

Estudio diagenético en conchas de braquiópodos de la cuenca del Guadiato (Mississippiense, SO del Macizo Ibérico)

Diagenetic study of brachiopod shells from the Guadiato basin (Mississippian, SW Iberian Massif)

M. Armendáriz, I. Rosales y C. Quesada

Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas 23, 28003 Madrid. m.armendariz@igme.es

ABSTRACT

Detailed petrographic and geochemical analyses of brachiopod shells from the Guadiato Carboniferous basin (Córdoba, SW Iberian Massif) has been carried out in order to evaluate their textural and geochemical preservation degree and their potential to be used as indicators of paleoenvironmental changes during the Carboniferous. The preservation degree of the shell's microstructure has been evaluated by petrographic microscope, cathodoluminescence (CL) and scanning electron microscope (SEM). Under CL, ventral valves are mainly nonluminescent (NL) or nonluminescent with small slightly luminescent areas (NL-SL). In contrast, most of the dorsal valves are luminescent with moderate luminescent areas (ML-L). Under SEM, the samples show very well preserved lamellar and fibrous microstructures. The elemental contents (Ca, Mg, Sr, Mn and Fe) for the NL portions agree with elemental contents of modern brachiopods in equilibrium with ambient seawater and that have not undergone significant diagenetic modification. Therefore, our findings reveal a better microstructural preservation of the ventral valves of *Gigantoproductids* than the dorsal valves. The NL and NL-SL shell portions present the better microstructural and geochemical preservation and are interpreted to reflect the original isotopic and chemical composition of the marine water from which they precipitated.

Key words: brachiopods, diagenesis, cathodoluminescence, Mississippian, Guadiato Basin

Geogaceta, 42 (2007), 103-106
ISSN: 0213683X

Introducción

La evolución química e isotópica del agua oceánica a lo largo de la historia de nuestro planeta puede ser seguida a través del análisis geoquímico del carbonato que compone las conchas fósiles de los organismos que habitaron esos mares. La evolución de la composición geoquímica del agua marina constituye un reflejo de diversos procesos globales, tanto de tipo climático como paleoceanográfico o tectónico. Por esa razón, esta información es esencial para el estudio del «Cambio Global», ya que cualquier presunto impacto antropogénico ha de ser debidamente contrastado y calibrado frente al cambio natural estudiado bajo la perspectiva del tiempo geológico. Diversos estudios realizados en conchas fósiles de braquiópodos (p. ej. Lowenstam, 1961; Popp *et al.*, 1986; Veizer *et al.*, 1986; Brand, 1989; Grossman *et al.*, 1993; Banner y Kaufman, 1994; Bruckschen y Veizer, 1997; Mii *et al.*, 2001) han demostrado que estos organismos constituyen el material más apropiado para estudiar la composición geoquímica del agua oceánica durante el Paleozoico, dado que su composición original de calcita baja en Mg (LMC) es menos susceptible de sufrir transformaciones durante la dia-

génesis que el aragonito u otro tipo de calcita. Sin embargo, uno de los puntos claves para la correcta interpretación de los datos obtenidos a partir de las conchas de braquiópodos paleozoicos es la potencial transformación mineral y alteración en su composición química original que pueden haber sufrido durante los procesos diagenéticos postdeposicionales (Popp *et al.*, 1986). El grado de alteración está controlado principalmente por las interacciones fluido-roca, que dependen de la apertura del sistema diagenético, la cual puede variar para diferentes componentes o porciones de la concha. Por tanto, el objetivo principal de este estudio es evaluar el grado de preservación textural y geoquímica de estos organismos para poder ser usados como paleoindicadores de cambios ambientales durante el Carbonífero. Para ello, se ha realizado un análisis detallado petrográfico y geoquímico en diversas conchas de braquiópodos de la cuenca carbonífera del Guadiato (Córdoba, SO del Macizo Ibérico; Fig. 1).

