

# Perfiles geoquímicos y luminiscencia en las cámaras y concha de *Crassostrea* sp. de la Formación Zufía, Navarra (Albiense superior-Cenomaniense inferior). Parte II

Geochemical trends and luminescence in *Crassostrea* sp. (chambers and shell) of the Zufia Formation, Navarra (Upper Albian-Lower Cenomanian). Part II

R. Higuera-Ruiz (\*) y J. Elorza

Departamento Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, Apdo. 644; 48080 Bilbao. npbhirur@lg.ehu.es

## ABSTRACT

Shells of the oyster *Crassostrea* sp. from the Zufia Formation show chambers filled with different diagenetic carbonates that record a complex diagenetic history. Evidences of «burial» diagenesis, represented by the formation of ferrous «saddle» dolomite, suggest high formation temperatures. However, the absence of dissolution/recrystallization features in the Regular Foliated microstructure (RF) indicates its remarkable resistance to diagenetic alteration. Avoiding the camouflage of diagenetic signals, such microstructure is therefore the propitious one to undertake geochemical studies when searching for environmental information. After the «burial» diagenesis stage, an «uplift» process was experienced, characterized by the influence of more aggressive, meteoric fluids with lower Fe and Mn concentrations. As a consequence, pressure-solution textures were developed in the contact Ds and RF. Likewise, a dedolomitization process, progressing from the walls of the cameras to the center, originated the calcitic late diagenetic stages C1, C2 and C3.

Key words: *Crassostrea* sp., diagenesis, Albian-Cenomanian, Zufia Formation, Navarra.

Geogaceta, 40 (2006), 203-206  
ISSN: 0213683X

## Introducción

El estudio petrográfico y geoquímico de las diferentes microestructuras en las ostras *Crassostrea* sp., pertenecientes a la Formación Zufía, Navarra (Albiense Superior-Cenomaniense inferior) ha sido el objetivo prioritario de nuestra investigación (Higuera-Ruiz y Elorza, 2006b). Además, la presencia de cámaras en las conchas, que es uno de los rasgos más característicos de las ostras (Carter, 1990; Malchus, 1998), nos permite confirmar y complementar el estudio anterior, dado que la existencia de una alta porosidad primaria propicia la entrada de fluidos cementantes en el sistema sedimento-concha. Los materiales de la Formación Zufía, estudiada bajo diferentes puntos de vista por otros autores (López-Horgue *et al.*, 1999), fueron sometidos a una fuerte subsidencia y posterior levantamiento, lo cual ha generado una historia diagenética compleja. Este trabajo pretende determinar la evolución petrográfica y composición geoquímica de los diferentes tipos de cementos que rellenan las cámaras, junto con la microestructura Regular foliada (RF) que las limita. Para este fin, resulta esclarece-

do comparar con los resultados petrográficos y geoquímicos obtenidos en cámaras de *Crassostrea* sp., de la Formación Suances (Cantabria), que han sufrido una diagénesis temprana de poca intensidad y que pertenecen a la misma Cuenca Vasco Cantábrica (Higuera-Ruiz y Elorza, 2005).

## Contexto geológico y Metodología

El contexto geológico de la Formación Zufía (Albiense superior-Cenomaniense inferior) ya ha sido comentado en Higuera-Ruiz y Elorza (2006b). Cabe precisar que representa una sucesión sedimentaria muy completa, superior a los 1500 m, formada en un ambiente marino somero y donde al menos cinco pausas en la sedimentación son registradas y correlacionadas con las sucesiones en plataformas carbonatadas karstificadas en la Cuenca Vasco Cantábrica (más información en López-Horgue *et al.*, 1999). Metodológicamente se han utilizado las mismas técnicas analíticas y condiciones operativas señaladas anteriormente. Mediante microsonda electrónica se ha realizado un transecto geoquímico de alta resolución espacial

(7,5 mm, 500 análisis, y espaciado de 15 micras), atravesando las cámaras ocupadas por distintos cementos (Fig. 1). Además, se ha realizado una doble tinción con alizarina roja S y ferricianuro potásico, para determinar la presencia de dolomita y calcita rica en Fe<sup>2+</sup> en los cementos que rellenan las cámaras. También se incorporan los valores del ratio molar Ba/Ca que, por proximidad a los límites de detección, se han obviado en la Parte I.

