

# Los pares caliza-marga de la Isla de Castro (Coniaciense final-Santoniense inferior, Cuenca Vasco-Cantábrica): variaciones isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ) y mineralógicas

*Limestone-marl couplets from Castro Island (latest Coniacian-lower Santonian, Basque-Cantabrian Basin): isotopic ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) and mineralogical variations*

A. Jiménez-Berrocoso <sup>(1)</sup>, M.C. Zuluaga <sup>(1)</sup> y J. Elorza <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644; 48080 Bilbao E-mail: npbjibe@lg.ehu.es

## ABSTRACT

*Analyses carried out on bedded limestone-marl couplets from Castro Island section (latest Coniacian-lower Santonian, Basque-Cantabrian Basin) show clear isotopic ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) and mineralogical differences between limestones and marls. Analytical results point out that the sediments suffered a low diagenetic grade, and imply a syndimentary origin for the limestone-marl couplets. Besides, it is suggested that the deposition of the sediments was influenced by changes in the carbonate production and continental influx strength into the shallow water basin, probably, as a consequence of climatic variations, which could range between wet and dry conditions.*

**Key words:** limestone-marl couplets, stable isotopes, clay mineralogy, climatic variations, Coniacian-Santonian, Basque-Cantabrian Basin.

*Geogaceta*, 32 (2002), 267-270  
ISSN:0213683X

## Introducción

Los pares litológicos caliza-marga son habitualmente visibles y han sido descritos en secuencias sedimentarias marinas mesozoicas y cenozoicas tanto en la Cuenca Vasco-Cantábrica (Pujalte *et al.*, 1998) como en otras cuencas europeas (House y Gale, 1995). Tal estructuración parece debida a cambios en la producción de carbonato en la superficie oceánica y en el aporte detrítico continental, como respuesta al cabeceo periódico (precesión) del eje la Tierra (Barron *et al.*, 1985). Además, los procesos diagenéticos de compactación y cementación pueden agudizar leves diferencias litológicas iniciales y llegar a producir niveles bien marcados.

Los datos isotópicos ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ ) proporcionan una herramienta eficaz para determinar diferencias genéticas entre niveles calizos y margosos alternantes, y evaluar el grado diagenético alcanzado por la columna litológica. Ditchfield y Marshall (1989) adscribieron las diferencias isotópicas de oxígeno encontradas en materiales alternantes chalk-marga, sin apenas diagénesis, del Cenomaniense del sureste de Inglaterra a variaciones primarias de temperatura en la superficie

oceánica. Para explicar las fluctuaciones isotópicas de carbono se han propuesto varios mecanismos, y en general, valores de  $\delta^{13}\text{C}$  ligeros corresponden a incrementos en el aporte de aguas continentales ricas en  $\text{C}_{12}$ , y valores de  $\delta^{13}\text{C}$  pesados se atribuyen a incrementos en la productividad orgánica de la superficie del océano con alto consumo de  $\text{C}_{12}$  (Arthur *et al.*, 1986).

En el presente trabajo hemos analizado las variaciones isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ ) y mineralógicas (fracción muestra total y arcilla) registradas en los pares caliza-marga que afloran en la pequeña Isla de Castro, situada a 11 Km al oeste de Santander (Cantabria). Los resultados obtenidos permiten detectar diferencias isotópicas y mineralógicas en el par caliza-marga y apuntar ligeras tendencias en el perfil isotópico de oxígeno. Además, también ha sido posible evaluar el grado diagenético de los materiales e inferir el modelo ambiental que prevaleció durante su formación.

## Marco Geológico y Métodos

Los materiales que conforman la Isla de Castro pertenecen a la Formación de Margas y Calizas del Sardinero (Turoniense-

Campaniense), definida por García-Mondejár y Pujalte (1982) en la franja costera de Cantabria dentro de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Fig. 1A, B). La sección estudiada de la Isla de Castro presenta 48.2 m de calizas de carácter noduloso y margas alternantes, depositadas en un medio marino de plataforma somera, actualmente plegadas y afectadas por pequeñas fallas de desgarre sinextroso (Fig. 1C). La edad de los materiales comprende la parte final del Coniaciense y el Santoniense inferior (Wilmsen *et al.*, 1996).

