

# Ostreidos de la Unidad de Sopuerta (límite Aptiense inferior/superior; Cuenca Vasco Cantábrica): estudio geoquímico y diagenético

*Oysters of the Sopuerta unit (low /upper Aptian Boundary; Basque Cantabrian Basin): geochemical and diagenetical study*

Ruth Ibisate y Javier Elorza

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, Apdo. 644; 48080 Bilbao. ruth.ibisate@ehu.es

## ABSTRACT

The realization of geochemical and diagenetical studies on fossil oyster's shells from the «Calizas Nodulosas con Ostreidos y Limolitas de Sopuerta unit» has allowed demonstrating the variations in the luminescence of different microstructures, mainly in the Regular Foliated one (RF), as a result of different burial depths. The structural properties of the distinguished microstructures made possible, to a greater or lesser extent, the circulation of diagenetic fluids which provided the shell with diagenetic elements like Fe, Mn or Mg. As a result of this cationic exchange, the shell enriched the fluids with Na or Sr, considered primitive elements in oyster's shells. The importance of the rocky matrix in the geochemical alterations has been demonstrated, comparing the results of this study with the results obtained by Higuera-Ruiz and Elorza (2006).

**Key words:** Microstructures, luminescence, diagenesis, Basque Cantabrian Basin, Aptian.

Geogaceta, 47 (2009), 53-56  
ISSN: 0213683X

## Introducción

El estudio petrológico y geoquímico de bivalvos fósiles (rudistas, inocerámidos y ostreidos), en materiales de diversas edades dentro de la Cuenca Vasco Cantábrica (CVC) ha permitido determinar aspectos paleoambientales y diagenéticos relevantes (Regidor-Higuera *et al.*, 2007; Higuera-Ruiz y Elorza, 2006; Jiménez-Berrosco *et al.*, 2004)

En este caso, nos centramos en un lecho de ostras fósiles singular, observado en la «Unidad Calizas Nodulosas con Ostreidos y Limolitas de Sopuerta» (UCNOLS) (Aranburu, 1998), englobado dentro del Complejo Urganiano, y que debido a su continuidad, posición estratigráfica y características petrológicas ha sido considerado como un excelente nivel guía del límite Aptiense inferior/superior. Se han seleccionado dos puntos de muestreo, en el Sector Jorrios (SJ) y en el Sector Sopuerta (SS) (Fig. 1A) en los que este nivel quedó posteriormente soterrado a profundidades aproximadas de 600 m y 3500 m respectivamente (Fig. 1B), lo que implica importantes variaciones en la evolución diagenética y en el grado de conservación de los ostreidos. Mediante análisis de catodoluminiscencia y geoquímica se pretende determinar la alteración de estos

bivalvos fósiles así como las principales diferencias producidas en las dos áreas de estudio. Por otro lado, se comparan los valores geoquímicos medios con los obtenidos en ostreidos de otras áreas y edades.

## Contexto geológico

Las áreas de estudio se localizan en el sector occidental de la CVC, considerada clásicamente como la continuación occidental de la Cadena Pirenaica (Boillot, 1984).

Feuillée y Rat (1971) diferenciaron cuatro Dominios principales en la CVC: a) Dominio Peri-Asturiano, b) Dominio Navarro-Cántabro, c) Bloque Navarro del Ebro y d) Dominio del Arco Vasco. Este último, representado por potentes niveles de materiales formados en ambientes marinos profundos durante el mesozoico y terciario, es soportado por el Complejo Urganiano (Aptiense-Albiense Inf.) representado por grandes bancos de calizas con acusados cambios laterales de facies.

