

# Correlación geoquímica en la microestructura de *Bournonia* sp. y *Praeradiolites ciryi* (Bivalvia, Radiolitidae, Cretácico Superior de Gredilla de Sedano, Norte de Burgos, España)

*Geochemical correlation in Bournonia sp. and Praeradiolites ciryi microstructure (Bivalvia, Radiolitidae, Upper Cretaceous of Gredilla de Sedano, Northern Burgos, Spain)*

I. Regidor-Higuera, F. García-Garmilla y J. Elorza

Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Ap.644, 48080-Bilbao (Spain). E-mail: npbrehii@lg.ehu.es

## ABSTRACT

The different geochemical behaviour of the cellular and compact microstructures in *Bournonia* sp. and *Praeradiolites ciryi* has been studied through geochemical correlation between both skeletal types. It is the first time that a detailed sclerochronological correlation has been made, laterally following the growth lines from cellular to compact zones, allowing to us to delimit "doublets" in the compact microstructure in lateral continuity with those of the cellular microstructure. This leads to us to a better interpretation of the geochemical record in the rudist shells. It seems interesting to correlate the effects of diagenesis in both skeletal types since the cellular microstructure is thought to have been more accessible to the influence of diagenetic fluids, and shows symptoms of clear diagenetic alteration. On the contrary, the biochemical characteristics of both species could have been better preserved in the compact zones of the shells.

**Key words:** Radiolitids, Geochemical correlation, Microstructure, Upper Cretaceous.

*Geogaceta*, 35 (2004), 151-154  
ISSN:0213683X

## Introducción y metodología

Con el propósito de profundizar en el estudio geoquímico de los rudistas pertenecientes a la Formación de Quintanaloma (Campaniense sup.-Maastrichtiense inf.) en la sección de Gredilla de Sedano (Burgos), se ha comparado geoquímicamente la microestructura celular y compacta de la concha de un *Bournonia* sp y un *Praeradiolites ciryi*. En un trabajo previo (Regidor-Higuera *et al.*, 2003b) se presentaron algunos datos preliminares. El objetivo actual es caracterizar el quimismo de cada tipo de microestructura dentro de una misma especie para, posteriormente, comparar el comportamiento en especies diferentes, y confirmar qué zonas de la concha han sufrido una mayor modificación tras la diagénesis y qué otras pueden preservar mejor la señal vital.

A partir de transectos paralelos se ha llevado a cabo una correlación lateral y geoquímica entre las microestructuras celular y compacta presentes tan-

to en *Bournonia* sp. como en *P. ciryi*. El interés de esta correlación radica en la posibilidad de delimitar los mismos "doublets" (Amico, 1978), tanto en la microestructura compacta como en la celular, todo ello dentro de un mismo nivel del perfil esclerocronológico. Amico (op. cit.) definió el concepto de "doublet" como el espacio de la concha comprendido entre dos líneas de crecimiento consecutivas, o "planchers", que representa un ciclo de crecimiento quincenal.

En los cuatro transectos, los cationes seleccionados han sido Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y Mn<sup>2+</sup>, expresados en ppm. El equipo empleado fue una microsonda electrónica Cameca SX 100 instalada en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, Francia). Las condiciones de trabajo han sido descritas anteriormente por Elorza y García-Garmilla (1996). La experiencia en esta técnica nos permite corroborar su grado de precisión y sensibilidad a los cambios composicionales.

En el ejemplar de *Bournonia* sp. se han seleccionado dos transectos, uno en

microestructura celular y otro en compacta, totalizando 40 y 53 puntos de análisis, respectivamente. En el de *P. ciryi* han sido seleccionados dos transectos, uno en microestructura celular y otro en compacta, con 211 y 170 puntos de análisis, respectivamente. El espaciado de puntos en *Bournonia* sp. fue de 40 micras. Sin embargo, al objeto refinar la precisión analítica, se seleccionó un espaciado de 20 micras para *P. ciryi*.

