maastrichtense inferior. El alto

grado de bioturbación y la disminución en abundancia, talla y grosor de los inocerámidos, permite confirmar su origen no diagenético y el anuncio de la llegada de los llamados *Cretaceous oceanic red beds* (CORB). Una pequeña etapa diagenética se produce en los núcleos de macrofósiles y en pequeñas fracturas, evidenciada por un *blanqueado*, más visible en las facies rojas que en las amarillo-verdosas. Los CORB se muestran de forma continuada desde la base del Miembro III (biozona *A. mayaroensis*) y continúan durante el Daniense.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó por los siete primeros firmantes como ejercicio práctico en la asignatura "Trabajos de Campo en Petrología Sedimentaria" impartida por J. Elorza durante el curso 2006-07 en la UPV/EHU.

Referencias

- Alvarez-Llano, I., Bager, A., Martínez López de Sabando, M., Mugica, J., Pérez-García, J.R., Unanue, L. y Elorza, J. (2006). *Geogaceta*, 39, 131-134.
- Apellaniz, E. (1998). *Los foraminíferos planctónicos en el tránsito Cretácico/Terciario*. Tesis Doctoral, Univ. del País Vasco, 390 p.
- Chan, M.A., Bowen, B.B., Parry, W.T., Ormö, J., Komatsu, G. (2005). *GSA Today*, 15, 4-10.
- Domínguez, E., Echeberria, J., Gómez-Urtasun, I., Ibasate R., Martínez-García, B. y Elorza J. (2007). *Geogaceta*, 41, 67-70.
- Elorza, J., Orue-Etxebarria, X. y Lamolda, M.A. (1984). En: *I Congreso Español de Geología*. Comunicaciones, 3, 177-188.
- 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., López, G. y Elorza, J. (2004). *Cretaceous Research*, 25, 649-668.
- Hu, X., Jansa, L., Wang, Ch., Sarti, M., Bak, K., Wagreich, M., Michalik, J. y Soták, J. (2005). *Cretaceous Research*, 26, 3-20.
- Lamolda, M.A., Orue-Etxebarria, X. y Proto-Decima, F. (1983). *Zitteliana*, 10, 663-670.
- Pujalte, V., Baceta, J.I., Orue-Etxebarria, X. y Payros, A. (1998). En: *Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins*. (P-Ch. De Graciansky, J. Hardenbol, T. Jacquin y P. Vail, Eds.). Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists, Special Publication 60, 311-325.
- Stow, D.A.V. (2005). *Sedimentary Rocks in the field*. Manson publishing, 320 p.
- Vera, J.A. y Molina, J.M. (1999). *Estudios Geológicos*, 55, 45-66.
- Ward, J. y Kennedy, P.D. (1993). *Journal of Paleontology*, 67, 1-58