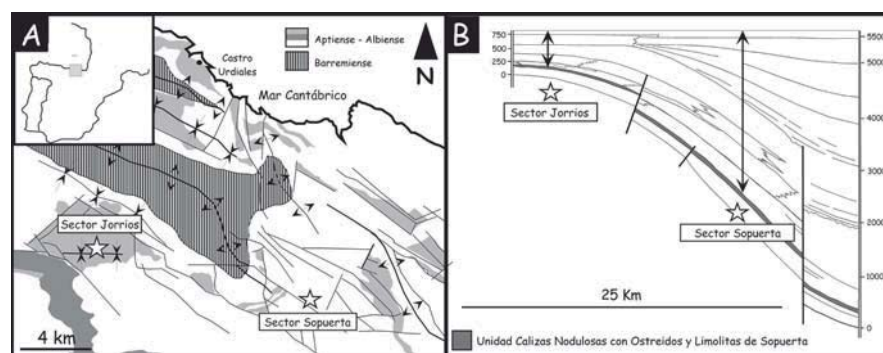


Fig. 1.- A) Localización geográfica y geológica de las áreas estudiadas; B) Posición estratigráfica de la UCNOLS en las áreas consideradas (modificado de Aramburu, 1998).

Fig. 1.- A) Geographic and geological location of studied areas; B) Stratigraphical position of the UCNOLS in the considered areas (modified from Aramburu, 1998).