Los análisis isotópicos ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ ), realizados sobre 65 muestras (34 calizas y 31 margas), se han determinado utilizando el espectrómetro de masas VG SIRA-9 de la Universidad de Salamanca. Los resultados se expresan en notación  $\delta$  de ‰ relativa al estándar PDB. Los análisis mineralógicos, realizados sobre 56 muestras (27 calizas y 29 margas), se han efectuado sobre la fracción muestra total mediante el método de polvo desorientado y la fracción arcilla (<2  $\mu\text{m}$ ) sobre agregado orientado sin tratamiento y solvatado con etilenglicol. En ambos casos se ha utilizado el equipo de difracción de rayos X de la Universidad del País Vasco, modelo Phillips PW-1710, equipado con monocromador de grafito y radiación

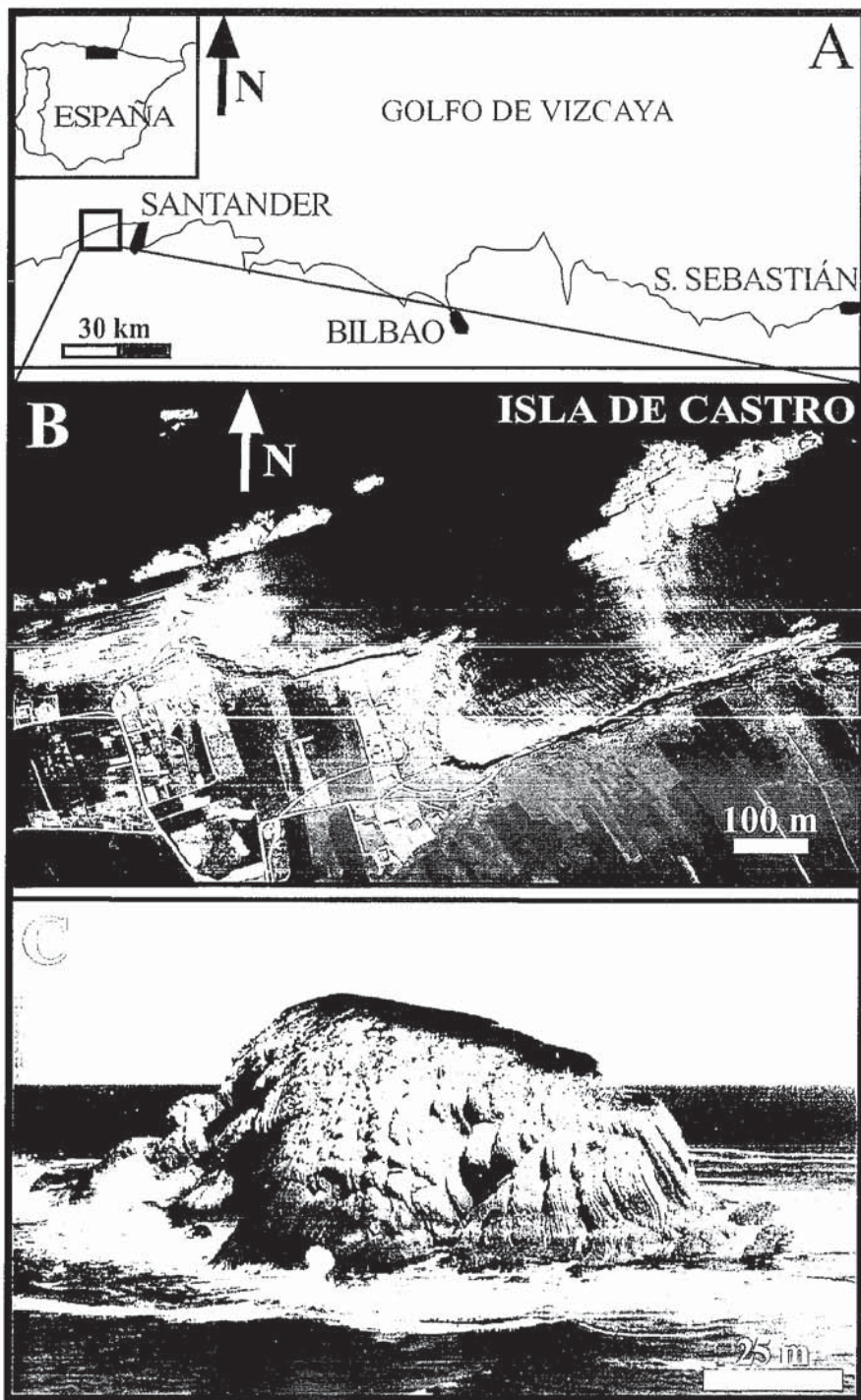


Fig. 1.- A) Localización geográfica de la Isla de Castro en la Cuenca Vasco-Cantábrica. B) y C) Vista aérea y lateral de la isla, respectivamente.

Fig. 1.- A) Geographic location of the Castro Island within the Basque-Cantabrian Basin. B) and C) Aerial and lateral view of the island, respectively.

Cuká. A partir de los difractogramas obtenidos se ha realizado una estimación semicuantitativa de los minerales presentes, según los criterios de identificación de Moore y Reynolds (1989).

