

# Luminiscencia frente a quimismo elemental en inocerámidos (Bivalvia) de facies profunda (Formación de Plentzia, Santoniense del Arco Vasco). (Parte I)

*Luminescence against elemental chemistry from deep facies inoceramids (Bivalvia) (Plentzia Formation, Santonian of the Basque Arc). (Part I)*

A. Jiménez Berrocoso<sup>(\*)</sup>, M.C. Zuluaga y J. Elorza

Depto. Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644; 48080 Bilbao

(\*)E-mail: npbjbea@ig.ehu.es

## ABSTRACT

*Inoceramid shells (four individuals) from deep facies sediments of the Plentzia Formation (Santonian, Basque Arc) have been analysed to determine their elemental chemistry ( $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$ ) using the electronic probe microanalyser. Relationships between the luminescent behaviour of the selected inoceramids and their elemental chemistry (obtained from eight transects with a total of 1235 analyses) have been established. Results indicate that  $Mg^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  keep higher values at the medium shell layer, where luminescence is less intense. By contrast,  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  are considerably higher at both the outer and inner shell layer and inter-prismatic zones, where luminescence exhibits the highest colour intensity (bright-yellowish). On the other hand,  $Na^+$  and  $Ba^{2+}$  do not show a clear relationship with the luminescent behaviour of the analysed inoceramids, as their variations along the transects do not follow the luminescent changes of the shells. Therefore, it is suggested that in spite of the deep burial suffered by the sediments, which deeply overprinted the elemental chemistry of the shells,  $Na^+$  and  $Ba^{2+}$  profiles could still preserve patterns close to the originals.*

**Key words:** inoceramids, luminescence, elemental chemistry, deep burial diagenesis, Santonian, Basque Arc.

Geogaceta, 34 (2003), 143-146

ISSN:0213683X

## Introducción

En numerosos trabajos de geoquímica sobre carbonatos, se constata la existencia de una estrecha relación entre el contenido en elementos menores y trazas (EsMT) y el comportamiento luminiscente que ofrecen, por lo que, las conclusiones son más precisas al analizar ambos datos conjuntamente. En carbonatos inorgánicos (calcitas y dolomitas diagenéticas), el uso integrado de la catodoluminiscencia (CL) y los análisis de EsMT se ha centrado principalmente sobre aspectos diagenéticos. Gracias a ellos, se ha demostrado que pueden ser variados los controles diagenéticos sobre la distribución de los EsMT en los minerales (composición química del fluido, condiciones Eh-pH, apertura del sistema) (Machel, 2000). En carbonatos biogénicos (esqueletos calcáreos de organismos actuales y fósiles), las interpretaciones apoyadas en estas dos técnicas presentan un grado de complejidad más elevado, ya que la incorporación de determinados elementos al carbonato esquelético puede estar condicionada por controles biológicos (efec-

tos vitales) durante el crecimiento de las conchas (Morrison y Brand, 1986). Particularmente, en conchas fósiles los principales retos de las investigaciones han sido: (i) evaluar el grado de alteración postdeposicional que presentan los esqueletos calcáreos; y (ii) interpretar el significado paleoambiental de las señales geoquímicas registradas en las conchas menos alteradas (Brand y Morrison, 1987).

En este sentido, los inocerámidos ofrecen un marco excepcional para este tipo de estudios, ya que su microestructura "en panal de abeja", formada por prismas milimétricos de calcita baja en magnesio, facilita la observación rápida mediante la CL, y el análisis geoquímico de EsMT por microsonda electrónica proporciona una alta densidad de muestreo. El objetivo primordial de este trabajo ha sido establecer los cambios principales producidos en el quimismo elemental de las conchas y su relación con las variaciones de luminiscencia. A consecuencia del enterramiento profundo que soportaron los sedimentos de la Formación de Plentzia, la concentración original en EsMT de los

inocerámidos sufrió importantes modificaciones. Estas alteraciones contrastan notablemente con el quimismo elemental encontrado en las conchas de inocerámidos de facies más somera, situadas en la parte más occidental de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Jiménez-Berrocoso *et al.*, este volumen), y con los datos geoquímicos obtenidos en la concha del bivalvo actual *Atrina rigida*, de microestructura prismática similar (Jiménez-Berrocoso, en prep.).