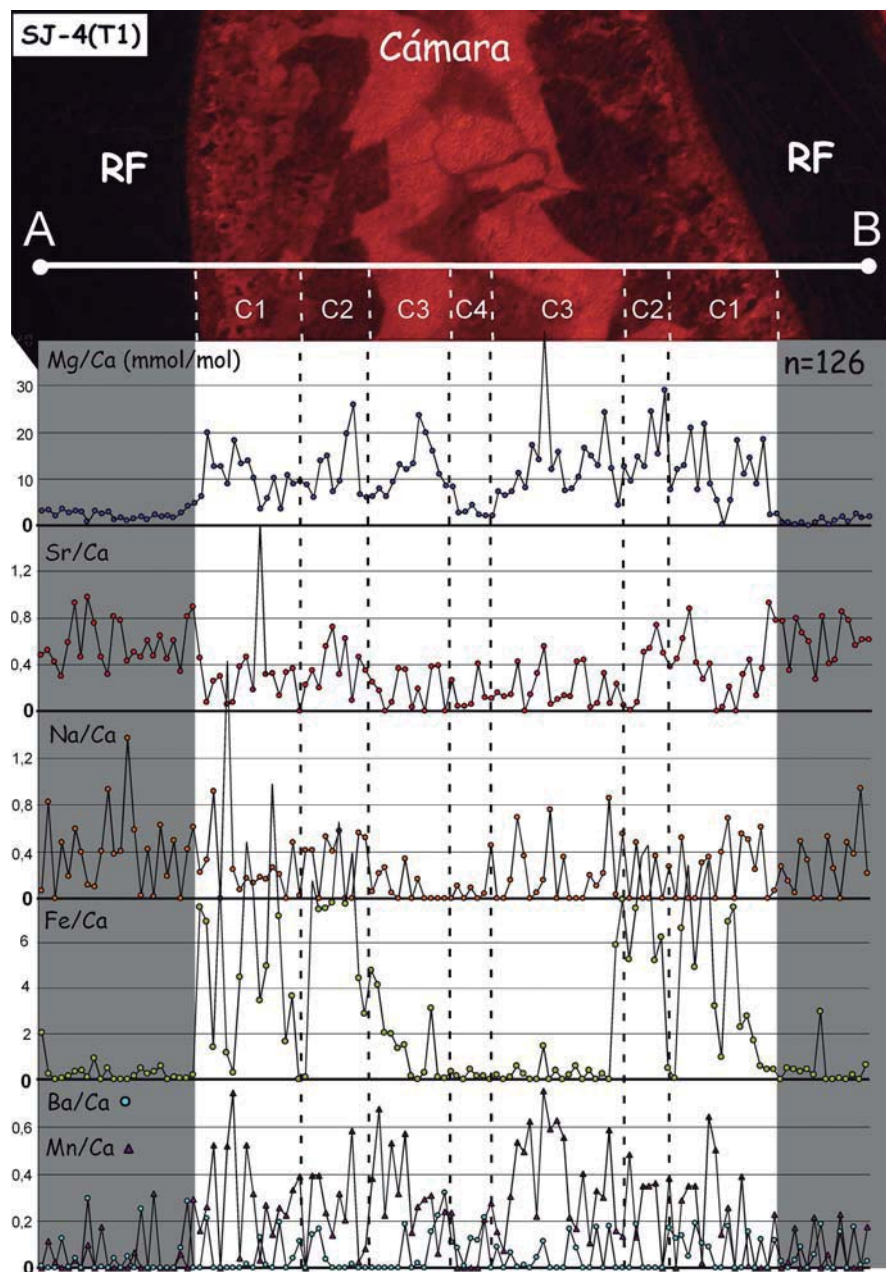


Fig. 2.- Transecto T1 (SJ-4) con los perfiles Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Fe/Ca, Ba/Ca y Mn/Ca (mmol/mol). RF: Regular Foliada, C1-C4: Cementos y «n»: número de análisis.

Fig. 2.- Transect T1 (SJ-4) with Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Fe/Ca, Ba/Ca and Mn/Ca (mmol/mol) profiles. RF: Regular Foliated, C1-C4: cements and «n»: number of analysis.

Los ostreidos considerados en este trabajo, asignados al género *Exogyra aquila d'Orbigny* (Olivé Davo y Ramírez del Pozo, 1977), aparecen en posición de vida dentro de la UCNOLS. Esta unidad, de edad Aptiense inferior-Aptiense superior (Bedouliense superior-Gargasiense basal), se caracteriza por presentar potencias variables, atribuidas a la subsidencia diferencial acontecida en la zona.

En su zona basal y mediante una superficie de discontinuidad limita con la «Unidad de Calizas y Areniscas de Alen». Hacia techo, es relevada por la «Unidad Calizas de Llaguno», en el sector menos subsidentes

(SJ) y por un nivel margoso-limoso en el más subsidente (SS). La serie tipo de la UCNOLS esta descrita en Hoyo Las Fuentes donde aflora con una potencia de 20 m. y presenta facies de calcarenitas bioclásticas.

**Metodología**

Para realizar este trabajo se han muestreado ostreidos fósiles del SJ y del SS, seleccionándose los ejemplares mejor conservados en cada punto. Las muestras se seccionaron longitudinalmente con una sierra de precisión Buehler (modelo Isomet 2000) y se realizaron 14 láminas delgadas

que fueron observadas bajo el microscopio trilocular LEICA DMLD. Para determinar cualitativamente el grado de alteración diagenética se llevaron a cabo observaciones de luminiscencia con un microscopio Olympus BH-2 que lleva acoplado un equipo CITL Cathodoluminescence Mk5-1.

El análisis geoquímico se ha efectuado en 9 transectos realizados mediante una microsonda electrónica CAMECA SX 100 en la Universidad Blaise Pascal (Clermont-Ferrant, Francia). Se han analizado cada 15 micras, los cationes Ca, Mg, Sr, Na, Fe, Mn y Ba, normalizándose todos ellos con respecto al Ca (mmol/mol). En este trabajo, se van a considerar los transectos SJ-4 (T1) (1844 micras y 123 puntos analizados) y SS-1(T2) (1423 micras y 95 puntos analizados).

**Resultados y discusión**

En ambos casos, se han podido reconocer tres microestructuras de naturaleza calcítica: Simple Prismática (SP), Regular Foliada (RF) y la Foliada Compleja Cruzada en Cono (c-CCF). La SP, formada por unidades calcíticas de limitado espesor (longitud < 100 micras y anchura < 3 micras), se observa en las zonas externas de la concha en contacto con la matriz. La RF supone la mayor parte de la concha ya que actúa como armazón del organismo. Como ya se ha podido definir en ostras actuales, esta microestructura de aspecto muy compacto, está formada por pequeñas lamelas calcíticas paralelas entre si. Debido a los procesos de recristalización acontecidos durante la diagénesis no se reconocen bandas oscuras y claras, habituales en la RF de ostras actuales, que nos indiquen estacionalidad, ni líneas de crecimiento asociadas. En las zonas cercanas a las cámaras de la concha predomina la microestructura c-CCF, muy similar a la RF pero con orientaciones variables de las lamelas y contactos más complejos. No se han observado restos de la microestructura denominada *Chalk*, lo que puede deberse a que por su elevada porosidad, aparezca totalmente recristalizada y sin indicios de sus características originales.