## Petrografía y resultados analíticos

### *Características petrográficas de los cementos*

En la sección del ejemplar escogido son visibles ocho cámaras, donde pueden distinguirse las siguientes variedades de carbonato cálcico o cálcico magnésico (Figs. 2A-D):

*Dolomita «saddle» (Ds)*: Aparece en tres cámaras ocupando casi su totalidad. Formada por cristales bien definidos de grano grueso (H» 500 micras), con caras curvas, sin zonación y con extinción ondulante fuertemente marcada, presenta abundantes inclusiones de pequeño tamaño. No es luminiscente, aunque algunas

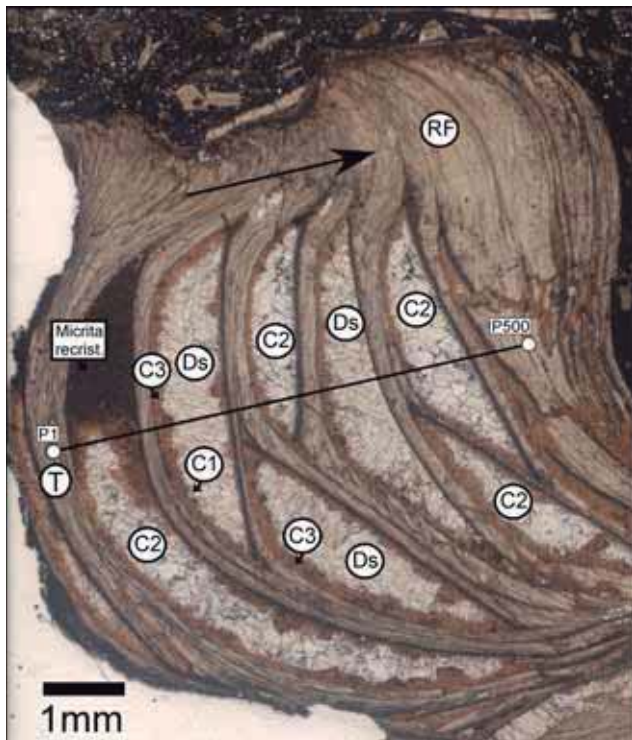


Fig. 1.- Localización del transecto geoquímico T y puntos de análisis (P1-P500). C1: Calcita 1; C2: Calcita 2; C3: Calcita 3; Ds: Dolomita «saddle»; RF: microestructura regular foliada. La flecha indica el sentido de crecimiento de la ostra.

Fig. 1.- Geochemical transect location T and analytical points (P1-P500). C1: Calcite 1; C2: Calcite 2; C3: Calcite 3; Ds: «saddle» dolomite; RF: Regular foliated microstructure. The arrow indicates the sense of growth of the oyster.

C3 en la C2 está definido por una gran cantidad de pequeñas inclusiones oscuras, probablemente óxidos de hierro. Al aplicar el tratamiento de tinción doble adquiere un color rosáceo como calcita no ferrosa.

*Evolución geoquímica de los precipitados en las cámaras.*

En el transecto geoquímico realizado (500 análisis, Fig. 1A), los perfiles molares de Mg, Sr, Na, Ba, Fe y Mn frente al Ca presentan un comportamiento diferencial según la mineralogía atravesada. Se ha seleccionado una zona (212 análisis), considerada representativa para ilustrar las tendencias geoquímicas dominantes según los diferentes tipos de cementos y microestructura RF atravesada (Fig. 3).