Las correlaciones entre los transectos se realizaron a escala de "doublet". La composición en la vertical del "doublet" está controlada por la ciclicidad con la que se segregan los microrritmos, unidad mínima de crecimiento de rango inferior al "doublet" e interpretada como ciclos día/noche (Amico, 1978). A partir de los transectos, se han integrado los puntos de análisis que caracterizan químicamente los "doublets" en cada microestructura, obteniéndose una serie continua de valores medios representativos de cada "doublet" a lo largo del perfil esclerocronológico.

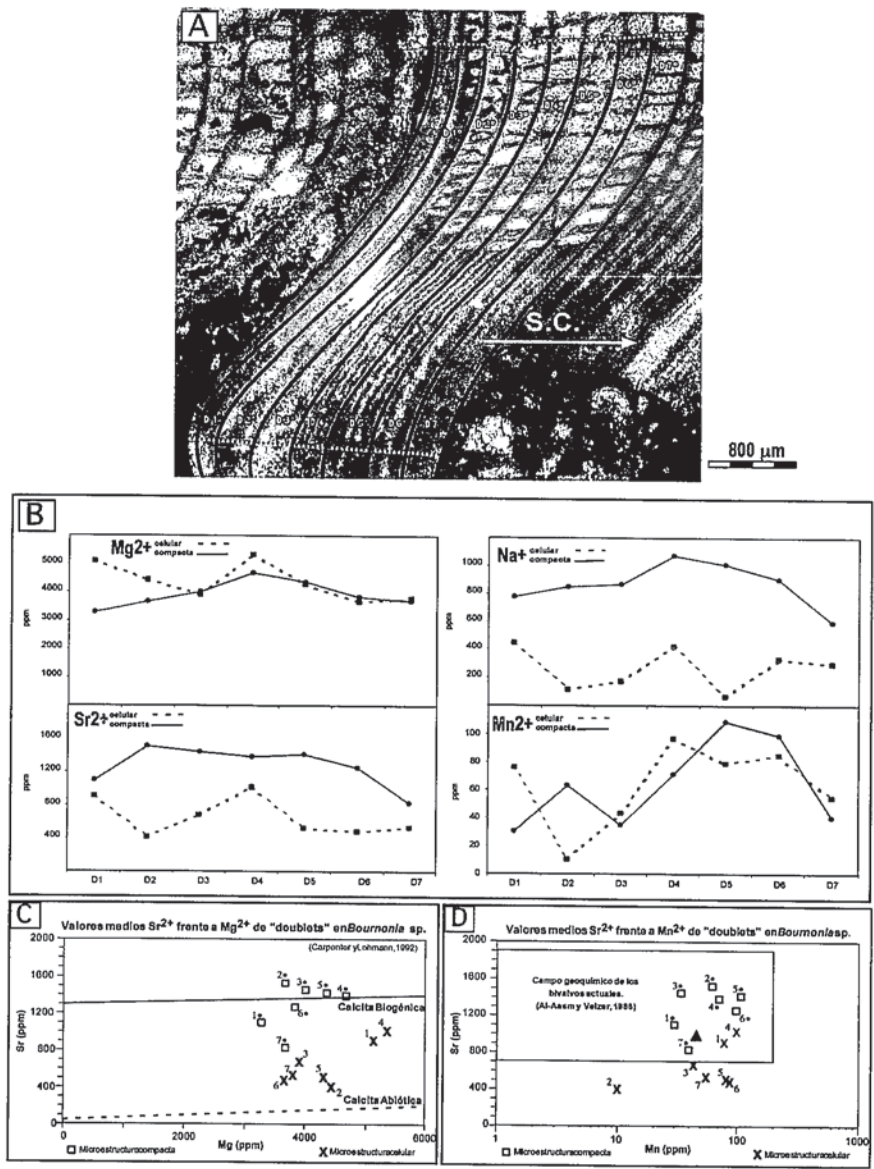


Fig. 1.- A) Correlación entre las microestructuras celular y compacta en un ejemplar de *Bournonia sp.*. S.C.: sentido de crecimiento de la concha. B) Valores medios de los cationes a través de la microestructura celular y compacta de cada "doublet" en *Bournonia sp.*. C) Valores medios de Sr<sup>2+</sup> frente a Mg<sup>2+</sup> en "doublets" de *Bournonia sp.* proyectados frente a las líneas de regresión de la calcita biótica y abiótica. D) Valores medios de Sr<sup>2+</sup> frente a Mn<sup>2+</sup> en "doublets" de *Bournonia sp.* proyectados frente al campo geoquímico de los bivalvos actuales. El triángulo negro representa la composición promedio de la calcita en los bivalvos actuales.

Fig. 1.- A) Correlation between cellular and compact microstructures in *Bournonia sp.*. S.C.: shell growth direction. B) Mean values of cations through cellular and compact microstructures in "doublets" of *Bournonia sp.*. C) Sr<sup>2+</sup> vs Mg<sup>2+</sup> mean values of "doublets" in *Bournonia sp.* plotted against the regression lines of biotic and abiotic calcite. D) Sr<sup>2+</sup> vs Mn<sup>2+</sup> mean values of "doublets" in *Bournonia sp.* plotted against the geochemical field of extant marine bivalves. The black triangle represents the average composition of modern bivalve calcite.

**Correlación lateral y geoquímica en *Bournonia sp.***

En el ejemplar de *Bournonia sp.* (Fig.1A) los transectos en microestructura celular y compacta comprenden siete "doublets" en ambos casos. Los valores medios de los cationes estimados a través de la

microestructura celular y compacta de cada "doublet" (Fig.1B) muestran perfiles "en dientes de sierra", indicando que no se ha producido homogeneización química tras la diagénesis (Regidor-Higuera *et al.*, 2003b). Se observa, que el carácter aserrado de los perfiles obtenidos es menos acusado que en el caso de *P.*