## Contexto geológico y Metodología

La unidad superior de la Formación de Plentzia, constituida por una serie fundamentalmente margosa (sección de Barrika), fue depositada en un ambiente marino de fondo de cuenca durante el intervalo Santoniense inferior-Santoniense superior y, en ella, se conserva una gran cantidad de conchas de inocerámidos (Jiménez-Berrocoso *et al.*, 2001). Los materiales de Barrika sufrieron un enterramiento profundo, a tenor de su localización paleogeográfica dentro de la Cuenca (Arco Vasco) y las evidencias en-

contradas en la mineralogía de arcillas, mayoritariamente de origen diagenético (interestratificados illita/esmectita de tipo R1 y clorita). Esta situación corrobora el incremento en el grado diagenético que detectaron desde el sur (Plataforma Navarro-Cántabra) hacia el norte (Arco Vasco) Aróstegui *et al.* (1991), sobre la base de la mineralogía de arcillas. Las modificaciones diagenéticas encontradas en la microestructura de los inocerámidos de esta sección también apoyan una diagénesis de enterramiento profundo (Elorza y García-Garmilla, 1996; Jiménez-Berrococo y Elorza, 2001).

Cuatro inocerámidos seleccionados por sus valores isotópicos (AINO-51-2,  $\delta^{18}\text{O} = -2,27\text{‰PDB}$ ; AINO-48-3,  $\delta^{18}\text{O} = -3,38\text{‰PDB}$ ; AINO-49-1,  $\delta^{18}\text{O} = -3,45\text{‰PDB}$ ; y AINO-59-0,  $\delta^{18}\text{O} = -4,03\text{‰PDB}$ ) fueron sometidos a análisis por microsonda electrónica. Para confirmar la precisión de la técnica de análisis, por cada concha se efectuaron dos transectos paralelos, según el eje de elongación de los prismas (ocho transectos y 1235 análisis en total, a intervalos de 11-15  $\mu\text{m}$ ). En cada análisis, se midió la concentración en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , con unas condiciones analíticas de 15 kV de potencial, 10 nA de intensidad, 5  $\mu\text{m}$  de diámetro cada análisis puntual y contajes de 10-30 segundos (según el elemento analizado). Por razones de espacio, sólo se incluyen la "Línea 1" de los transectos realizados en las conchas AINO-48-3 ( $n=146$ ) (Fig. 1 A) y AINO-59-0 ( $n=180$ ) (Fig. 1 B), cuyas conductas geoquímicas son más diferenciadas.

### Comportamiento luminiscente de los inocerámidos

La concha AINO-48-3 presenta un comportamiento luminiscente claramente zonado (Fig. 1 A), al igual que AINO-51-2 y AINO-49-1. En cambio, el inocerámido AINO-59-0 muestra una luminiscencia completa de color anaranjado mate (Fig. 1 B). En general, las zonas externas e internas de las conchas (ZEC y ZIC) ofrecen una intensa luminiscencia amarilla brillante, mientras que las zonas medias (ZMC) se disponen apenas sin luminiscencia. En el tránsito hacia la ZMC, la luminiscencia se pierde para convertirse en pequeños parches irregulares luminiscentes, aunque con la misma intensidad. Las zonas interprismáticas son siempre luminiscentes de color amarillo brillante y, en muchas ocasiones, presentan parches luminiscentes contiguos. Es importante apuntar que incluso las zonas medias de estas conchas no están total-

mente libres de luminiscencia, ya que, además de los pequeños parches mencionados, suelen aparecer venas muy finas de luminiscencia rojiza (Fig. 1 A).