**Tipos de Litología**

Los niveles de calizas nodulosas son de color gris claro y oscilan entre 5 y 20

cm de espesor. En algunos de ellos aparecen estratificaciones cruzadas. Las capas margosas presentan un color gris más oscuro y tienen espesores comprendidos entre 5 y 70 cm. Las calizas muestran una textura wackestone-packstone con abundantes restos de microfósiles (calciesferas, foraminíferos planctónicos y bentónicos) y macrofósiles parcialmente silicificados (inocerámidos, ostreídos,

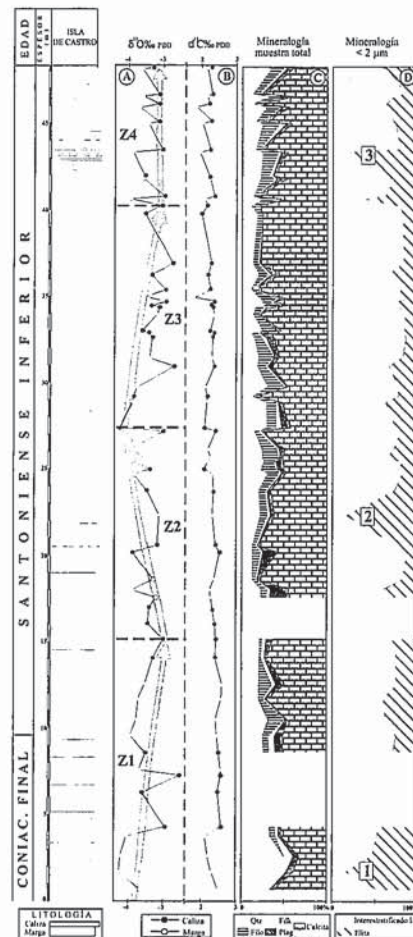


Fig. 2.- Perfiles en la sección de la Isla de Castro: A)  $\delta^{18}O$  en roca total; B)  $\delta^{13}C$  en roca total; C) Mineralogía fracción muestra total; D) Mineralogía fracción arcilla. Se destacan cuatro tendencias (Z1, Z2, Z3 y Z4) en el perfil de  $\delta^{18}O$ .

Fig. 2.- Profiles from Castro Island section: A)  $\delta^{18}O$  from whole rock; B)  $\delta^{13}C$  from whole rock; C) Whole rock fraction mineralogy; D) Clay fraction mineralogy. Z1, Z2, Z3 and Z4 indicate trends in the  $\delta^{18}O$  profile.

equinodermos, briozoos y esponjas) y una matriz frecuentemente recristalizada de carácter microesparítico. Las margas contienen gran cantidad de granos detríticos (cuarzo, filosilicatos, feldespato y plagioclasa) y minoritariamente bioclastos dentro de una matriz micrítica, lo que corresponde con una textura wackestone.