*ciryi*. Este fenómeno puede ser debido, en parte, al diferente espaciado de análisis efectuado en ambas especies. El valor medio del Mg<sup>2+</sup> es relativamente similar en ambas microestructuras: 4246 ppm en celular (n = 40) y 3796 ppm en compacta (n = 53), ambos más altos que los obtenidos para *P. ciryi*. El valor medio del Sr<sup>2+</sup> es de 780 ppm en la celular y 1166 ppm en la compacta, que son inferiores, sobre todo en la primera, a los obtenidos en *P. ciryi*. El Na<sup>+</sup> presenta un valor medio de 346 ppm en la microestructura celular y 798 ppm en la compacta (una relación 1:2). Los perfiles de Sr<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> exhiben un alto grado de paralelismo, fundamentalmente en la microestructura celular. La importante pérdida de Sr<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> de la microestructura celular respecto de la compacta, sugiere una mayor alteración diagenética de la primera. Los perfiles del Mn<sup>2+</sup> presentan un cierto grado de paralelismo entre los perfiles de la microestructura celular y compacta, con un valor medio de 67 ppm y 70 ppm, respectivamente. En los valores medios de los "doublets" de la microestructura compacta se da una correlación positiva entre Sr<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> (coeficiente de correlación de 0.73), y Sr<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> (0.9). En la microestructura celular se da igualmente una correlación positiva entre Sr<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> (0.9).

Las figuras 1C y 1D muestran la proyección de los valores medios de Sr<sup>2+</sup> frente a Mg<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> para cada "doublet". La figura 1C presenta dos líneas de regresión, una para las calcitas biogénicas y otra para las abióticas o inorgánicas (Carpenter y Lohmann, 1992). La mayoría de los "doublets" de la microestructura compacta se ajustan a la línea de regresión de las calcitas biogénicas, quedando más cerca de la línea de regresión de las calcitas inorgánicas. En la figura 1D se define el campo de estabilidad para la calcita en conchas de bivalvos marinos actuales (Al-Aasm y Veizer, 1986). Los puntos de la microestructura compacta caen dentro del campo de estabilidad de la calcita en conchas de bivalvos marinos actuales, mientras que la mayor parte de los de la celular escapan de dicho campo. Ello nos indica un mayor grado de alteración diagenética.