*Perfil Mg/Ca:* el perfil geoquímico dibuja una fuerte distribución bimodal debido a la presencia de dolomita. El valor medio más alto corresponde a la Ds ( $438,46 \pm 59,12$  mmol/mol, fuera del gráfico). Con un orden menos de magnitud se distinguen la C1 ( $13,15 \pm 2,71$ ); C3 ( $9,31 \pm 6,92$ ); RF ( $7,44 \pm 2,78$ ) y C2 ( $2,97 \pm 2,53$ ). Es destacable la gran dispersión de datos, señalada por los valores de la desviación típica en la C2.

*Perfil Sr/Ca:* no presenta una bimodalidad tan marcada, estando el va-

de las inclusiones ofrecen una luminiscencia roja. No se tiñe al someterla al tratamiento de doble tinción.

**Calcita 1 (C1):** Formada por cristales incoloros con inclusiones. Aparece en estrecha relación con la Ds y sólo se reconoce en las cámaras donde esta está presente. Los contactos entre ambas son irregulares, detectándose microestilolitos. Con luz normal, la C1 constituye un frente de avance que corroe a la Ds. Muestra una luminiscencia desde roja apagada a roja intensa o amarilla. Adopta tonos azulados en el tratamiento de tinción doble, indicando que se trata de una calcita rica en  $Fe^{2+}$ .

**Calcita 2 (C2):** Presente en cinco de las cámaras, es una calcita heterométrica en mosaico con cristales desde 50 hasta 300 micras, con extinción normal y contactos irregulares, en ocasiones suturados y con puntos triples. Contienen abundantes inclusiones de pequeño tamaño, con hábito variable y altos colores de interferencia. En los contactos de C2 con la RF se observan pequeños cristales automorfos con altos colores de interferencia, probablemente de anhidrita. En CL, se descubren cristales con diferentes comportamientos, desde una luminiscencia roja apagada «dull» a roja más intensa. Con la doble tinción adopta un color azulado, que corresponde a calcita con  $Fe^{2+}$ .

**Calcita 3 (C3):** Visible en todas las cámaras corresponde a una calcita con cristales de hábito subidiomorfo, que

avanza hacia el centro de las cámaras. Con luz normal muestra un color de tono marrón muy característico. Es una calcita que crece en contacto con las paredes de las cámaras, mayoritariamente en la zona de mayor curvatura y en estrecha relación con C1 y C2. El «frente de avance» de la