### Luminiscencia frente a quimismo elemental

Un examen comparativo entre los diferentes perfiles elementales realizados ( $\text{Mg}/\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}/\text{Ca}$ ,  $\text{Na}/\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}/\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}/\text{Ca}$  y  $\text{Mn}/\text{Ca}$ ) permite establecer algunos criterios comunes de comportamiento. Así, las distribuciones de todos los elementos químicos dibujan perfiles en forma de "dientes de sierra", cuya frecuencia está marcada por el espaciado de los análisis (11-15  $\mu\text{m}$ ) y su amplitud por las concentraciones elementales (en mmol/mol).

Los perfiles  $\text{Mg}/\text{Ca}$  poseen una conexión muy evidente con la luminiscencia. En las conchas de comportamiento luminiscente zonado, estos perfiles presentan los valores más elevados en la ZMC, de menor luminiscencia ( $n=54$  -sin zonas interprismáticas-, valor medio  $x_{\text{Mg}/\text{Ca}} = 18,92$  mmol/mol, en AINO-48-3), mientras que en las ZEC y ZIC luminiscentes, aparecen claramente disminuidos ( $n=54$ ,  $x_{\text{Mg}/\text{Ca}} = 13,54$  mmol/mol, y  $n=34$ ,  $x_{\text{Mg}/\text{Ca}} = 12,31$  mmol/mol, respectivamente) (Fig. 1 C). En el inocerámido AINO-59-0, de luminiscencia completa, las relaciones  $\text{Mg}/\text{Ca}$  se encuentran marcadamente rebajadas en toda la concha ( $n=180$ ,  $x_{\text{Mg}/\text{Ca}} = 8,89$  mmol/mol), y dibujan perfiles muy similares a los de las ZEC y ZIC del resto de las conchas (Fig. 1 H). Los perfiles  $\text{Sr}/\text{Ca}$  ofrecen también una clara relación con la luminiscencia, aunque en el inocerámido AINO-48-3 es menos llamativa. Las conchas de luminiscencia zonada, poseen perfiles más elevados en los tramos menos luminiscentes (ZMC) ( $x_{\text{Sr}/\text{Ca}} = 1,55$  mmol/mol, en AINO-48-3), mientras que en las ZEC ( $x_{\text{Sr}/\text{Ca}} = 1,53$  mmol/mol) y ZIC ( $x_{\text{Sr}/\text{Ca}} = 1,01$  mmol/mol), de intensa luminiscencia, las relaciones  $\text{Sr}/\text{Ca}$  sufren una disminución (Fig. 1 D). En AINO-59-0, la amplitud máxima de los perfiles  $\text{Sr}/\text{Ca}$  ha disminuido considerablemente ( $x_{\text{Sr}/\text{Ca}} = 1,11$  mmol/mol) (Fig. 1 I), frente al resto de las conchas zonadas (Fig. 1 D).

El comportamiento de las relaciones  $\text{Na}/\text{Ca}$  y  $\text{Ba}/\text{Ca}$  en las conchas analizadas es más ambiguo. Al observar la distribución que siguen estas relaciones elementales en los inocerámidos de luminiscencia zonada, no se aprecia ninguna conexión manifiesta con su luminiscencia (Fig. 1 E, F). En la concha de luminiscencia completa (AINO-59-0), el perfil  $\text{Na}/\text{Ca}$  dibuja una forma general ondulada

(Fig. 1 J), mientras que las relaciones  $\text{Ba}/\text{Ca}$  son similares a las de los inocerámidos con luminiscencia zonada (Fig. 1 K), por lo que tampoco parece haber ninguna conexión con su luminiscencia.