Marco geológico

La cuenca carbonífera del Guadiato constituye el borde meridional de la cuenca mayor de Los Pedroches (Fig. 1) que se

desarrolla como una cuenca sin-orogénica durante la orogenia Varisca (Gabaldón *et al.*, 2004). La denominada cuenca del Guadiato (Fig. 1) se sitúa dentro de la zona de cizalla Badajoz-Córdoba, que marca el límite entre las zonas de Ossa-Morena y Centroibérica (Quesada, 1983). Se extiende en una banda de dirección NO-SE a lo largo de unos 125 km con una anchura variable de 2-7 km y está constituida por tres bandas longitudinales separadas por cabalgamientos sinistros (Fig. 1). El área de estudio se localiza en la banda central de la cuenca del Guadiato (unidad detrítico-carbonatada) en donde se ha identificado un sistema de plataforma carbonatada de edad Brigantiense (parte alta del Viseense superior; Cózar *et al.*, 2006). Este sistema carbonatado está caracterizado por el desarrollo de microbialitas y montículos micríticos que gradan lateralmente a margas y calizas margosas con esponjas y grandes braquiópodos (*Gigantoproductidae*) hacia los ambientes de talud (Armendáriz *et al.*, 2005; Armendáriz, 2006). Uno de los registros más completos de estos depósitos de plataforma se localiza en los alrededores de la casa de Valdemilano (Fig. 1), a unos 13 km al O de Adamuz (Armendáriz *et al.*, 2005; Armendáriz, 2006). En la sección de Valdemilano los gigantoproducti-

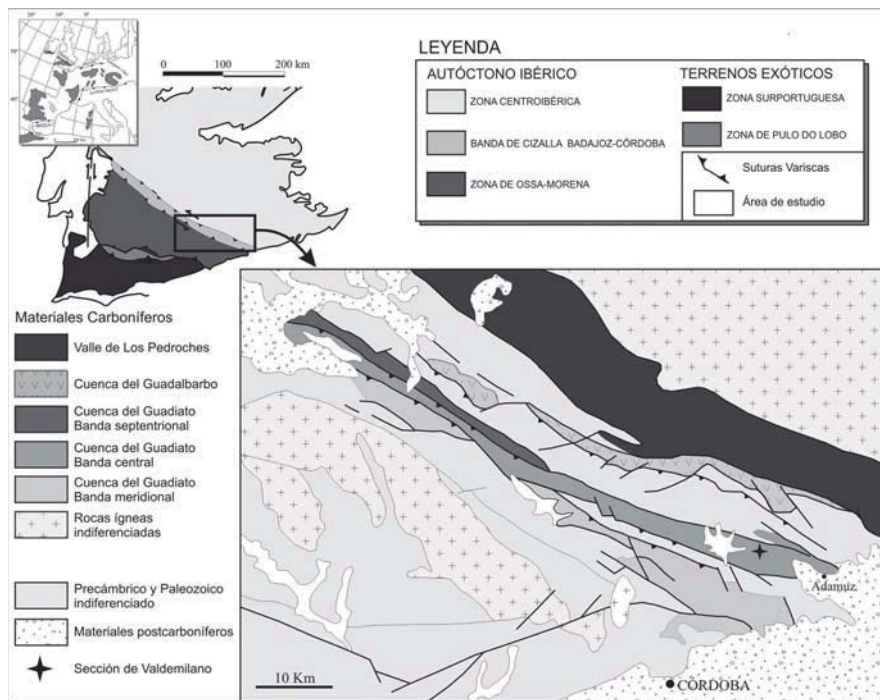


Fig. 1.- Localización del área de estudio dentro del SO del Macizo Ibérico (modificado de Julivert *et al.*, 1974 y Quesada, 1991) y mapa geológico simplificado de la zona de estudio en donde se localiza la sección de Valdemilano (modificado del Mapa Geológico de España 1:1.000.000, I.G.M.E., 1995).

Fig. 1.- Location of the study area in the SW Iberian Massif (modified after Julivert *et al.*, 1974 and Quesada, 1991) and simplified geological map of the study area showing the location of the Valdemilano section (modified from Mapa Geológico de España 1:1.000.000, I.G.M.E., 1995).

dos se encuentran principalmente concentrados en la base de la secuencia, proporcionando el sustrato sobre el que progradaron los depósitos de plataforma.