*Geoquímica y luminiscencia de los ostreidos del Sector Jorrios (SJ)*

Los ostreidos del SJ, están englobados en una matriz micrítica que contiene abundantes bioclastos (bivalvos, foraminíferos y restos algales) y que está recristalizada a esparita en determinadas zonas. El conjunto de las muestras está afectado por diferentes familias de fracturas milimétricas, todas ellas rellenas por calcita *blocky*. Además, se han podido reconocer masas formadas por cristales de dolomita en zonas aisladas de la roca caja.

La matriz micrítica y la microestructura SP presentan un tono de luminiscencia rojo

intenso, al igual que las fracturas y los bioclastos micritizados. Por el contrario, la microestructura RF y los bioclastos no alterados, no muestran un comportamiento luminiscente. En zonas de la RF afectadas por «borings» (parcial o totalmente rellenos de material micrítico), o en zonas de debilidad, como las superficies de contacto entre las lamelas que conforman la microestructura, se produce una activación de la luminiscencia aunque con una señal muy débil. Esto nos lleva a considerar la reducida accesibilidad que los fluidos tienen en la microestructura RF.

Los perfiles geoquímicos multielementales para el transecto T1 (A-B) de la muestra SJ-4 quedan ilustrados en la figura 2, en la que se puede observar el comportamiento no luminiscente de la RF y la secuencia de cementos de una de las cámaras. El comportamiento de los elementos es coincidente con la luminiscencia de la zona considerada. En este sentido, el ratio Sr/Ca, catión primario, es superior ( $0,6 \pm 0,2$  mmol/mol) en la microestructura RF, que en los cementos diagenéticos presentes en la cámara ( $0,28 \pm 0,31$  mmol/mol). Por el contrario, los elementos de naturaleza diagenética (Mg/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca), presentan valores superiores en los materiales luminiscentes  $13,67 \pm 22,05$ ;  $3,44 \pm 3,65$  y  $0,28 \pm 0,20$  mmol/mol respectivamente, que en la microestructura RF, donde los valores medios caen hasta los  $2,04 \pm 1,28$ ;  $0,51 \pm 1,26$  y  $0,06 \pm 0,09$  mmol/mol, respectivamente. El resto de relaciones molares consideradas, Na/Ca y Ba/Ca presentan un perfil bastante aserrado pero con valores medios muy similares en la RF ( $0,34 \pm 0,31$  y  $0,05 \pm 0,08$  mmol/mol) y en la cámara ( $0,24 \pm 0,31$  y  $0,06 \pm 0,08$  mmol/mol). Es destacable la elevada dispersión de datos indicada mediante los valores de desviación estándar.

Los rellenos de las cámaras, en los que se diferencian 4 etapas de cementación (C1-C4), indican una polaridad desde las paredes de la cámara hasta el interior de la misma. Los primeros cementos (C1 y C2), están enriquecidos en los ratios Mg/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca y se caracterizan por unos colores de luminiscencia apagados con inclusiones de muy luminiscentes a no luminiscentes (probablemente óxidos de Fe) en el caso de C1. Por el contrario, C3 y C4, llevan asociado una disminución del ratio Fe/Ca ( $<1$  mmol/mol) en C3 y del Fe/Ca y Mg/Ca ( $<5$  mmol/mol), en C4. Estas características, y considerando la cámara en estudio como un sistema cerrado, nos indican que las últimas fases de cementación (C3 y C4) ocurrieron bajo unas condiciones de déficit de contenido en Fe en los fluidos.