**Isótopos Estables y Composición Mineralógica**

La sección estudiada presenta un perfil de  $\delta^{18}O$  con 4 zonas de tendencias suaves: dos hacia valores más pesados (Z1 y Z3, con 15.2 y 12.8 m de potencia, respectivamente), una hacia más ligeros (Z2, con 12.2 m de potencia) y la última prácticamente estable (Z4, con 8 m de

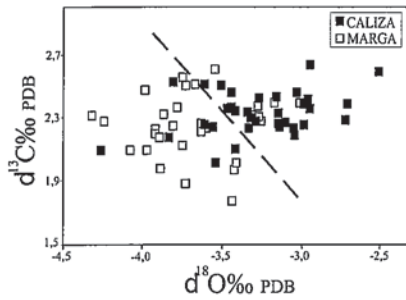


Fig. 3.- Diagrama  $\delta C$  vs.  $\delta O$  correspondiente a las calizas y margas analizadas de la Isla de Castro.

Fig. 3.- Cross-plot of  $\delta^{18}O$  vs.  $\delta^{13}C$  for limestones and marls of the Castro Island section.

potencia) (Fig. 2A). Por otro parte, se aprecia que los valores de  $\delta^{18}O$  determinados en calizas son ligeramente más pesados que los obtenidos en margas (valor medio calizas  $c = -3.27\text{‰}$ ,  $n=34$ ; valor medio margas  $m = -3.67\text{‰}$ ,  $n=31$ ). Este hecho es más evidente en los últimos 7.7 m de sección donde el contraste litológico caliza-marga resulta notable ( $c = -3.18\text{‰}$ ,  $n=7$ ;  $m = -3.69\text{‰}$ ,  $n=7$ ) (Fig. 2A, 3).

El perfil de isótopos de carbono exhibe una gran estabilidad a lo largo de la sección, sin cambios marcados (Fig. 2B). Sin embargo, al igual que sucede con los datos isotópicos de oxígeno, las capas calizas tienen un valor de  $\delta^{13}C$  ligeramente más pesado que los niveles margosos ( $c = 2.33\text{‰}$ ,  $n=34$ ;  $m = 2.24\text{‰}$ ,  $n=31$ ). Nuevamente, esta circunstancia es más notoria en los últimos 7.7 m ( $c = 2.27\text{‰}$ ,  $n=7$ ;  $m = 2.09\text{‰}$ ,  $n=7$ ). Además, en esta última parte, también se produce una clara covariación entre los valores isotópicos de carbono y oxígeno (Figs. 2A, B, 3).

En cuanto a la composición mineralógica, se ha determinado la calcita como mineral mayoritario (59.3%), seguido por cuarzo (22.6%) y en menores proporciones filosilicatos (9.5%), plagioclasa (5.9%) y feldespato potásico (2.7%). Estos minerales pueden ser agrupados en: a) terrígenos, constituidos por cuarzo, filosilicatos, plagioclasa y feldespato potásico; y b) carbonato, formado por calcita. Del total de la muestra analizada los terrígenos constituyen el 40.7% y el carbonato el 59.3%. La distribución de los dos grupos a lo largo de la sección se produce de manera complementaria, así, se aprecia claramente como en las calizas ( $n=27$ ) el porcentaje de carbonato es alto ( $=67.2\%$ ) y el de terrígenos bajo ( $=32.8\%$ ), mientras que, en las margas ( $n=29$ ) el de carbonato disminuye ( $=51.9\%$ ) y el de terrígenos aumenta considerablemente ( $=48.1\%$ ) (Fig. 2C).

En la fracción arcilla se han diferenciado illita e interestratificado illita/esmectita (I/S). El interestratificado es de tipo R0 y corresponde a contenidos en capas esmectíticas en torno al 80%. La illita representa un porcentaje medio del 30.2% frente al 69.8% de I/S, y a lo largo de la sección, muestra 3 picos máximos (1-3) pero sin desarrollar ninguna tendencia dominante (Fig. 2D). No obstante, esta fracción permite hacer una clara distinción entre las dos litologías estudiadas, ya que, las calizas ( $n=27$ ) tienen un valor medio de 24.3% en illita y 75.7% en I/S, mientras que, las margas ( $n=29$ ) suman un 35.7% de illita y 64.3% de I/S.