Metodología y descripción de las muestras

Se han analizado un total de 21 braquiópodos procedentes de 3 niveles estratigráficos de la sección de Valdemilano (Fig. 1). La mayoría de los ejemplares seleccionados para el estudio consisten en fragmentos de conchas con valvas dorsales y ventrales unidas, aunque ocasionalmente también se recolectaron ejemplares completos y fragmentos de conchas de valvas únicas. Todos los especímenes presentan valvas dorsales cóncavas o planas y valvas ventrales fuertemente convexas, siendo esta una de las características principales de los productidos (Muir-Wood y Williams, 1965). Como elementos de ornamentación cabe destacar la presencia de costillas, arrugas y espinas. Las dimensiones medias de los ejemplares completos estudiados varían de 8 a 10 cm de anchura y de 9 a 12 cm de longitud. Respecto a los espesores de las conchas, las valvas ventrales varían entre 2 y 7 mm y las valvas dorsales apenas sobrepasan 1 mm, salvo

una de las muestras que llega a alcanzar 3 mm de espesor.

Para cada una de las muestras se prepararon láminas delgadas, probetas pulidas y fragmentos de concha en corte fresco. Las diferentes preparaciones fueron examinadas mediante microscopio petrográfico de luz transmitida, catodoluminiscencia (CL) y microscopio electrónico de barrido (SEM), con el fin de observar el grado de preservación de la microestructura de las conchas, sus características de luminiscencia y evidencias de recrystalización.

Las zonas seleccionadas con diferentes características de luminiscencia fueron micromuestreadas independientemente (1-7 mg) usando un torno de dentista equipado con instrumentos de tungsteno y acoplado a un microscopio binocular. El análisis de SEM se realizó en el Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru (Universidad Complutense de Madrid). Se utilizó un modelo JEOL JSM 6400 dotado con un detector de electrones retrodispersados (BSE) y un sistema de microanálisis (XEDS). Las concentraciones elementales se determinaron en un equipo de espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado por inducción (ICP-AES) en el Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.). La disolución de la muestra (0.9-3.65 mg) se realizó con ácido clorhídrico al 10%. Los límites de detección para el Ca, Fe, Mg, Mn, Na, and Sr son 1000, 200, 100, 50, 100 y 10 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

drico al 10%. Los límites de detección para el Ca, Fe, Mg, Mn, Na, and Sr son 1000, 200, 100, 50, 100 y 10 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Análisis petrográfico de las conchas

Las características de luminiscencia pueden usarse como indicadores de alteración diagenética. La variación de la intensidad de CL en el carbonato cálcico se atribuye generalmente a la concentración de la relación de iones activadores (principalmente Mn^{2+}) e inhibidores (principalmente Fe^{2+}) de la luminiscencia (p. ej. Meyers, 1974; Machel *et al.*, 1991). El carbonato precipitado a partir del agua marina oxigenada contiene muy baja concentración de Mn^{2+} y, por tanto, los carbonatos marinos no alterados por una diagénesis posterior generalmente son no luminiscentes (NL). Las secciones de las conchas de braquiópodo (*Gigantoproductidae*) estudiadas bajo el microscopio de luz transmitida muestran microestructuras claramente laminares y fibrosas muy bien preservadas (Fig. 2). En CL, las diferentes áreas de la concha se clasificaron según las características de luminiscencia en: 1) no luminiscentes (NL) o no luminiscentes con pequeñas áreas levemente luminiscentes (NL-SL). Estas zonas se consideran, a priori, el material mejor preservado; 2) levemente luminiscentes (SL). Estas zonas se consideran como moderadamente preservadas; y 3) luminiscentes (L) o luminiscentes con grandes áreas moderadamente luminiscentes (ML-L). Estas se consideran como el material peor preservado. La matriz y cementos carbonatados son invariablemente luminiscentes.