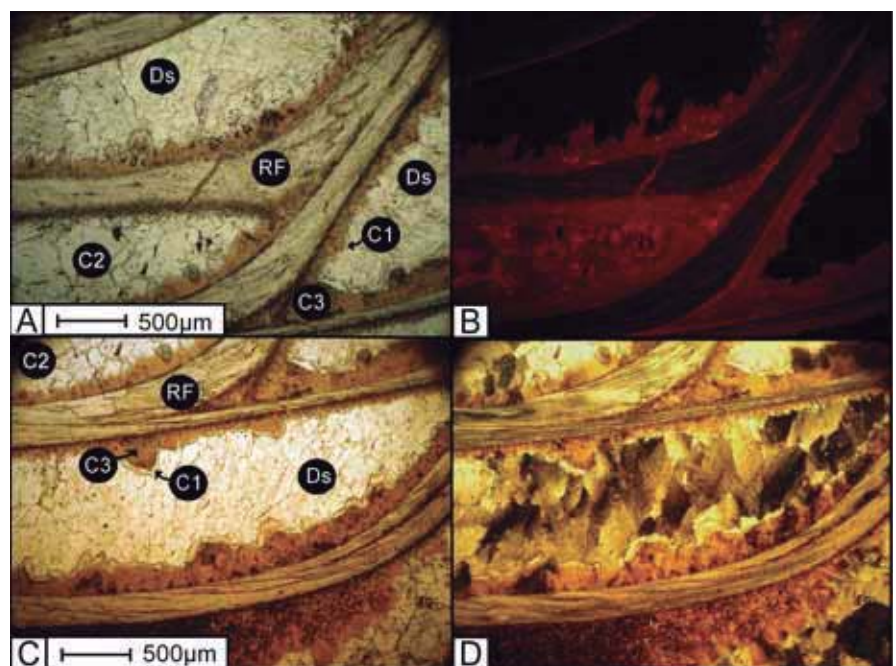


Fig. 2.- A) Detalle de las cámaras y RF con luz polarizada plana. B) Fotomicrografía A con catodoluminiscencia (CL). C) Detalle de una cámara con Ds, C1 y C3. D) Fotomicrografía C con nícoles cruzados.

Fig. 2.- A) Detail of the chambers and RF with plane-polarized lighth. B) Photomicrograph A with cathodoluminescence (CL). Detail of a chamber with Ds, C1 and C3. D) Photomicrograph C with cross-polarized light.

lor medio más alto en la microestructura RF ( $1,05 \pm 0,27$  mmol/mol), y sucesivamente más bajos quedan registrados en la C1 ( $1,00 \pm 0,43$ ); Ds ( $0,96 \pm 0,43$ ); C3 ( $0,48 \pm 0,35$ ) y C2 ( $0,20 \pm 0,18$ ).

**Perfil Na/Ca:** el valor medio más alto pertenece a la RF ( $2,46 \pm 1,33$  mmol/mol); le siguen la Ds ( $1,62 \pm 0,77$ ); C2 ( $1,61 \pm 2,33$ ), con una gran dispersión de datos. C3 ( $0,65 \pm 0,79$ ) y C1 ( $0,45 \pm 0,29$ ).

**Perfil Ba/Ca:** parece mostrar una correlación positiva con los valores del ratio Mg/Ca. El valor medio más alto corresponde a la RF ( $0,19 \pm 0,17$  mmol/mol); valores menores presentan la Ds ( $0,11 \pm 0,16$ ); C1 ( $0,10 \pm 0,89$ ); C2 ( $0,05 \pm 0,09$ ) y C3 ( $0,04 \pm 0,08$ ).

**Perfiles Fe/Ca y Mn/Ca:** existe una correlación positiva clara entre ambos perfiles, y con las variaciones de luminiscencia. Los valores más altos en Fe/Ca los presenta la Ds ( $314,07 \pm 40,56$  mmol/mol), y sucesivamente más bajos la C1 ( $27,60 \pm 4,85$ ); C3 ( $19,24 \pm 8,74$ ); C2 ( $11,51 \pm 7,11$ ) y RF ( $1,92 \pm 3,31$ ). En C2 hay zonas de mayor luminiscencia que corresponde con las variaciones en Fe/Ca de manera que, cuando este ratio disminuye, aumenta la luminiscencia. En cuanto al Mn/Ca, la Ds muestra una media de  $12,63 \pm 1,48$ . Valores sucesivamente menores corresponden a la C1 ( $3,30 \pm 0,43$ ), C3 ( $1,79 \pm 0,89$ ), C2 ( $1,02 \pm 0,56$ ) y RF ( $0,29 \pm 0,27$ ).

Los 500 puntos analizados han sido representados en un diagrama triangular, donde los vértices corresponden a  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$  (Fig. 4). Como se puede examinar en el diagrama, las etapas C1, C2 y C3, están formadas por calcitas bastante puras. La Ds, presenta altos contenidos en Fe, próximos al 20% molar de  $\text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$ , de manera que se trataría de una dolomita férrica cercana a ankerita.