#### Geoquímica y luminiscencia de los ostreidos del Sector Sopuerta (SS)

Los ostreidos del SS aparecen englobados dentro de una matriz detrítica de

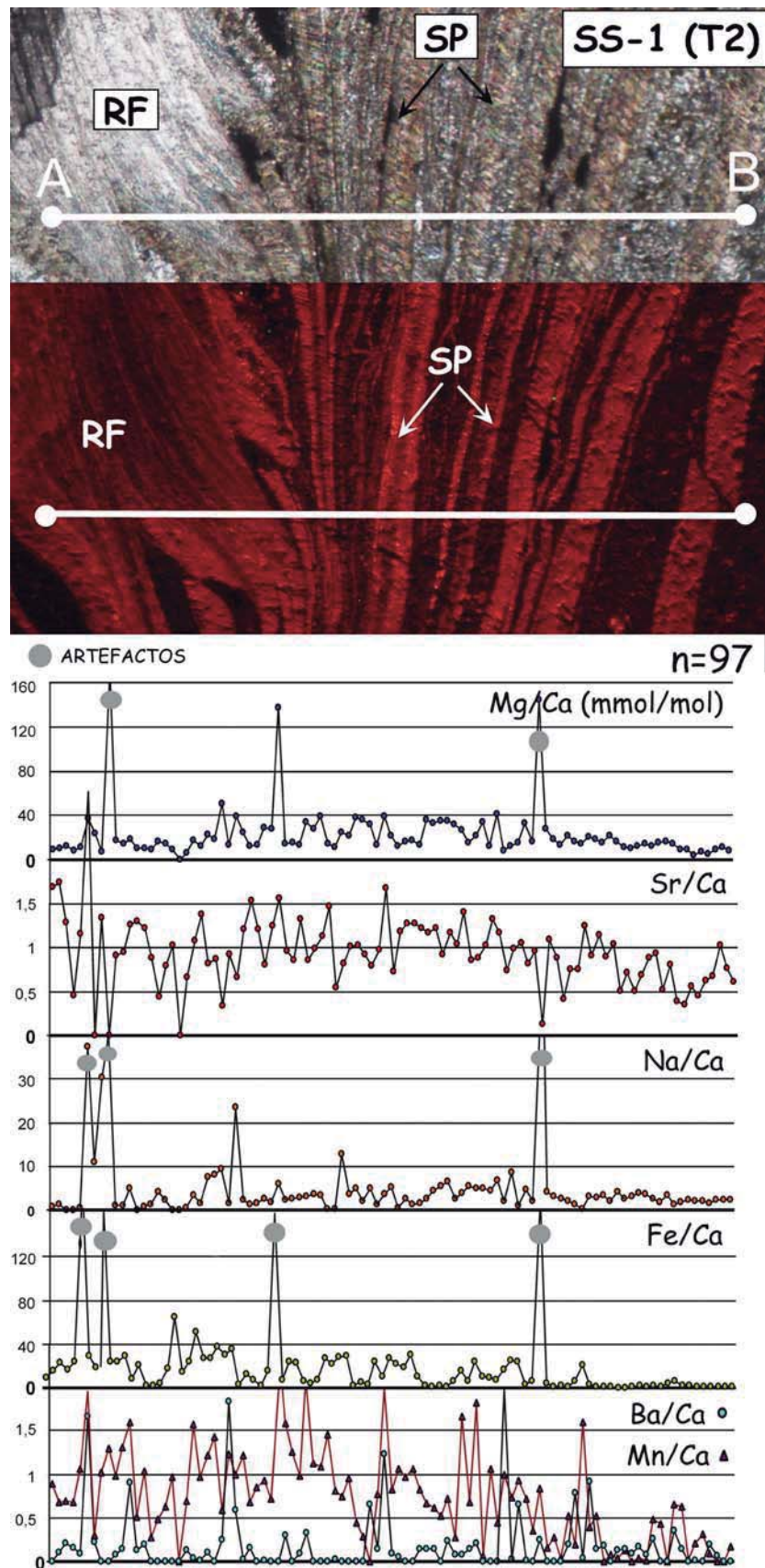


Fig. 3.- Transect T2 (SS-1) con los perfiles Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Fe/Ca, Ba/Ca y Mn/Ca (mmol/mol). RF: Regular Foliada; SP: Simple Prismática y «n»: número de análisis.

Fig. 3.- Transect T2 (SS-1) with Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Fe/Ca, Ba/Ca and Mn/Ca (mmol/mol) profiles. RF: Regular Foliated; SP: Simple Prismatic and «n»: number of analysis.

grano fino que presenta una coloración más rojiza en las zonas de contacto con la concha, debido a una mayor concentración de óxidos de Fe-Mn en esa zona.