### Correlación lateral y geoquímica en *Praeradiolites ciryi*

Los transectos a través de las microestructuras celular y compacta de *P. ciryi* (Fig.2A) comprenden catorce "doublets" en ambos casos. Algunos "doublets" de la microestructura compacta, como D5-D6 y D10-D11, presentan una ligera condensación en comparación con los de la celular. Los "doublets" D1 y D14 marcan la transición vertical de microestructura compacta a celular y viceversa, respectivamente.

Los valores medios de los cationes obtenidos a través de la microestructura celular y compacta de cada "doublet" (Fig.2B) muestran, al igual que en *Bournonia* sp., perfiles aserrados. En general, los valores medios de los cationes dibujan perfiles paralelos en la microestructura celular y compacta. Sin embargo, es relevante la diferencia en el contenido en  $Mg^{2+}$  entre ambas microestructuras: 3065 ppm en la celular ( $n=211$ ) y 1476 ppm en la compacta ( $n=170$ ) (una relación 2:1). Este hecho, contrario a la tendencia diagénica normal, puede ser atribuido a la entrada de  $Mg^{2+}$  en la microestructura celular, debido a la existencia de ankerita magnésiana tanto en la roca como en las celdillas de dicha microestructura (Regidor-Higuera *et al.*, 2003a). El  $Sr^{2+}$  presenta un marcado paralelismo en los perfiles de ambas microestructuras, con un valor medio ligeramente más alto en la microestructura compacta, 1268 ppm frente a los 1025 ppm en la celular. Sin embargo, es destacable la convergencia de los valores medios del  $Sr^{2+}$  en los "doublets" D1 y D14, que son los más próximos tanto microestructural como geoquímicamente a las zonas compactas. El valor medio del  $Na^+$  es de 702 ppm en la microestructura celular y 792 ppm en la compacta. Los perfiles del  $Na^+$  en la microestructura celular y compacta reproducen las tendencias del  $Sr^{2+}$ , aunque el perfil a través de la celular muestra variaciones más acusadas. En el comportamiento del  $Mn^{2+}$  se observa un alto grado de paralelismo entre los perfiles de ambas microestructuras, con un valor medio de 70 ppm en la celular y 53 ppm en la compacta. Los valores medios de los "doublets" de la microestructura compacta para  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$  no manifiestan correlación, sin embargo se aprecia una tendencia negativa entre  $Sr^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , y positiva entre  $Sr^{2+}$  y  $Na^+$ . No obstante se da una buena correlación positiva en la microestructura celular entre  $Sr^{2+}$  y  $Na^+$  (0.7).

En las figuras 2C y 2D se han proyectado los valores medios para cada "doublet" de Sr frente a Mg y Mn, respectivamente. En la figura 2C los "doublets" de la microestructura compacta se ajustan a la línea de regresión de las calcitas biogénicas sin dispersión de los puntos, mientras que los de la microestructura celular aparecen dispersos y no se ajustan con claridad a la línea de las calcitas biogénicas. En la figura 2D los "doublets" de

ambas microestructuras se proyectan dentro del campo geoquímico referido en el apartado anterior, si bien los puntos de la microestructura celular presentan un grado de dispersión algo mayor que los de la compacta.