## Discusión

Para establecer la secuencia de relleno de los cementos en las cámaras de *Crassostrea* sp. nos hemos apoyado en el análisis petrográfico habitual con láminas tratadas con doble tinción, catodoluminiscencia y análisis químicos mediante microsonda electrónica. No se aprecian las habituales etapas de diagénesis temprana salvo los «borings», con dimensiones variables, y rellenos de micrita. Estas perforaciones son muy comunes, y se originan incluso durante el periodo vital de la ostras. La etapa de cementación, más antigua, que se observa es la que corresponde a Ds, con un alto contenido en Fe, normalmente precipita-

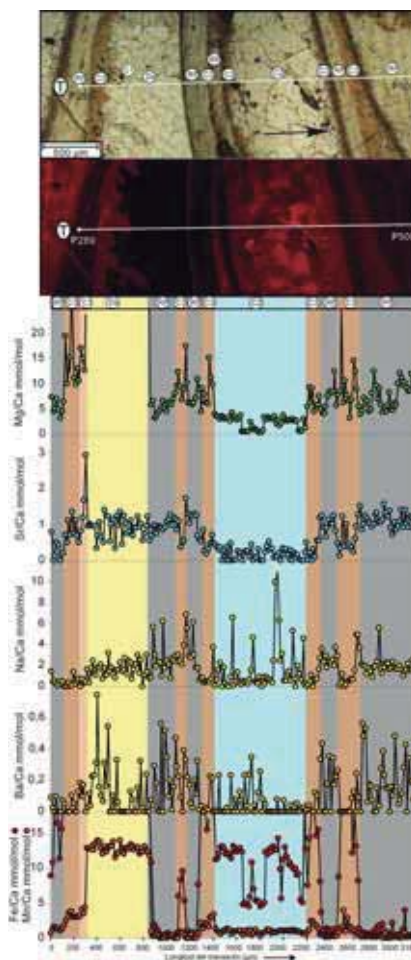


Fig. 3.- Transecto geoquímico (T) (P289-P500). Perfiles geoquímicos Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca y Mn/Ca en los carbonatos diagenéticos.

Fig. 3.- Geochemical transect (T) (P289-P500). Geochemical profiles Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca and Mn/Ca in the diagenetic carbonates.

da a partir de salmueras en condiciones reductoras y a una cierta temperatura ( $90-160^\circ\text{C}$ ) (Radke y Mathis, 1980). El origen de estas salmueras, a falta de resultados isotópicos, no queda resuelto; puede ser muy local asociado al «floatstone» que marca un cese en la sedimentación o estar relacionado con la existencia de evaporitas triásicas vecinas (diapiro de Estella). El ratio Mg/Ca en los mares cretácicos era de 2:1, mientras que en el área cercana a los diapiros pudo haber alcanzado valores de 5:1, dada la presencia de salmueras ricas en Mg (Reitner, 1986). La Ds no es luminiscente, ello se debe a que la emisión de luminiscencia está controlada por el ratio Fe/Mn. Según Bruhn (1995), cuando los ratios Fe/Mn son  $<1$ , el carácter activador del Mn domina, mientras que si son  $>10$ , como es el caso, domina el efecto inhibitor del Fe.