La mayoría de las valvas ventrales fueron caracterizadas bajo catodoluminiscencia como NL o NL-SL (Fig. 2). En ocasiones, las valvas presentaron pequeñas áreas L coincidentes con rellenos de microfracturas y con direcciones principalmente perpendiculares y paralelas con respecto a la concha (Fig. 2A y B). A pesar de estas pequeñas microfracturas, en general todas las conchas presentaron áreas NL lo suficientemente grandes como para ser micromuestreadas. Por el contrario, la mayoría de las valvas dorsales mostraron características ML-L (Fig. 2C). Bajo SEM se examinaron tanto cortes transversales como longitudinales de fragmentos de conchas de las muestras más representativas de braquiópodos (Fig. 3). Los especímenes considerados como bien preservados bajo microscopio petrográfico de luz transmitida y catodoluminiscencia, muestran microestructuras principalmente fibrosas (Fig. 3A) y laminares (*crested laminae* y *flat laminae*, Williams, 1968) (Fig. 3B, C y D) muy

bien preservadas. A pesar de que algunas conchas presentan *vugs* de microdisolución asociados a los planos entre fibras y a microfracturas (Fig. 3C), los procesos de recristalización parecen haber sido menores ya que raramente se observa precipitación de minerales secundarios en estas oquedades de microdisolución.

Análisis químicos de elementos mayoritarios y trazas

La variación en la concentración de elementos traza en fósiles invertebrados puede ser utilizada para evaluar una posible alteración diagenética no detectable mediante métodos ópticos y CL (p. ej. Brand y Veizer, 1980; Veizer, 1983; Popp *et al.*, 1986; Grossman *et al.*, 1993; Mii *et al.*, 2001; Rosales *et al.*, 2001, 2004). En nuestras muestras, la distribución de los contenidos elementales de Sr, Fe y Mn en las diferentes zonas de la concha está íntimamente ligada a las características de catodoluminiscencia. Las muestras analizadas son de calcita baja en magnesio (LMC, 0-5% de $MgCO_3$), con contenidos en Mg inferiores a 0.4% (entre 0.11% y 0.32%) para las porciones de concha NL, NL-SL y SL. Las porciones de las conchas NL y NL-SL presentan concentraciones de Sr que varían entre 1187 y 2221 $\mu g\ g^{-1}$ y contenidos en Mn y Fe por debajo de 37 $\mu g\ g^{-1}$ y 239 $\mu g\ g^{-1}$ respectivamente. Por tanto, todos los análisis de áreas NL y NL-SL tienen concentraciones de Mn por debajo de los límites de detección (50 $\mu g\ g^{-1}$), mientras que únicamente una de las muestras presenta concentraciones de Fe detectable (200 $\mu g\ g^{-1}$). La media de las concentraciones de Fe, Mn y Sr en las conchas NL son 117.27, 27.07 y 1688.6 $\mu g\ g^{-1}$ respectivamente. Estos resultados indican una señal geoquímica original o muy próxima a la original y ausencia de alteración diagenética significativa.

Las concentraciones de Sr de las áreas SL presentan un rango de variación más estrecho que las NL (de 1194 a 2097 $\mu g\ g^{-1}$), mientras que los contenidos en Mn y Fe son ligeramente más elevados (<71 $\mu g\ g^{-1}$ para el Mn y <1255 $\mu g\ g^{-1}$ para el Fe). Estas diferencias también se reflejan en las medias de las concentraciones de las conchas SL, que son 518.8 $\mu g\ g^{-1}$ para el Fe, 53 $\mu g\ g^{-1}$ para el Mn y 1667.6 $\mu g\ g^{-1}$ para el Sr. Por el contrario, las áreas L muestran un fuerte enriquecimiento en Fe (2979-6998 $\mu g\ g^{-1}$) y Mn (333-881 $\mu g\ g^{-1}$), y concentraciones de Sr variables (889 $\mu g\ g^{-1}$ -1839 $\mu g\ g^{-1}$), lo que indica una alteración diagenética significativa.