### Conclusiones

Los valores medios de los cationes en los "doublets" de las microestructuras ce-

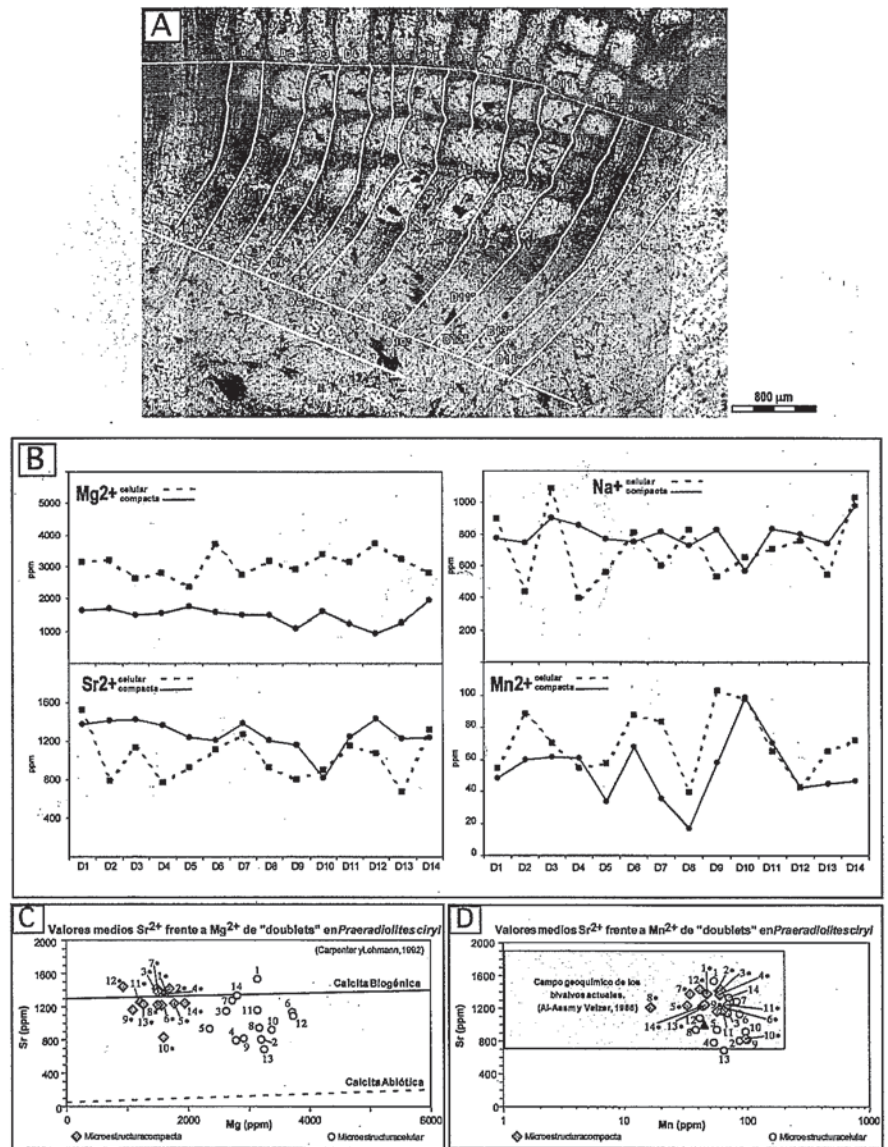


Fig. 2.- A) Correlación entre las microestructuras celular y compacta en *P. ciryi*. S.C.: sentido de crecimiento de la concha. B) Valores medios de los cationes a través de la microestructura celular y compacta de cada "doublet" en *P. ciryi*. C) Valores medios de  $Sr^{2+}$  frente a  $Mg^{2+}$  en "doublets" de *P. ciryi*, proyectados frente a las líneas de regresión de la calcita biótica y abiótica. D) Valores medios de  $Sr^{2+}$  frente a  $Mn^{2+}$  en "doublets" de *P. ciryi* proyectados frente al campo geoquímico de los bivalvos actuales. El triángulo negro representa la composición promedio de la calcita en bivalvos actuales.