### Diagénesis

La alta presencia de cementos y una matriz recristalizada en los lechos calizos junto con su aspecto noduloso, resaltado por la meteorización, podrían sugerir un origen diagenético para los pares caliza-marga, y por tanto, implicar señales isotópicas sustancialmente modificadas. Una intensa redistribución del carbonato sugiere un sistema diagenético abierto (relación fluido/roca alta), en el que los niveles ricos en carbonato (calizas) adquieren valores de  $\delta^{18}O$  más ligeros que los pobres en él (Frank *et al.*, 1999). En la sección analizada, los lechos pobres en carbonato (margas) son los que tienen valores de  $\delta^{18}O$  más ligeros, por lo que, tal redistribución del carbonato es improbable que haya ocurrido. Por tanto, cabe pensar que los procesos de cementación y recristalización que han afectado a los materiales estudiados no han modificado sustancialmente las diferencias isotópicas originales detectadas entre calizas y margas. Si tales procesos tienen lugar en un sistema suficientemente cerrado (relación fluido/roca baja), el fraccionamiento de los isótopos de oxígeno entre los fluidos intersticiales y las fases diagenéticas es mínimo (Banner y Hanson, 1990). Además, el valor de  $\delta^{13}C$  de los sedimentos marinos, generalmente, sufre un grado de alteración muy bajo durante la diagénesis, ya que, el volumen de carbono disuelto en los fluidos intersticiales es considerablemente menor al que contienen los propios sedimentos carbonatados (Scholle y Arthur, 1980). Estas circunstancias permiten mantener los valores isotópicos cercanos a los originales.

El cambio mineralógico más importante que ocurre en la fracción arcilla durante el enterramiento es la transformación de esmectita en illita diagenética, a través del I/S (Chamley, 1989). Este proceso de illitización suele ir acompañado

por la formación de clorita autigénica debido a la expulsión de iones  $Fe^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  por parte de la esmectita, sumado a la presencia de  $SiO_2$  derivado de dicha reacción o de otras fuentes de sílice. El examen detallado del grado de evolución diagenética del I/S en los últimos 7.7 m de sección, donde existe mayor contraste litológico caliza-marga, señala que el I/S se encuentra ligeramente más evolucionado en los niveles margosos, es decir, que presenta un menor contenido en capas esmectíticas. Este hecho es lógico teniendo en cuenta que el mayor porcentaje de minerales terrígenos en las margas favorece las transformaciones diagenéticas debido a la existencia de un medio más poroso. Con esta evidencia, no se puede descartar que al menos un mínimo porcentaje del aligeramiento observado en los valores de  $\delta^{18}O$  de las margas sea debido a esta situación. No obstante, el tipo de I/S diferenciado (R0), los contenidos menores de illita ( $=30.2\%$ ) frente a I/S ( $=69.8\%$ ) y la ausencia de clorita diagenética a lo largo de la sección sugieren que, mayormente, la fracción arcilla está formada por minerales de carácter heredado, lo que supone un bajo grado diagenético para todos los materiales. Estas circunstancias confirman que las diferencias isotópicas encontradas entre calizas y margas se mantienen próximas a las originales, y que la alternancia de los pares caliza-marga es de origen sinsedimentario.

### Condiciones Ambientales

El alto porcentaje de I/S en toda la serie sugiere que el área fuente sufría un clima semiárido y estacionalmente húmedo (Galán, 1986). Bajo esta situación, siguiendo el modelo paleoceanográfico propuesto por Bickert *et al.* (1997), en el Silúrico de Gotland (Suecia), pudieron alternar dos condiciones ambientales diferentes: a) "episodio húmedo", con depósito moderado de carbonatos y fuerte aporte detrítico continental ( $> \%illita$ ) que daría lugar a una circulación estuarina, en el que aguas con baja salinidad estarían enriquecidas en  $O16$  y  $C12$  (formación de margas); y b) "episodio árido", con dominio de carbonatos y bajo aporte detrítico continental ( $> \%I/S$ ) que daría lugar a una circulación antiestuarina, en el que aguas con mayor salinidad estarían enriquecidas en  $O18$  y  $C13$  (formación de calizas). Este comportamiento se cumple en la sección de la Isla de Castro y de manera más acentuada en los últimos 7.7 m (Fig. 2A, B). Tales episodios climáticos cíclicos pudieron

actuar en latitudes próximas a 30°N, como respuesta al cabeceo periódico (precesión) del eje la Tierra (Barron et al., 1985).