Los cementos «burial», como la dolomita «saddle» están enriquecidos en Fe y Mn, debido a la progresiva incorporación de estos a los fluidos con altas temperaturas, a medida que se producen las reacciones fluido-rocas siliciclásticas y evaporitas. Además, suelen quedar empobrecidos en Sr, por la lenta velocidad de precipitación de la dolomita (Moore, 1989). Algunos autores han indicado valores máximos de Sr en la dolomita «saddle» cercanos a 150 ppm (Henrich y Zankl, 1986); en nuestro caso, el valor medio de Sr es 463 ppm, claramente superior. La llegada de fluidos meteoricos al sistema, probablemente relacionados con una etapa de «uplift» producida tardíamente, con generación de superficies de presión-disolución entre la Ds y la microestructura RF, pudo dar lugar a un proceso de dedolomitización, con la formación de la C1, rica en  $\text{Fe}^{2+}$ , evidenciado por sus tintes azulados con la doble tinción, es decir, se trata de una calcita ferrosa formada en condiciones subóxicas, que presenta cierta luminiscencia a favor de la disminución del ratio Fe/Mn. El sucesivo aporte de fluidos en condiciones cada vez más oxidantes, conlleva una disminución en el contenido de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  de los fluidos de poro, y por lo tanto, de las etapas subsecuentemente precipitadas, C2 y C3, que representan un proceso de disolución-recristalización de la Ds. Comienza desde las paredes hacia el centro de las cámaras, y alcanza estadios incipientes o comprende la totalidad de la cámara. Esta interpretación está apoyada también por la existencia de multitud de inclusiones de anhidrita, e incluso cristales de mayor tamaño en la C2 y Ds, probablemente formados al mismo tiempo que la Ds y que constituyen relictos. El hecho de encontrar anhidrita coexistiendo con la dolomita «saddle» no es sorprendente, dado que las salmueras propicias para su formación presentan una alta salinidad (Spötl *et al.*, 1993). Comparados con los cementos que ocupan las cámaras de ejemplares de *Crassostrea* sp. de la Formación Suances, con un menor grado diagenético (Higuera-Ruiz y Elorza, 2006a), se observa que estos últimos presentan un menor contenido medio en Fe y Mn ( $3,24 \pm 4,00$  y  $0,96 \pm 0,69$  mmol/mol, respectivamente), dado que las condiciones de presión, temperatura y fugacidad de oxígeno del sistema no fueron suficientes para movilizar estos elementos en la misma medida que en la Fm Zufía. Respecto al contenido

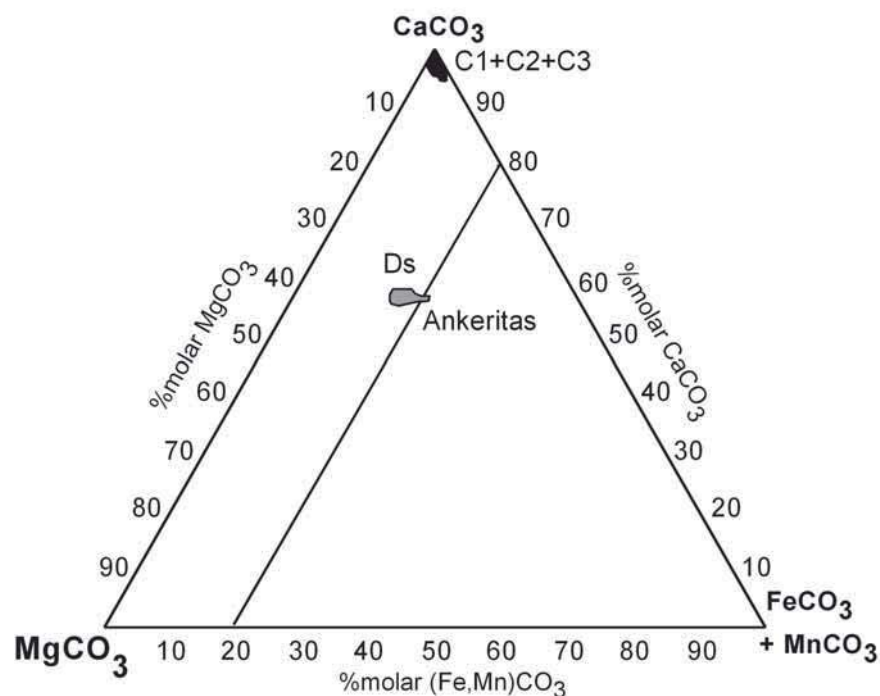


Fig. 4.- Diagrama triangular con la composición geoquímica de los carbonatos diagenéticos.