En cambio, los perfiles  $\text{Fe}/\text{Ca}$  y  $\text{Mn}/\text{Ca}$  de cada concha se encuentran fuertemente relacionados entre sí, e incluso, en ocasiones, llegan a trazar perfiles prácticamente idénticos (coef. correlac.=0,79 en Línea 1 y 0,82 en Línea 2 de AINO-48-3) (Fig. 1 G). La conexión que manifiestan estas relaciones elementales con la luminiscencia de las conchas es también muy alta. En los inocerámidos de luminiscencia zonada, los perfiles aumentan sus valores netamente hacia las ZEC ( $x_{\text{Fe}/\text{Ca}} = 1,88$  mmol/mol,  $x_{\text{Mn}/\text{Ca}} = 0,88$  mmol/mol, en AINO-48-3) y ZIC ( $x_{\text{Fe}/\text{Ca}} = 2,89$  mmol/mol,  $x_{\text{Mn}/\text{Ca}} = 1,98$  mmol/mol), donde la luminiscencia es más intensa. Por el contrario, en las zonas medias (ZMC), de menor luminiscencia, los perfiles se muestran muy rebajados ( $x_{\text{Fe}/\text{Ca}} = 1,21$  mmol/mol,  $x_{\text{Mn}/\text{Ca}} = 0,70$  mmol/mol) (Fig. 1 G). En estos inocerámidos, los transectos pueden atravesar ocasionalmente zonas interprismáticas de intensa luminiscencia. En tal caso, los perfiles elementales se ven claramente alterados, de manera que  $\text{Fe}/\text{Ca}$  y  $\text{Mn}/\text{Ca}$  sufren un aumento significativo (Fig. 1 G), mientras que  $\text{Mg}/\text{Ca}$  y  $\text{Sr}/\text{Ca}$  experimentan un descenso también muy importante (Fig. 1 C, D). En la concha AINO-59-0, los perfiles  $\text{Fe}/\text{Ca}$  y  $\text{Mn}/\text{Ca}$  han sufrido un fuerte incremento ( $x_{\text{Fe}/\text{Ca}} = 4,23$  mmol/mol,  $x_{\text{Mn}/\text{Ca}} = 3,21$  mmol/mol), de acuerdo con su luminiscencia completa (Fig. 1 L).

### Discusión

En un primer trabajo, Elorza y García-Garmilla (1996) ya apuntaron la existencia de alteraciones diagenéticas detectadas en el quimismo elemental de los inocerámidos de la sección de Barrika. Posteriormente, en un estudio más centrado sobre su microestructura, basado en la CL, se puso de manifiesto este tipo de modificaciones químicas en las conchas (Jiménez-Berrococo y Elorza, 2001). En la presente aportación, el gran número de análisis geoquímicos puntuales obtenidos ha permitido un examen detallado que confirma y complementa los resultados anteriores. Así, las pautas encontradas en la conducta de los elementos  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  están directamente relacionadas con la luminiscencia de las conchas. En general, se acepta que la luminiscencia es causada por iones activadores ( $\text{Mn}^{2+}$ ) en suficiente cantidad como para contrarrestar iones inhibidores ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