La microestructura RF presenta colores de luminiscencia rojos, más intensos en las zonas de contacto entre las lamelas calcáicas. Estas zonas, se consideran superficies de debilidad por las que los fluidos diagenéticos pudieron circular con mayor facilidad. En este mismo sentido, se comprueba cómo la intensidad de la luminiscencia se atenúa hacia la zona central de la concha, lo que indica un menor reemplazamiento catiónico cuanto mayor es la distancia con respecto a la interfase sedimento-concha. La microestructura SP, presenta una luminiscencia más intensa y homogénea que la RF, lo que puede deberse a su microestructura y disposición como capa más externa y por tanto, a una mayor predisposición al intercambio catiónico con los fluidos. En los ejemplares del SS se han podido reconocer dos tipos de cámaras. Por un lado, se describen cámaras que se encontraban vacías tras la muerte del organismo y que durante su historia diagenética han sido tapizadas por diferentes secuencias de cementos. Y por otro lado, se han considerado cámaras que han sufrido recristalización a partir de algún material ya existente y en el que no se reconocen terrígenos ni bioclastos. En este último caso, el material de partida podría ser la microestructura *Chalk* de la que no han quedado evidencias o un relleno micrítico que ocupaba esa cámara y que ha sufrido un intenso proceso de recristalización.

La figura 3, ilustra una comparativa entre los diferentes perfiles geoquímicos (Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Fe/Ca, Mn/Ca y Ba/Ca) obtenidos para el perfil T2 (A-B) de la muestra SS-1. Estos perfiles presentan un aspecto aserrado definido por los valores elementales de los diferentes cationes expresados en mmol/mol. El ratio Mg/Ca, con un valor medio de  $21,45 \pm 20,29$  mmol/mol, muestra una buena correlación con la luminiscencia. Los máximos, asociados a la microestructura RF, alcanzan valores de 40 mmol/mol mientras que en zonas representadas por la microestructura más luminiscente (SP), los valores descienden hasta los 10 mmol/mol. Las relaciones Ba/Ca, Sr/Ca y Na/Ca, con valores medios de  $0,19 \pm 0,4$ ;  $0,95 \pm 0,39$  y  $4,43 \pm 7,48$  mmol/mol respectivamente, muestran un comportamiento más ambiguo, no detectándose una conexión significativa con la luminiscencia. En cambio, los ratios Fe/Ca y Mn/Ca (con valores medios de  $12,80 \pm 12,59$ , excluyendo artefactos, y  $0,78 \pm 0,67$  mmol/mol), considerados cationes diagenéticos en conchas de bivalvos, sí remarcan una buena correspondencia con el comportamiento luminiscente

observado en las conchas. Es relevante la elevada dispersión de datos, principalmente en las relaciones Fe/Ca y Na/Ca. Los análisis realizados en las cámaras, no luminiscentes, ofrecen valores inferiores a los 5 mmol/mol para el ratio Fe/Ca e inferiores a los 0,5 mmol/mol para el Mn/Ca. Por el contrario, en las zonas luminiscentes estos valores aumentan hasta los 20 mmol/mol y 1 mmol/mol respectivamente para la microestructura RF y llega a superar los 30 mmol/mol y los 1,5 mmol/mol respectivamente, en la microestructura SP. Estas observaciones, estarían en concordancia con las variaciones en la luminiscencia entre microestructuras. Los transectos considerados en este trabajo no reflejan la estacionalidad definida por elementos como el Mg en la microestructura RF, cuya relación con la temperatura marina ha sido determinada en trabajos con *Crassostrea gigas* actuales (Ibisate y Elorza, 2009) y *Crassostrea* sp. de la Fm de Suances (Higuera-Ruiz y Elorza, 2005). En otras zonas de la concha (umbo) sí se han definido evidencias estacionales definidas por el ratio Mg/Ca.