Fig. 4.- Triangular diagram with the geochemical composition of the diagenetic carbonates.

de Mg, se aprecian valores más bajos en la C2 ( $2,97 \pm 2,53$  mmol/mol), que en los cementos de menor grado diagenético ( $11,39 \pm 4,94$ ), incluso inferiores a los de la calcita RF ( $6,91 \pm 2,79$ ), como consecuencia de la llegada de aguas meteóricas empobrecidas en  $\text{Mg}^{2+}$ , con un bajo ratio Mg/Ca, propicio para el desarrollo de la dedolomitización. Los valores de Sr de la C2 son similares a los que presentan los cementos de ostras menos diagenetizadas e inferiores a los de la C1, Ds, C3. Los valores de Na muestran una mayor dispersión de datos en las zonas menos diagenetizadas, lo que impiden una correcta comparación. Los valores de Ba son ligeramente superiores en la Ds que en los cementos de carbonato cálcico, tanto de zonas menos diagenetizadas (Formación Suances), como de la Fm. Zufía. En su conjunto muestran una cierta correlación positiva con los valores de Mg/Ca, aunque todo ello debe ser tomado con cautela por la proximidad al límite de detección del Ba analizado por microsonda electrónica.

### Conclusiones

En las cámaras de las ostras *Crassostrea* sp. de la Formación Zufía, se registra una historia diagenética compleja. La cementación se produce sin ataque evidente a la microestructura Regular foliada (RF), y remarca una diagénesis de enterramiento, con formación de dolomita «saddle» que sugiere altas temperaturas. Esta es relevada por un proceso tardío de «uplift», donde la presencia de fluidos meteóricos subóxicos a oxidantes, con un menor contenido en Fe y Mn, da lugar a la desestabilización (presión-disolución) de la Ds y al desarrollo de una dedolomitización, que progresa desde las paredes de las cámaras hasta el centro, y que origina las etapas tardías de calcita C1, C2 y C3. Es destacable la baja alteración de la RF frente a la diagénesis intensa de enterramiento, que se postula como la microestructura propicia para la realización de futuros análisis paleoambientales.

### Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de R. Higuera-Ruiz y ha sido financiado por los proyectos de investigación GIU05/48 y BTE2003-00733. Agradecemos a los Drs. Lopez-Horgue e Iriarte la ayuda recibida durante este trabajo.

### Referencias

- Bruhn, F. (1995). *Kombinierte Spurenelement-Mikroanalysen und Kathodolumineszenz-Untersuchungen: Entwicklung einer Meßmethodik für die Bochumer Protonenmikrosnde (PIXE) und Fallstudien aus der Sedimentgeologie*. Tesis Doctoral, Univ. de Bochum, 172 p.
- Carter, J.G. (1990). *Skeletal Biomineralization, Patterns, Processes and Evolutionary Trends* (J.G. Carter, Ed.). Van Nostrand Reinhold, New York, 136-296.
- Henrich, R. y Zankl, H. (1986). En: *Reef Diagenesis* (J.H. Schroeder y B.H. Purser, Eds). Springer-Verlag, 245-268.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2005). *Geogaceta*, 38, 111-114.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2006a). *Geogaceta*, 39, 159-162.
- Higuera-Ruiz, R. y Elorza, J. (2006b). *Geogaceta*, 40 (en prensa).
- López-Horgue, M.A., Owen, H.G., Rodríguez-Lázaro, J., Orue-Etxebarria, X., Fernández-Mendiola, P.A. y García-Mondejar, J. (1999). *Cretaceous Research*, 20, 369-402.
- Malchus, N. (1998). En: *Bivalves: an eon of evolution* (P.A. Johnston y J.W. Haggart, Eds.). Calgary University Press, 393-401.
- Moore, C.H. (1989). En: *Developments in Sedimentology*, 46, Elsevier, 338p.
- Radke, B.M. y Mathis, R.L. (1980). *Journal of Sedimentary Petrology*, 50, 1149-1168.
- Reitner, J. (1986). En: *Reef Diagenesis* (J.H. Schroeder y B.H. Purser, Eds). Springer-Verlag, 186-209.
- Spötl, C., Matter, A. y Brévar, O. (1993). *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 909-928.