Por otro lado, tendencias similares a las detectadas en el perfil de  $\delta^{18}O$  (Z1, Z2, Z3 y Z4) de la Isla de Castro, también han sido observadas tanto en materiales del Turoniense superior, en el mismo área de depósito (Voigt y Wiese, 2000), como en materiales del Santoniense superior, en zonas más profundas de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Jiménez-Berrocoso et al., 2001). En nuestro caso, y a falta de nuevos datos micropaleontológicos, Z1 y Z3 podrían indicar sendas tendencias de enfriamiento de las aguas o aumento de la salinidad, Z2 calentamiento o descenso de la salinidad y Z4 un período estable.

**Conclusiones**

Los pares caliza-marga de la sección de la Isla de Castro muestran claras diferencias isotópicas y mineralógicas. La diagénesis que sufrieron dichos materiales tuvo lugar en un sistema suficientemente cerrado (relación fluido/roca baja), como para mantener las diferencias isotópicas detectadas próximas a las originales. Los minerales encontrados en la fracción arcilla son mayormente de carácter heredado, lo que indica un bajo grado diagenético para todos los materiales.

La formación de los pares caliza-marga estuvo influenciada por cambios en la producción de carbonato y en la intensidad del flujo de aguas continentales hacia la cuenca, controlados por la alternancia de períodos climáticos relativos húmedos y secos, siguiendo el modelo paleoceanográfico de circulación estuarina y anti-estuarina.

En su conjunto, la sección estudiada no muestra tendencias marcadas en el perfil de  $\delta^{13}C$  y en los contenidos de I/S e illita. Solamente, el perfil de  $\delta^{18}O$  marca tres zonas de tendencias suaves hacia valores pesados y ligeros alternativamente, para terminar con una cuarta zona estable. Dichas tendencias indicarían cambios de temperatura o salinidad en las aguas, en un medio marino de plataforma somera.

**Agradecimientos**

Este estudio ha sido financiado por el proyecto de investigación UPV/EHU 130-310-EB177/99.

**Referencias**

Arthur, M.A. y siete más (1986): *Geology*, 14, 153-156.  
 Banner, J.L. y Hanson, G.N. (1990): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3123-3137.  
 Barron, E.J., Arthur, M.A. y Kauffman, E.G. (1985): *Earth Planet. Sci. Letters*, 72, 327-340.

Bickert, T., Pätzold, J., Samtleben, C. y Munnecke, A. (1997): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2717-2730.  
 Chamley, H. (1989): *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, 623 p.  
 Ditchfield, P. y Marshall, J.D. (1989): *Geology*, 17, 842-845.  
 Frank, T.D., Arthur, M.A. y Dean, W.E. (1999): *Jour. Foram. Res.*, 29, 340-351.  
 Galán, E. (1986): *Bol. Soc. Esp. Min.*, 9, 11-22.  
 García-Mondéjar, J. y Pujalte, V. (1982): *El Cretácico de España*. Univ. Compl. Madrid, 84-88.  
 House, M.R. y Gale, A.S. (1995): *Geol. Soc. Amer., Spec. Pub.*, 85, 205 p.  
 Jiménez-Berrocoso, A., Pascual, A. y Elorza, J. (2001): *Geogaceta* 30, 148-151.  
 Moore, D. y Reynolds, R. (1989): *X-Ray-diffraction and the identification and analyses of clay minerals*. Oxford University Press. 332 p.  
 Pujalte, V., Baceta, J.L., Orue-Etxeberria, X. y Payros, A. (1998): *Soc. Econ. Paleont. Mineral., Spec. Pub.*, 60, 311-325.  
 Scholle, P.A. y Arthur, M.A. (1980): *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 64, 67-87.  
 Voigt, S. y Wiese, F. (2000): *Jour. Geol. Soc. London*, 157, 737-743.  
 Wilmsen, M., Wiese, F. y Ernst, G. (1996): *Mitt. Geol.-Paläont. Inst.*, 77, 337-367.