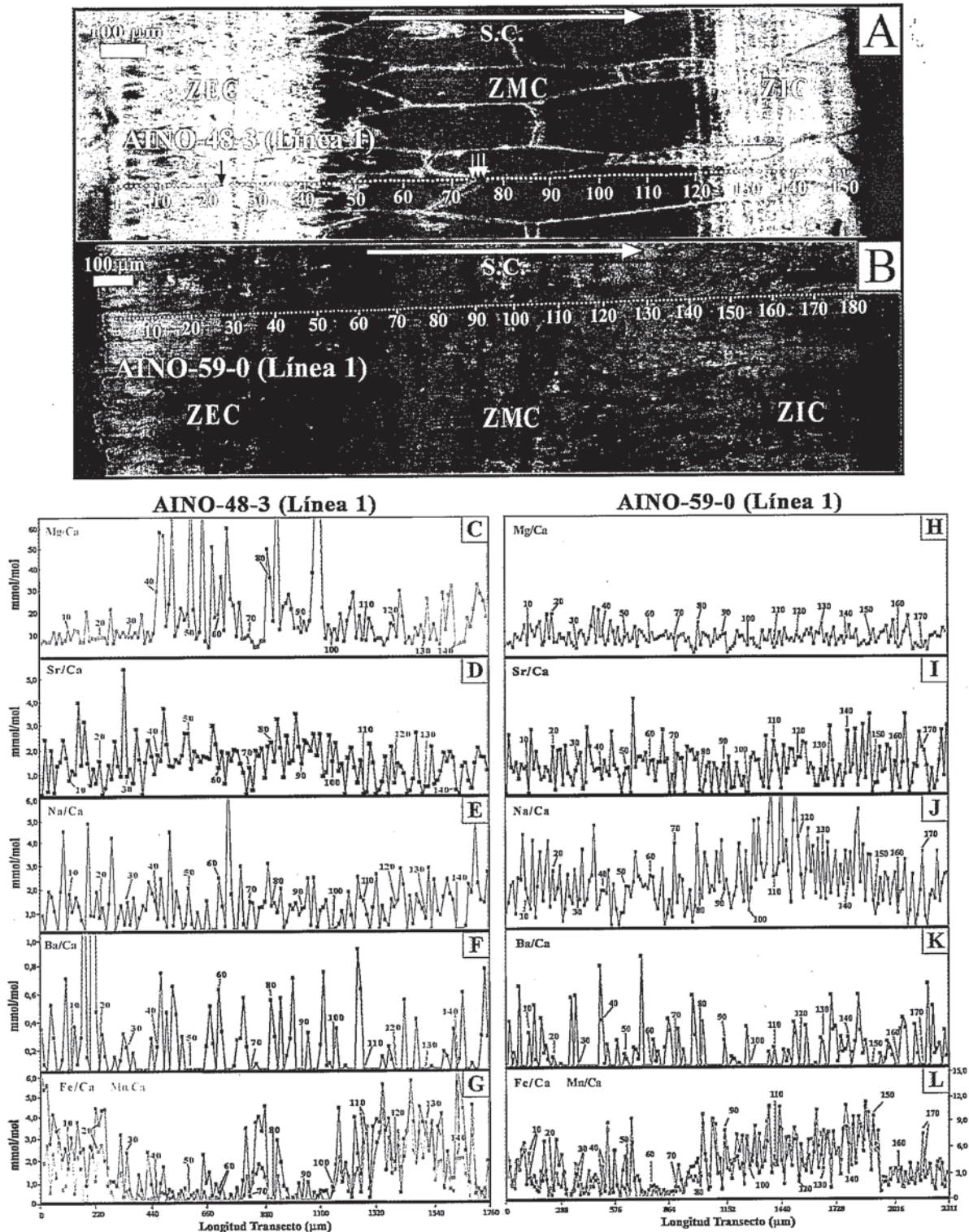


Fig. 1.- A) Transecto (Línea 1) con 1760 µm de longitud y 146 análisis realizado en el inoceramido de luminiscencia zonada AINO-48-3 (fotomicrografía tomada en CL). Las flechas verticales indican los análisis que no fueron utilizados debido a su escasa concentración en Ca<sup>2+</sup>. "S.C." sentido de crecimiento de los prismas; B) Transecto (Línea 1) con 2311 µm de longitud y 180 análisis realizado en el inoceramido de luminiscencia completa AINO-59-0 (fotomicrografía tomada en CL). "S.C." idem anterior; C), D), E), F) y G) Relaciones elementales Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca (mmol/mol) en la concha AINO-48-3. Las zonas en amarillo representan la intensa luminiscencia de la ZEC (zona externa de la concha) y ZIC (zona interna), mientras que la ZMC (zona media) aparece sin color; H), I), J), K) y L) Relaciones elementales Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca (mmol/mol) en la concha AINO-59-0. Nótese el cambio de escala en Fe/Ca y Mn/Ca.

Fig. 1.- A) Transect (Line 1) with 1760 µm long and 146 analyses carried out on the luminescence-zoned inoceramid AINO-48-3 (microphotograph under CL). Vertical arrows indicate discarded analyses, because of their low content in Ca<sup>2+</sup>. "S.C." prism growth direction; B) Transect (Line 1) with 2311 µm long and 180 analyses carried out on the wholly-luminescent inoceramid AINO-59-0 (microphotograph under CL). "S.C." idem anterior; C), D), E), F), and G) Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca, and Mn/Ca ratios (mmol/mol) for AINO-48-3. Yellow-coloured areas represent the luminiscence of OSL (outer shell layer) and ISL (inner shell layer), whereas MSL (medium shell layer) appears colourless; H), I), J), K), and L) Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca, and Mn/Ca ratios (mmol/mol) for AINO-59-0. Note the change of scale for Fe/Ca and Mn/Ca ratios.