#### *Comparativa con Crassostrea sp. de la Formación Zufía (Albiense superior-Cenomaniense inferior)*

Estudios similares a los presentados en este trabajo fueron realizados sobre ostras *Crassostrea* sp. de la Fm. Zufía, Navarra (Albiense Superior-Cenomaniense inferior) (Higuera-Ruiz y Elorza, 2006). En este caso, los ratios molares medios calculados en la concha son, para todos los elementos (Mg/Ca:  $7,44 \pm 2,78$ ; Sr/Ca:  $1,05 \pm 0,27$ ; Na/Ca:  $2,46 \pm 1,33$ ; Ba/Ca:  $0,19 \pm 0,17$ ; Fe/Ca:  $1,92 \pm 3,31$  y Mn/Ca:  $0,29 \pm 0,27$ ), muy superiores a los obtenidos en los ejemplares del SJ e inferiores a los asociados al SS. Suponiendo que en origen la composición química de las valvas fuera similar, queda evidenciada la importancia de la composición y naturaleza de la matriz rocosa en la evolución diagenética de estos bivalvos. Las diferencias composicionales entre los fluidos de la matriz y la concha de los ostreidos propicia el intercambio catiónico de elementos químicos, por difusión, en dos sentidos. Mientras los fluidos aportan elementos como Fe, Mn o Mg en las microestructuras de las conchas, estas últimas ayudan a incrementar la proporción de Na o Sr en dichos fluidos. Por tanto, las variaciones geoquímicas acontecidas en las conchas, van a depender del grado de diagénesis soportado y de la naturaleza del material rocoso que los alberga.

#### Conclusiones

El estudio diagenético y geoquímico de ostreidos fósiles de la UCNOLS ha permiti-

do evidenciar las diferencias generadas en dichos materiales al quedar soterrados a distinta profundidad (H > 600 y 3500 m.). Los procedentes del SJ, afectados por una menor subsidencia, muestran una microestructura RF no luminiscente y una microestructura SP con un color de luminiscencia rojo intenso. Los ejemplares que quedaron enterrados a mayor profundidad (SS), presentan unos colores de luminiscencia muy intensos en el conjunto de la concha, observándose una atenuación hacia zonas internas. Los transectos geoquímicos, indican valores más elevados para los cationes diagenéticos en las conchas del SS que en las conchas del SJ, detectándose una buena correlación con los colores de luminiscencia. Se han podido definir, para los ejemplares del SS cámaras tapizadas por una secuencia de cementos (resaltada mediante análisis de luminiscencia), y cámaras recristalizadas a partir de un material de relleno que podría ser la microestructura *Chalk*. Por último, y comparando los resultados con los obtenidos en *Crassostrea* sp. de edad Albiense-Cenomaniense, se ha constatado la importancia de la composición de la matriz rocosa en las variaciones geoquímicas ocurridas.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación GIU05/48 y forma parte de la tesis doctoral de Ruth Ibisate. Agradecemos a la Dra. A. Aranburu (UPV/EHU), la información facilitada y ayuda prestada en la localización de los afloramientos.

#### Referencias

- Aranburu, A. (1998). *El Aptiense-Albiense de Trucios-Gieñes (oeste de Bizkaia)*. Tesis Doctoral, Univ. del País Vasco, 606p.
- Boillot, G. (1984). *Geological Magazine*, 121, 407-412.
- Feuillee, R. y Rat, P. (1971). *Publications de l'Institut Français du Pétrole. Collection Colloques et Séminaires*, 22, 1-48.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2005). *Geogaceta*, 38, 111-114.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2006). *Geogaceta*, 40, 203-206.
- Ibisate, R. y Elorza, J. (2009). *Geogaceta*, 45, 99-102..
- Jimenez-Berrococo, A., Zuluaga, M.C. y Elorza, J. (2004). *Facies*, 50, 35-60.
- Olivé Davo y Ramirez del Pozo. (1977). *Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº36 (Castro Urdiales)*. IGME.
- Regidor-Higuera, I., García-Garmilla, F. and Skelton, P. (2007). «*Cretaceous Rudists and Carbonate Platforms: Environmental Feedback*» *S.E.P.M.*, 87, 115-139