Conclusiones

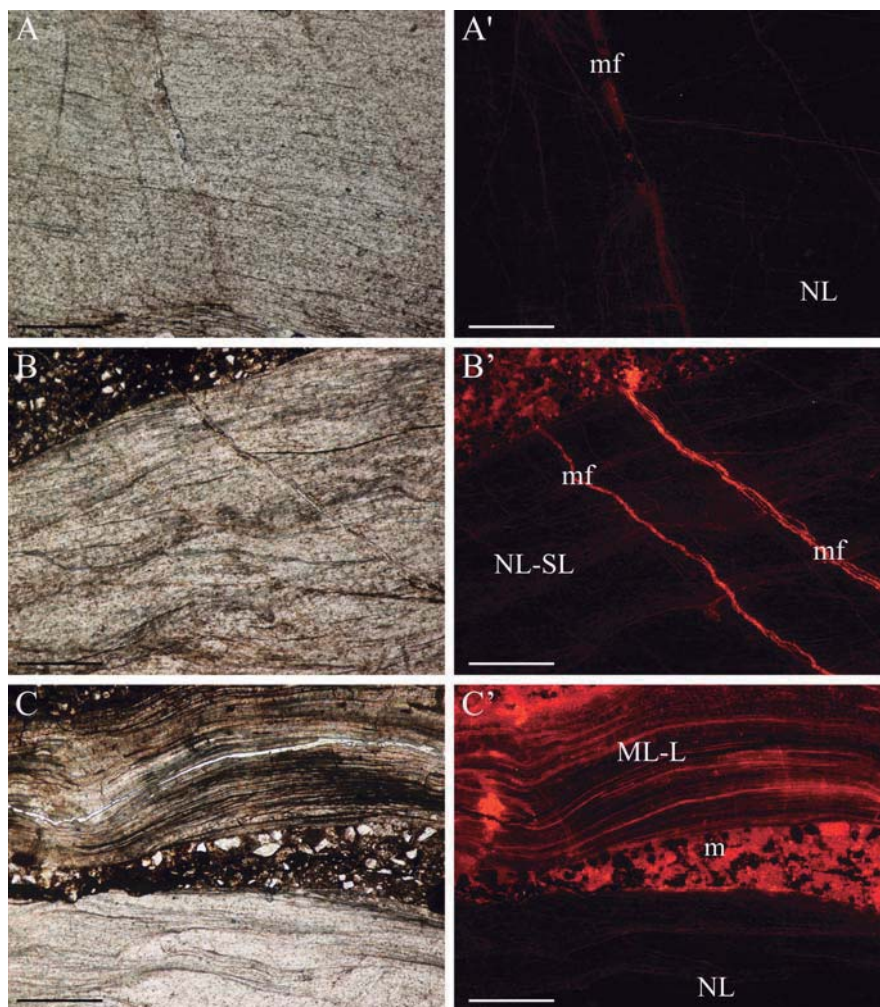


Fig. 2.- Microfotografías de secciones delgadas de conchas de braquiópodos de la sección de Valdemilano (Brigantiense superior). A, B, y C: microfotografías bajo luz transmitida. A', B' y C': mismas preparaciones vistas en catodoluminiscencia (CL). La escala es 500 μm para todos los casos. NL: no luminiscente; NL-SL: no luminiscente con áreas ligeramente luminiscentes; ML-L: luminiscente con áreas moderadamente luminiscentes; mf: microfracturas; m: matriz.

Fig. 2.- Thin-section photomicrographs of brachiopod shells from the Valdemilano section (Upper Brigantian) showing microstructure and cathodoluminescence characteristics. A, B and C: photomicrographs under plane-polarized light. A', B' and C': the same views under cathodoluminescence. Scale bar is 500 μm in all cases. NL: nonluminescent; NL-SL: nonluminescent with slightly luminescent areas; ML-L: luminescent with moderately luminescent areas; mf: micro-fractures; m: matrix.

Se han estudiado un total de 21 conchas de braquiópodos (*Gigantoproductidae*) de la cuenca carbonífera del Guadaito, con el fin de determinar el grado de alteración diagenética y evaluar la preservación microestructural de las conchas. Las observaciones petrográficas de las conchas de gigantoproductidos indican una buena preservación microestructural de las valvas ventrales, en donde no se han observado evidencias de recristalización significativa. Estas son mayoritariamente NL o NL-SL, aunque ocasionalmente muestran luminiscencia menor concentrada en microfracturas. Estas áreas NL y NL-SL de las valvas ventrales se consideran el material mejor preservado. Por el contrario, la mayoría de las valvas dorsales mos-

traron áreas L o ML-L que se consideran peor preservadas.