Durante la diagénesis, los procesos de disolución-precipitación que afectan a los sedimentos carbonatados pueden llegar a elevar en gran medida el contenido en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  de los fluidos de poro (Brand y Veizer, 1980). El consumo de oxígeno durante la descomposición de la materia orgánica de los sedimentos, a medida que estos se entierran, favorece la aparición de condiciones más reductoras en el medio diagenético, lo que también contribuye a aumentar considerablemente la concentración de estos elementos en los fluidos de poro (Chester, 2000). Paralelamente,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  pueden incorporarse rápidamente a los cementos diagenéticos, ya que su coeficiente de distribución es mayor que la unidad ( $D_{\text{mc}} > 1$ ) (Dromgoole y Walter, 1990). En este sentido, durante la diagénesis de las conchas de la sección de Barrika, la intensa luminiscencia de las ZEC y ZIC de AINO-51-2, AINO-48-3 y AINO-49-1, en contacto directo con el sedimento carbonatado, es producto de su mayor intercambio catiónico con los fluidos de poro, enriquecidos en  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . Estas zonas actuaron como centros receptores de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , a favor de una pérdida de otros elementos como  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , cuya concentración inicial en las conchas era más elevada (Fig. 1 C, D, G). Las zonas interprismáticas, de luminiscencia amarilla brillante, estuvieron también sometidas a un intenso intercambio catiónico. Originalmente, estas zonas pudieron albergar una matriz proteica (materia orgánica), cuya descomposición durante el enterramiento de las conchas favoreció la aparición de una porosidad interprismática, posteriormente ocluida por cementos diagenéticos de marcadas diferencias composicionales. En cambio, la zona media de estas conchas (ZMC) permaneció más protegida frente a los fluidos de poro. En esta zona, la escasa luminiscencia y el quimismo elemental, con valores altos de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , indican que el grado de sustitución catiónica fue menos efectivo, por lo que, parte de la señal geoquímica original ha podido permanecer preservada (Fig. 1 C, D). A su vez, la luminiscencia completa de la concha AINO-59-0 refleja igualmente que la concentración de los elementos  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , inicialmente más alta, sufrió un descenso considerable a favor de un enriquecimiento diagenético en  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (Fig. 1 H, I, L).

En los inocerámidos analizados, la concentración original en  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  también pudo estar sometida a cambios durante la diagénesis. Al-Aasm y Veizer (1986), observaron una pérdida en el contenido en  $\text{Na}^+$ , y un incremento en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , a medida que aumentaba el grado

diagenético en conchas de rudistas de ambientes someros. En cambio, Gómez-Alday (2002) detectó que la relación  $\text{Na}/\text{Ca}$  de las conchas de inocerámidos pertenecientes a facies profunda (Maastrichtiense inferior, Arco Vasco) seguía directamente los cambios en las relaciones  $\text{Fe}/\text{Ca}$  y  $\text{Mn}/\text{Ca}$ , por lo que, en su caso, la repartición del  $\text{Na}^+$  sí podía estar relacionada con las variaciones de luminiscencia. En el presente trabajo, la distribución del  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  frente a la luminiscencia no está claramente definida, ya que no existe una pauta de variación establecida acompañando a los cambios de luminiscencia de las conchas analizadas (Fig. 1 E, F, J, K). El enterramiento profundo que experimentaron los sedimentos de la Formación de Plentzia indica que la diagénesis modificó directamente la concentración original de todos los EsMT determinados. Sin embargo, la ausencia de una relación manifiesta entre los perfiles  $\text{Na}/\text{Ca}$  y  $\text{Ba}/\text{Ca}$  y la luminiscencia de las conchas sugiere que estos elementos han podido preservar en mayor medida la señal geoquímica original.