Fig. 2.- A) Correlation between cellular and compact microstructures in *P. ciryi*. S.C.: shell growth direction. B) Mean values of cations through cellular and compact microstructures in "doublets" of *P. ciryi*. C)  $Sr^{2+}$  vs  $Mg^{2+}$  mean values of "doublets" in *P. ciryi*, plotted against the regression line of biotic and abiogenic calcite. D)  $Sr^{2+}$  vs  $Mn^{2+}$  mean values of "doublets" in *P. ciryi*, plotted against the geochemical field of extant marine bivalves. The black triangle represents the average composition of modern bivalve calcite.

lular y compacta de *Bournonia sp.* y *P. ciryi* confirman que los ejemplares han sufrido una diagénesis débil, manteniendo en gran medida su composición inicial, si bien *Bournonia sp.*, dado su predominio de microestructura celular, muestra rasgos indicativos de una mayor alteración.

El comportamiento de las dos microestructuras sigue, en general, pautas similares en ambas especies. Se observa que la microestructura celular, a diferencia de la compacta, es más susceptible de ser afectada por la diagénesis. En efecto, el comportamiento del  $\text{Sr}^{2+}$  frente al  $\text{Mg}^{2+}$  en la microestructura celular se aleja de la línea de regresión de las calcitas biogénicas; es más, en el caso de *Bournonia sp.*, se acerca a la de las calcitas inorgánicas. Así mismo, la dispersión de los puntos es mayor, siendo más amplia en *Bournonia sp.*. En el caso de  $\text{Sr}^{2+}$  frente a  $\text{Mn}^{2+}$ , ambas especies tienen el mismo comportamiento: la microestructura celular muestra un grado de dispersión mayor que la compacta. Además únicamente *P. ciryi* entra en el campo de estabilidad de la calcita en bivalvos actuales.

También los contenidos medios de los cationes apoyan la idea de una diagénesis débil: valores altos de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y bajos de  $\text{Mn}^{2+}$ . No existen grandes diferencias en las concentraciones, si bien el contenido en  $\text{Sr}^{2+}$  es más bajo en *Bournonia sp.* que en *P. ciryi*. El predominio de la microestructura celular en *Bournonia sp.*, unido a la presencia de ankerita magnesiana en la roca caja y en las celdillas de dicha microestructura, justificaría los elevados valores medios de  $\text{Mg}^{2+}$  en esta especie frente a los más bajos en *P. ciryi*. En los perfiles catiónicos de *Bournonia sp.* se aprecia una importante pérdida de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en la microestructura celular respecto de la compacta, lo que confirma una mayor alteración de la primera. En cualquier caso, parece claro que la persistencia de una señal bioquímica original es más probable en la microestructura compacta de ambas especies.

#### Agradecimientos

Al Gobierno Vasco por la concesión de una Beca Pre-doctoral al pri-

mer firmante, dentro del Programa de Formación de Investigadores. Este trabajo ha sido financiado a través de los Proyectos de Investigación 9/UPV00130.310-14596/2002 (Universidad del País Vasco) y BTE 2003-00733 (Ministerio de Ciencia y Tecnología).

#### Referencias

- Al-Aasm, I. y Veizer, J. (1986): *Journal of Sedimentary Petrology* 56, 138-152.
- Amico, S. (1978): *Travaux Lab. Géol. Historique et Paléont. Univ. de Provence*, 8, 1-131.
- Carpenter, S., Lohmann, K. (1992): *Geochim Cosmochim Acta* 56, 1837-1849.
- Elorza, J. y García-Garmilla, F. (1996): *Cretaceous Research* 17, 479-503
- Regidor-Higuera, I., García-Garmilla, F., Elorza, J. y Zuluaga, M. C. (2003a): *Geogaceta* 34, 179-183.
- Regidor-Higuera, I., García-Garmilla, F., Elorza, J. y Zuluaga, M. C. (2003b): *Geogaceta* 34, 183-186.