Las porciones de muestras clasificadas como NL y NL-SL presentan una baja concentración en Fe y Mn y una alta concentración de Sr. En estas áreas la distribución de los contenidos elementales revela concentraciones de Ca, Mg, Sr, Mn y Fe dentro de los rangos considerados como normales para braquiópodos actuales. Estos rangos se consideran en equilibrio con los valores del agua marina y que no han sufrido modificación diagenética. Por el contrario, las porciones L de las valvas presentan un aumento en la concentración de Fe y Mn y una disminución del contenido en Sr, sugiriendo mayor alteración diagenética de estas porciones que actuaron

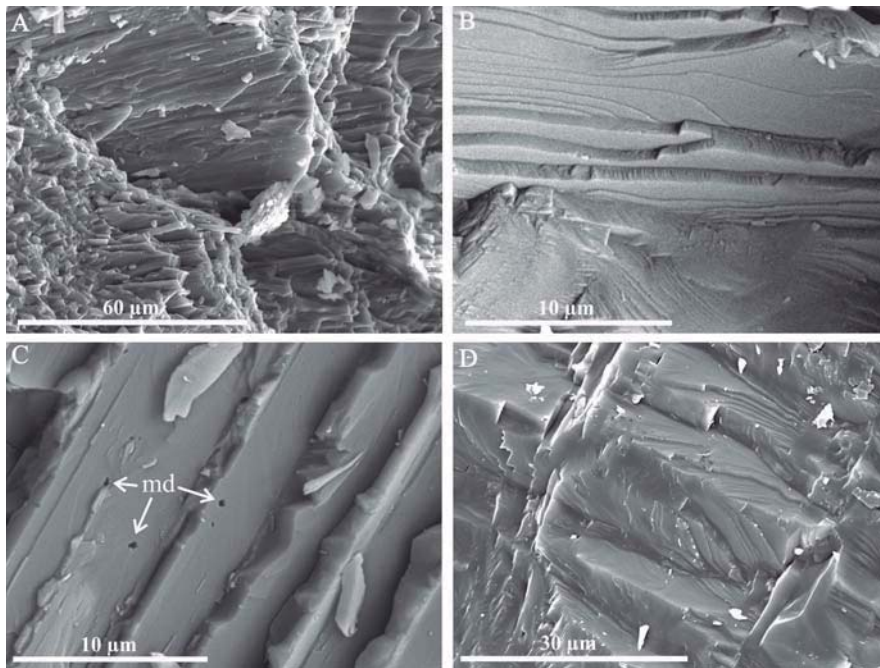


Fig. 3.- Microfotografías de S.E.M. de la valva ventral de las conchas más representativas de braquiópodos de la sección de Valdemilano (Brigantiense superior). A: Sección transversal y longitudinal. Nótese la buena preservación de la microestructura fibrosa. B: Sección transversal con excelente preservación. Nótese el bandeo laminar y el contacto neto entre las láminas. C: Sección longitudinal con pequeñas microdisoluciones (md) sin signos de recristalización. Nótese la buena preservación de la microestructura laminar. D: Microestructura laminar (crested laminae) en sección transversal. Nótese la excelente preservación de la concha.

Fig. 3.- Scanning electron microscope (SEM) photomicrographs of representative brachiopod ventral valves from the Valdemilano section (Upper Brigantian). A: Transversal and longitudinal section. Note the well-preserved fibrous microstructure. B: Transversal section with excellent preservation. Note banding laminae and clean crystal boundaries between lamellae. C: Longitudinal section containing small microdissolutions (md) without any secondary precipitate. Note the well-preserved laminae microstructure. D: Crested laminae microstructure of transversal section. Note the excellent preservation of the shell.

como microzonas de reacción con los fluidos diagenéticos.