Comparativamente, el quimismo elemental determinado en los inocerámidos de facies profunda (sección de Barrika), frente a las conchas pertenecientes a facies marina más somera de la misma Cuenca (secciones de Isla de Castro y Villamartín) ofrece notables diferencias cuantitativas (Jiménez-Berrocó et al., este volumen). Así, los ejemplares de Barrika analizados, mayoritariamente luminiscentes, aparecen claramente empobrecidos en  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , y enriquecidos en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  con respecto a los inocerámidos más someros, en general menos luminiscentes. Por su parte, el contenido en  $\text{Na}^+$  es algo más bajo en las conchas de Barrika, mientras que el  $\text{Ba}^{2+}$  es prácticamente similar en todos los inocerámidos (Jiménez-Berrocó et al., este volumen). Las diferencias en  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , y el comportamiento luminiscente de las conchas obedecen principalmente a la mayor profundidad de enterramiento y el consiguiente grado de diagénesis que sufrieron los sedimentos de la sección de Barrika. Nuevamente,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  muestran un comportamiento diferente a los demás elementos, lo que apunta a la mayor persistencia de un control original en sus perfiles de distribución.

## Conclusiones

El enterramiento profundo que soportaron los sedimentos pertenecientes a la Formación de Plentzia fue el inductor principal de la diagénesis desarrollada en las conchas

de los inocerámidos de facies marina profunda. El comportamiento luminiscente que ofrecen estos inocerámidos se encuentra estrechamente relacionado con el quimismo elemental determinado mediante los análisis de microsonda electrónica. Durante la diagénesis, las zonas externa e interna de las conchas y las franjas interprismáticas, de intensa luminiscencia, fueron sometidas a un mayor intercambio catiónico y, actualmente, se encuentran enriquecidas en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . La zona media de las conchas, menos luminiscente, permaneció más protegida frente a los fluidos de la roca y, por ello, conserva un contenido elemental más elevado en  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ . Sin embargo, el comportamiento de los elementos  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  no parece presentar una relación clara con la luminiscencia de los inocerámidos analizados, por lo que la repartición observada en las conchas, aunque amortiguada por la diagénesis, podría responder a controles originales.

## Agradecimientos

Este estudio forma parte de la Tesis Doctoral de A. Jiménez Berrocó y ha sido financiado por el proyecto de investigación 9/UPV 00130.310-14596/2002.

## Referencias

- Al-Aasm, I.S. y Veizer, J. (1986): *Jour. Sed. Petrol.*, 56, 138-152.
- Aróstegui, J., Zuluaga, M.C., Velasco, F., Ortega-Huertas, M. y Nieto, F. (1991) *Clay Miner.*, 26, 535-548.
- Brand, U. y Veizer, J. (1980): *Jour. Sed. Petrol.*, 50, 1219-1236.
- Brand, U. y Morrison, J.O. (1987): *Geoscience Canada*, 14, 85-107.
- Chester, R. (2000): *Marine Geochemistry*. 2<sup>nd</sup> Ed., Blackwell Science, 506 p.
- Dromgoole, E.L. y Walter, L.M. (1990): *Chem. Geol.*, 81, 311-336.
- Elorza, J. y García-Garmilla, F. (1996): *Cretaceous Research*, 17, 479-503.
- Gómez-Alday, J.J. (2002): Tesis, Univ. País Vasco, 232 p.
- Jiménez-Berrocó, A. y Elorza, J. (2001): *Geogaceta*, 30, 159-162.
- Jiménez-Berrocó, A., Pascual, A. y Elorza, J. (2001): *Geogaceta*, 30, 155-158.
- Jiménez-Berrocó, A., Zuluaga, M.C. y Elorza, J. (2003): *Geogaceta*, 34, (este volumen).
- Machel, H.G. (2000): En M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc y D. Ohnenstetter (Eds): *Cathodoluminescence in Geosciences: an overview and perspectives*. Springer Verlag: 271-301.
- Morrison, J.O. y Brand, U. (1986): *Geoscience Canada*, 13, 237-354.