Por tanto, el estudio petrográfico de las conchas pone de manifiesto que las valvas ventrales presentan un grado de preservación mayor que las valvas dorsales. Dentro de las primeras, las áreas de concha caracterizadas como NL y NL-SL muestran la mejor preservación microestructural y geoquímica. Estas áreas se consideran el material mejor preservado y el que mejor refleja la composición isotópica y química original del agua marina de la cual precipitaron los esqueletos calcáreos de los organismos.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias al apoyo y financiación del Instituto Geológico y Minero de España mediante una beca de tesis doctoral que se enmarca dentro del proyecto FEDER-CICYT (REF. BTE2002-03819). Este estudio es una contribución al proyecto IGCP 497 (*The Rheic Ocean: Its Origin, Evolution and Correlatives*). Agradecer al Centro de Mi-

croscopia Electrónica Luis Bru de la U.C.M., especialmente a Eugenio Baldonado Rodríguez, la ayuda prestada en la realización de las microfotografías de microscopio electrónico de barrido.

Referencias

- Armendáriz, M. (2006). *Boletín Geológico y Minero de España*, 117, 513-518.
- Armendáriz, M., Quesada, C., Gabaldón, V. y Gómez, J.J. (2005). En: *GeoErlangen 2005. System Earth - Biosphere Coupling, Regional Geology of Central Europe. International Conference and Annual Meeting Geologische Vereinigung* (A. Freiwald, H.G. Röhlhng y S.B. Löffler, Eds.). Erlangen-Nürnberg (Alemania), 8-9.
- Banner, J.L. y Kaufman, J. (1994). *Geological Society of America Bulletin*, 106, 1074-1082.
- Brand, U. (1989). *Biogeochemistry*, 7, 159-193.
- Brand, U. y Veizer, J. (1980). *Journal of Sedimentary Petrology*, 50, 1219-1236.

- Bruckschen, P. y Veizer, J. (1997). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132, 243-264.
- Cózar, P., Somerville, I.D., Rodríguez, S., Mas, R. y Medina-Varea, P. (2006). *Sedimentary Geology*, 183, 269-295.
- Gabaldón, V., Quesada, C. y Gómez, J. J. (2004). En: *32th International Geological Congress. Abstract*.
- Grossman, E.L., Mii, H.S. y Yancey, T.E. (1993). *Geological Society of America Bulletin*, 105, 1284-1296.
- I.G.M.E. (1995). *Mapa Geológico de España 1:1.000.000*.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A. y Nabais-Conde, L.E. (1974). *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares a escala 1:1.000.000*. I.G.M.E.
- Lowenstam, H.A. (1961). *Journal of Geology*, 69, 241-260.
- Machel, H.G., Mason, R.A., Mariano, A.N. y Mucci, A. (1991). En: *Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects* (C.E. Barker y O.C. Kopp, Eds.). Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course Notes, 25, 9-15.
- Meyers, W.J. (1974). *Journal of Sedimentary Petrology*, 44, 837-861.
- Mii, H.S., Grossman, E.L., Yancey, T.E., Chuvashov, B. y Egorov, A. (2001). *Chemical Geology*, 175, 133-147.
- Muir-Wood, H. y Williams, A. (1965). En: *Treatise on Invertebrate Paleontology, Part H Brachiopoda* (R. Moore, Ed.). Geological Society of America, University of Kansas Press, 361-521.
- Popp, B.N., Anderson, T.F. y Sandberg, P.A. (1986). *Geological Society of America Bulletin*, 97, 1262-1269.
- Quesada, C. (1983). En: *Carbonífero y Pérmico de España* (C. Martínez, Ed.). I.G.M.E., Madrid, 243-278.
- Quesada, C. (1991). *Tectonophysics*, 185, 225-245.
- Rosales, I., Quesada, S. y Robles, S. (2001). *Sedimentology*, 48, 1149-1169.
- Rosales, I., Quesada, S. y Robles, S. (2004). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 203, 253-275.
- Veizer, J. (1983). En: *Stable isotopes in sedimentary geology* (M.A. Arthur, T.F. Land, Eds.). Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course Notes, 10, 3.1-3.100.
- Veizer, J., Fritz, P. y Jones, B. (1986). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1679-1696.
- Williams, A. (1968). *Evolution of the shell structure of articulate brachiopods*. Palaeontological Association of London, Special Papers in Paleontology, 2, 55 p.